

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4269664号  
(P4269664)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int. Cl.		F 1			
<b>B 3 2 B</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	9/00	A
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	14/08	A

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-343300 (P2002-343300)	(73) 特許権者	000003193
(22) 出願日	平成14年11月27日(2002.11.27)		凸版印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2004-174879 (P2004-174879A)		東京都台東区台東1丁目5番1号
(43) 公開日	平成16年6月24日(2004.6.24)	(72) 発明者	鈴木 浩
審査請求日	平成17年9月16日(2005.9.16)		東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		審査官	山崎 利直

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子材料からなる基材の少なくとも一方の面に、アルミニウムを蒸着材料とし、酸素の導入を前記基材の蒸着装置への巻き出し導入側からのみにして蒸着装置内に基材導入直後の基材表面近傍の酸化度を大きくした反応蒸着により酸化アルミニウム蒸着膜を設け、前記反応蒸着により、前記蒸着装置内に基材導入直後の基材表面近傍の酸化度を大きくし、酸素導入の少ない基材排出側に向けて前記基材を送行移動することにより徐々に蒸着膜表面に向けて酸化度を小さくして前記酸化アルミニウム蒸着膜を設け、該酸化アルミニウム蒸着膜のアルミニウムと酸素の組成比率 A 1 / O が、前記基材側から蒸着膜の膜表面の方向に増大する組成傾斜構造を有するようにしたことを特徴とするコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法。

【請求項 2】

前記傾斜構造が、前記基材側から蒸着膜の膜表面の方向に、アルミニウムと酸素の組成比率 A 1 / O = 1 / 2 から 1 / 1 の範囲で連続的に増大変化していることを特徴とする請求項 1 記載のコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記酸化アルミニウム蒸着膜の厚さが、50 ~ 3000 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる透明性を有するコンバーティング適性を有するガスバリアフィルムに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、食品、医薬品、精密電子部品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品においては有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、さらに精密電子部品においては金属部分の腐食、絶縁不良等を防止するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要があり、これら気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

10

**【0003】**

そのため、従来から塩化ビニリデン樹脂をコートしたポリプロピレン（KOP）やポリエチレンテレフタレート（KPEET）或いはエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）など一般にガスバリア性が比較的高いと言われる高分子樹脂組成物をガスバリア材として包装材料に用いた包装フィルムや、アルミニウム（Al）などの金属からなる金属箔、適当な高分子樹脂組成物（単独では、高いガスバリア性を有していない樹脂であっても）に、Alなどの金属又は金属化合物を蒸着した金属蒸着フィルムを包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用されてきた。

20

**【0004】**

ところが、上述の高分子樹脂組成物のみを用いてなる包装フィルムは、Alなどの金属又は金属化合物を用いた箔や、蒸着層を形成した金属蒸着フィルムに比べると、ガスバリア性に劣るだけでなく、温度・湿度の影響を受けやすく、その変化によってはさらにガスバリア性が劣化することがある。一方、Alなどの金属又は金属化合物を用いた箔や蒸着層を形成した金属蒸着フィルムは、温度・湿度などの影響を受けることは少なく、ガスバリア性に優れるが、包装体の内容物を透視して確認することができないとする欠点を有していた。

**【0005】**

そこで、これらの欠点を克服した包装用材料として、最近では、蒸着などの形成手段により基材上にセラミック薄膜が形成された透明性を有する高分子材料からなる蒸着フィルムが市販されている。

30

**【0006】**

セラミック薄膜の材料としては、酸化アルミニウム（ $AlO_x$ ）、一酸化珪素（ $SiO$ ）などの珪素酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどが、安全性、原材料価格の点などから候補となり得る。しかしながら、珪素酸化物は、材料特有の色があるため、高透明にはなり得ず、また酸化マグネシウム、酸化カルシウムは原材料の昇華温度が高く、そのために蒸着工程における蒸発速度が低くなる。そのためバリア性を発現させるのに十分な200程度の薄膜を付着させようとする、製膜時間が長時間になり、高コストに繋がるため商業的採算が合わない。

40

**【0007】**

上記理由から、酸化アルミニウムの反応蒸着が、原材料の安さと透明性から、最も注目される材料である。

**【0008】**

しかしながら、従来のように酸化アルミニウムの膜組成を、厚さ方向に対し均一に蒸着した蒸着膜では、膜表面が塑性変形に弱いため、印刷、押し出しラミネートなどのコンバーティング（加工処理）を行うと、バリア性が急激に悪化してしまうという欠点があった。このため蒸着層上にポリビニルアルコールなどの保護コーティングを行うことが必要であり、生産コストの上昇に繋がっていた。

**【0009】**

50

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、蒸着膜のコンバーティング時のバリア劣化を防止し、安価なバリアフィルムを作製することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、本発明の請求項1に係る発明は、高分子材料からなる基材の少なくとも一方の面に、アルミニウムを蒸着材料とし、酸素の導入を前記基材の蒸着装置への巻き出し導入側からのみにして蒸着装置内に基材導入直後の基材表面近傍の酸化度を大きくした反応蒸着により酸化アルミニウム蒸着膜を設け、前記反応蒸着により、前記蒸着装置内に基材導入直後の基材表面近傍の酸化度を大きくし、酸素導入の少ない基材排出側に向けて前記基材を送行移動することにより徐々に蒸着膜表面に向けて酸化度を小さくして前記酸化アルミニウム蒸着膜を設け、該酸化アルミニウム蒸着膜のアルミニウムと酸素の組成比率  $A1/O$  が、前記基材側から蒸着膜の膜表面の方向に増大する組成傾斜構造を有するようにしたことを特徴とするコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法である。

10

## 【0011】

本発明の請求項2に係る発明は、上記請求項1に係るコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法において、前記傾斜構造が、前記基材側から蒸着膜の膜表面の方向に、アルミニウムと酸素の組成比率  $A1/O = 1/2$  から  $1/1$  の範囲で連続的に増大変化していることを特徴とするコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法である。

20

## 【0012】

本発明の請求項3に係る発明は、上記請求項1又は2に係るコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法において、前記酸化アルミニウム蒸着膜の厚さが、 $50 \sim 3000$  の範囲内であることを特徴とするコンバーティング適性を有するバリアフィルムの製造方法である。

## 【0013】

## 【作用】

本発明は、透明性を有する高分子材料からなる基材の少なくとも一方の面に、酸化アルミニウムを蒸着して蒸着膜を形成し、その蒸着膜の膜厚方向に対し、蒸着膜の膜組成に傾斜構造を持たせ、膜表面の塑性変形耐性を向上させたことを特徴とするものである。

30

## 【0014】

前記酸化アルミニウム蒸着膜の膜の傾斜構造は、基材側から蒸着膜の膜表面に向かって、アルミニウム：酸素の膜組成比を、 $A1 : O = 1 : 2$  から  $1 : 1$  の範囲で連続的に変化させ、総膜厚を  $50 \sim 3000$  の範囲内に設定したものである。

## 【0015】

本発明によれば、基材近傍の蒸着膜の組成は、酸素成分の多い酸化アルミニウム膜になる。この蒸着膜は、基材表面の官能基との親和性が高いため、基材と酸化アルミニウム膜の密着性が向上する。

## 【0016】

さらに、その蒸着膜の表面（基材面に対して遠い面）は、アルミニウム成分の多い酸化アルミニウム膜になる。金属成分の多い膜表面を形成することで、膜表面の塑性変形耐性が向上し、印刷や押し出しラミネートと言ったコンバーティング（加工処理）時のバリア劣化が防止されるものである。

40

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

本発明のコンバーティング適性を有するバリアフィルムの実施の形態を図面を用いて詳細に説明する。図1は、本発明の透明なガスバリアフィルムを説明する側断面図である。

## 【0018】

1は本発明のバリアフィルムであり、フィルム基材2の表面に、無機化合物である酸化ア

50

ルミニウム蒸着膜 3 が形成されている。この蒸着膜 3 は基材 2 の両面に形成してもよく、また多層に形成してもよい。

【0019】

基材 2 は透明性を有する高分子材料であり、とくに無色透明であればよく、通常、包装材料として用いられるものが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、二軸延伸ポリプロピレン (OPP)、二軸延伸ナイロン (ONY) など機械的強度、寸法安定性を有するものであり、これらをフィルム状に加工して用いられる。さらに平滑性が優れ、かつ添加剤の量が少ないフィルムが好ましい。また、この基材 2 の表面に、薄膜の密着性を良くするために、前処理としてコロナ処理、低温プラズマ処理、イオンボンパード処理を施しておいてもよく、さらに薬品処理、溶剤処理などを施してもよい。

10

【0020】

基材 2 の厚さは、特に制限を受けるものではないが、包装材料としての適性、他の層を積層する場合もあること、蒸着膜 3 を形成する場合の加工性を考慮すると、5 ~ 100 μm の範囲が好ましいと言える。

【0021】

また量産性を考慮すれば、連続的に蒸着手段により薄膜を形成できるように長尺状フィルムとすることが望ましい。

【0022】

酸化アルミニウム蒸着膜 3 の蒸着方法としては、アルミニウムを蒸発材料として、酸素、炭酸ガスと不活性ガスなどの混合ガスの存在下で薄膜形成を行う、いわゆる反応性蒸着の他に、反応性スパッタリング、反応性イオンプレーティングにより連続的に酸化物の薄膜層を形成する方法がある。

20

【0023】

上記の方式は、膜形成装置が簡単で容易に実施できるものであり、生産性の点から望ましい方法である。本発明における薄膜 3 を基材 2 上に形成する方法としては種々あり、ここに記載した形成方法に限定されるものではない。

【0024】

本発明における薄膜 3 の厚さは、50 ~ 3000 の範囲内であることが望ましく、その値は適宜選択される。これは、膜厚が 50 以下であると、基材 2 の全面が膜にならないことがあり、ガスバリア材としての機能を十分に果たすことができない場合があり、また膜厚を 3000 以上にした場合は、薄膜にフレキシビリティを保持させることができず、成膜後の折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により、薄膜に亀裂を生じるおそれがあるためである。

30

【0025】

蒸着膜に傾斜を持たせる方法としては、酸化アルミニウムの反応蒸着の際に酸素の導入の方法を変化させることにより成すことができる。蒸着装置への酸素の導入を、蒸着装置の長尺状基材 2 の巻き出し導入側からのみ導入することで、蒸着装置内に導入直後の基材 2 表面近傍の酸化度は大きくなり、そして基材 2 が蒸着装置内にて蒸着され、その基材 2 が、蒸着装置の酸素導入の少ない基材排出側に向けて送行移動することにより、徐々に蒸着膜 3 の表面に向けて酸化度が小さくなっていく傾斜構造を作成することができる。

40

【0026】

【実施例】

本発明のガスバリアフィルムを、以下に具体的な実施例を挙げて説明する。

<実施例 1>

フィルム基材 2 (厚 12 μm、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム) の片面に、電子線加熱方式を用いた反応蒸着により、蒸着膜の厚さ方向に徐々にアルミニウムと酸素の組成比率 Al/O が大きくなる傾斜組成をもつ酸化アルミニウム蒸着膜 3 を、膜厚約 200 に形成して、透明な本発明のガスバリアフィルム 1 (酸化アルミニウム蒸着フィルム) を得た。

【0027】

50

## &lt; 比較例 1 &gt;

基材 2 (厚 12  $\mu\text{m}$ 、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム) の片面に、上記実施例 1 と同様に反応蒸着により、蒸着膜の厚さ方向に、アルミニウムと酸素の組成比率 Al / O が均一な組成をもつ酸化アルミニウム蒸着膜 3 を、膜厚約 200 に形成して、透明な比較例 1 のガスバリアフィルム (酸化アルミニウム蒸着フィルム) を得た。

【 0 0 2 8 】

## &lt; 比較テスト &gt;

上記実施例 1 と比較例 1 により得られた各々ガスバリアフィルム (サンプル) の表面に、グラビアコーティングにより印刷し、更に該ガスバリアフィルムを、押し出しラミネートによりコンバーティング (ラミネート加工) して、ガスバリアフィルム / 厚 15  $\mu\text{m}$  サンドポリエチレン / 厚 25  $\mu\text{m}$  直鎖型低密度ポリエチレンのバリアフィルム積層体を作製した。

【 0 0 2 9 】

## &lt; 評価結果 &gt;

実施例 1 及び比較例 1 の各々ガスバリアフィルム (サンプル) の光線透過率、及びコンバーティングした各々バリアフィルム積層体の酸素透過率及び水蒸気透過率を測定し、フィルムの透明性及びガスバリア性を評価し、その結果を下記表 1 に示す。なお、表 1 の特性値の単位は、透明性 (光透過率 %)、酸素透過率 ( $\text{cm}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$ )、水蒸気透過率 ( $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ ) である。

【 0 0 3 0 】

以下に光線透過率及びガスバリア性を評価するための各測定方法について説明する。

- ・光線透過率・・・分光光度計 ( (株) 島津製作所製、UV - 3100 ) を用いて、波長 400 nm の光の透過率を測定。
- ・酸素透過率・・・酸素透過率測定機 (モダンコントロール社製、MOCON OXTRAN 10 / 50A) を用いて 30 - 70 % RH 雰囲気下で測定。
- ・水蒸気透過率 (初期)・・・水蒸気透過率測定機 (モダンコントロール社製、MOCON PERMATRAN W6) を用いて 40 - 90 % RH 雰囲気下で測定した。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

サンプル	光線透過度 %	酸素透過度 ( $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ )			水蒸気透過度 ( $\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ )		
		蒸着後	印刷後	ラミネート後	蒸着後	印刷後	ラミネート後
実施例 1	80.5	1.5	1.8	1.5	1.2	1.2	0.8
比較例 1	80.4	1.7	7.3	14.1	1.3	2.2	1.9

【 0 0 3 2 】

比較例 1 は、印刷、押し出しラミネートによるコンバーティング後のバリア性が劣化していることが分かる。これに対し、実施例 1 では、印刷、押し出しラミネート後のバリア性の劣化は殆ど見られない。

【 0 0 3 3 】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、透明でガスバリア性に優れ、しかもコンバーティング性に優れたセラミック蒸着フィルムである酸化アルミニウム蒸着フィルムを作成することが可能であり、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる、透明性を有し

、良好なコンバーティング適性を備えたガスバリアフィルムを提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のバリアフィルムの部分断面図。

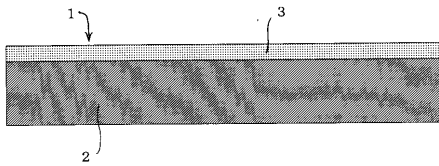
【符号の説明】

1 ... バリアフィルム

2 ... プラスチック材料からなる基材

3 ... 酸化アルミニウム蒸着膜

【図 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 2 9 1 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 3 8 4 3 2 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 2 6 0 1 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 4 0 1 8 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 3 8 4 3 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 1/00-43/00

C23C14/00-14/58