

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6743448号
(P6743448)

(45) 発行日 令和2年8月19日(2020.8.19)

(24) 登録日 令和2年8月3日(2020.8.3)

(51) Int.Cl.		F 1			
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B	27/30	1 0 2
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B	27/36	

請求項の数 5 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-63699 (P2016-63699)</p> <p>(22) 出願日 平成28年3月28日 (2016. 3. 28)</p> <p>(65) 公開番号 特開2017-177357 (P2017-177357A)</p> <p>(43) 公開日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)</p> <p>審査請求日 平成31年2月21日 (2019. 2. 21)</p>	<p>(73) 特許権者 000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号</p> <p>(72) 発明者 西川 健 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内</p> <p>(72) 発明者 吉原 俊昭 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内</p> <p>審査官 團野 克也</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘリウム又はアルゴンガスを内容物とともに充填した上で密閉した包装体であって、前記包装体を構成する包装材料は、プラスチック基材上に、ポリエステル樹脂を硬化した層と、少なくとも1～100nmの金属酸化物層と、20～1000nmのポリビニルアルコールを含む層を備えたバリアフィルムと、少なくともヒートシール性のあるフィルムと、が積層され、40～70%におけるヘリウム透過度が2000cc/m²・day・atm以下かつ30～70%における酸素透過度が3.0cc/m²・day・atm以下であるガスバリア積層体であることを特徴とする包装体。

【請求項 2】

前記ポリビニルアルコールを含む層のさらに上に、少なくとも1～100nmの第2の金属酸化物層を備えることを特徴とする請求項1に記載の包装体。

【請求項 3】

アルゴン透過度が3.0cc/m²・day・atm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の包装体。

【請求項 4】

前記バリアフィルムの40～70%におけるヘリウム透過度が2000cc/m²・day・atm以下かつ30～70%における酸素透過度が3.0cc/m²・day・atm以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の包装体。

【請求項 5】

10

20

ヒートシール性のあるフィルムが100以上の温度でヒートシール性を発現するフィルムである請求項1ないし4のいずれかに記載の包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガスバリアフィルム積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

食品、電子部品、その他の包装には機密性が高く、水分や酸素による内容物の劣化を防ぐために各種プラスチックフィルムや金属箔、紙などの材質を用いた包装用材料が開発されている。またシールできるフィルムでラミネートすることにより袋形状にできる包装材が得られる。内容物としては水分に弱いものや酸素に弱いもの等あるが、内容物の酸化等の劣化を防ぐために、袋の内部に反応性の低い気体であるヘリウムやアルゴンといった不活性ガスを入れ、そのガスが抜けにくくするというニーズがある。また最も軽い気体としてヘリウムを充填したバルーンが一般的に用いられており、ヘリウムを散逸させないためにヘリウムバリア性のあるフィルムが用いられる。例えば、特許文献1ではバルーン用フィルムとして、エチレン-ビニルアルコール共重合体をバリア層として用いたフィルムが開示されている。しかしながら、酸素バリア性については考慮されていない。

10

【0003】

水分（水蒸気）のバリア性としては、シールできるフィルムの物性により若干は補うことができるが、酸素のバリア性は補うことができず、従来はポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコールのようなものをフィルム形状にし、ラミネートする方法がとられているが、厚いフィルムにしないといけないのでコストに課題がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平2-43036号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

ヘリウムのような小さな単原子分子を透過せず、さらに酸素もバリアする包装材料を作るために、安価な方法で作製することができるガスバリア積層体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第一の様態は、ヘリウム又はアルゴンガスを内容物とともに充填した上で密閉した包装体であって、前記包装体を構成する包装材料は、プラスチック基材上に、ポリエステル樹脂を硬化した層と、少なくとも1~100nmの金属酸化物層と、20~1000nmのポリビニルアルコールを含む層を備えたバリアフィルムと、少なくともヒートシール性のあるフィルムと、が積層され、40%におけるヘリウム透過度が2000cc/m²・day・atm以下かつ30~70%における酸素透過度が3.0cc/m²・day・atm以下であるガスバリア積層体であることを特徴とする包装体である。

40

【0007】

本発明の二の様態は、前記ポリビニルアルコールを含む層のさらに上に、少なくとも1~100nmの第2の金属酸化物層を備えることを特徴とする請求項1に記載の包装体である。

【0008】

本発明の三の様態は、アルゴン透過度が3.0cc/m²・day・atm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の包装体である。

50

【0009】

本発明の四の様態は、前記バリアフィルムの40 0%におけるヘリウム透過度が $2000 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下かつ30 70%における酸素透過度が $3.0 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の包装体である。

【0010】

本発明の五の様態は、さらにヒートシール性のあるフィルムが100 以上の温度でヒートシール性を発現するフィルムであるとするものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明に係るガスバリア積層体は、小さい原子であるヘリウム、アルゴンといった希ガスを透過せず、かつ酸素バリア性も高い包装体が製造可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のガスバリア積層体の一様態を示す概略図である。

【図2】本発明のガスバリア積層体の二様態を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図1に示す本発明の一様態であるガスバリア積層体100は、プラスチック基材1の一方の面上に、金属酸化物層2、ポリビニルアルコールを含む層3、がこの順で積層されたバリアフィルム10に、接着層4を介してヒートシール性のあるフィルム5が積層されている。プラスチック基材金属酸化物層の間にコート層を設けても良い。接着層4は直接ヒートシール性のあるフィルム5とバリアフィルムを直接貼付する場合は不要である。ヒートシール性のあるフィルムは、プラスチック基材の他方の面に積層しても良い。

【0014】

本発明に用いるプラスチック基材1としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリオキシメチレンなどのポリエーテル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6などのポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトンなどが使用できる。これらの樹脂は単独重合体であっても共重合体であっても、あるいは1種以上の樹脂を熔融混合してフィルム状に成形したものが用いることができる。基材フィルムは、必要に応じて、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、目的に応じて、任意に添加することができる。

【0015】

本発明においては、上記の樹脂のフィルム又はシートの中でも、特に、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、又は、ポリアミド系樹脂のフィルム又はシートを使用することが好ましい。延伸可能なフィルムについては、二軸延伸でも一軸延伸でもよいが、熱安定性を持たせるためには二軸延伸がより好ましい。基材の厚さは、特に限定されないが、用途に応じて、 $6 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 程度のものを使用することができる。

【0016】

またこの基材には、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理などの各種前処理、易接着層などのコート層を設けても構わない。また別途、基材の凹凸を低減するためにコーティング層を施しても差し支えない。

【0017】

このようなコーティング剤としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が

10

20

30

40

50

挙げられる。これらのコーティング剤の中でも、耐熱性及び層間接着強度の観点から、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0018】

また、コーティング剤を前記プラスチック基材上に塗工する方法としては、公知の塗工方法が特に制限なく使用可能であり、浸漬法（ディッピング法）；スプレー、コーター、印刷機、刷毛等を用いる方法が挙げられる。また、これらの方法に用いられるコーター及び印刷機の種類並びにそれらの塗工方式としては、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフセットグラビア方式等のグラビアコーター、リバースロールコーター、マイクログラビアコーター、チャンパードクター併用コーター、エアナイフコーター、ディップコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター等を挙げることができる。

10

【0019】

さらに、このようなコーティング剤の塗布量としては、コーティング剤を塗工して乾燥した後の 1 m^2 あたりの質量が $0.01 \sim 10\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 5\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。コーティング剤を塗工して乾燥した後の 1 m^2 あたりの質量が前記下限未満では、成膜が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると乾燥が不十分で溶剤が残留しやすくなる傾向にある。

【0020】

100 以上の温度でヒートシール性のあるフィルム5の素材は、熱によって溶融し相互に融着し得るものであればよく、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、又はこれらの樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂等の樹脂の一種ないしそれ以上からなる樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。

20

【0021】

ヒートセール性のあるフィルム5の厚みは、 $20\text{ }\mu\text{m} \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の厚みが望ましい。薄すぎるとコシがなくなり、取り扱いが難しくなり、厚すぎるとコストアップにつながり望ましくない。

30

【0022】

ヒートシール性のあるフィルム5は溶融押出によって接着性樹脂層を介して貼り合わせても、ドライラミネートやウェットラミネート、無溶剤ラミネートといった加工方法で、接着剤を介して貼り合わせても良い。溶融押出による接着性樹脂はポリプロピレンやポリエチレンもしくはその変性樹脂が挙げられ、厚みは $5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度が望ましい。接着剤で貼り合わせる場合は、アクリル、ウレタン、ゴム系の接着剤で汎用のコーティング方法で塗布・乾燥し硬化させる。場合によってはUV・EBを照射し硬化させてもよい。接着剤の厚みは $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度が望ましい。

40

【0023】

本発明で用いられる13族または14族の元素が含有する層は、多層であっても差し支えないが、少なくとも1層は真空成膜で形成することが必要である。真空成膜では、物理気相成長法あるいは化学気相成長法を用いることができる。物理気相成長法としては、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、イオンプレーティング法等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。化学気相成長法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

ここでは、特に、抵抗加熱式真空蒸着法、EB（Electron Beam）加熱式真空蒸着法、誘導加熱式真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、デュアルマグネトロンスパッタリング法、プラズマ化学気相堆積法（PECVD法）等が好ま

50

しく用いられる。

【0025】

上記のスパッタリング法以降の項目ではプラズマを用いているが、DC (Direct Current) 方式、RF (Radio Frequency) 方式、MF (Middle Frequency) 方式、DCパルス方式、RFパルス方式、DC+RF重畳方式等のプラズマの生成法を挙げることができる。

【0026】

スパッタリング法の場合、陰極であるターゲットに負の電位勾配が生じ、Ar⁺イオンが電位エネルギーを受け、ターゲットに衝突する。ここで、プラズマが発生しても負の自己バイアス電位が生じないとスパッタリングを行うことができない。したがって、MW (Micro Wave) プラズマは自己バイアスが生じないため、スパッタリングには適していない。しかし、PECVD法では、プラズマ中の気相反応を利用して化学反応、堆積とプロセスが進むため、自己バイアスが無くても膜の生成が可能であるため、MWプラズマを利用することができる。

【0027】

本発明で用いられる金属酸化物層2は、珪素、アルミニウム、錫、インジウム等の酸化物が挙げられるが、中でも酸化珪素 (SiO_x, x = 1.0 ~ 2.0) もしくは酸化アルミニウム (AlO_x, x = 1.45 ~ 2.0) もしくはその混合層を用いることが望ましく、窒素や炭素等他の原子を含有しても差し支えない。中でも本発明者は、ヘリウムのパリア性に関して酸化アルミニウム膜が好適であることを見出した。

【0028】

本発明における金属酸化物層2は、5nm以上100nm以下であることが好ましく、10nm以上50nm以下であることがより好ましい。膜厚が5nm未満であると、十分な水蒸気バリア性能を得ることができない。また、硬化膜厚が100nmより大きいと、硬化収縮の増加によりクラックが発生し、水蒸気バリア性が低下する。さらに、材料使用量の増加、膜形成時間の長時間化等に起因してコストが増加し、経済的観点から好ましくない。

【0029】

ポリビニルアルコールを含む層3には各種重合度、鹸化度のものを使用できるが、鹸化度が85%以上のものがバリア性を得るために望ましい。一般的には水で溶解させたものをコーティング材料として使用することが多いが、本発明においてはコーティング材として、アルコールを添加した状態で塗ることが望ましい。アルコールとは一般的にはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、ノルマルブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールといったC1~C4の炭素数のものが乾燥を目的としては好ましいが、硬化促進の目的においてはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールといったものである。

【0030】

ポリビニルアルコールを含む層3には、硬化性、密着性、耐熱性を目的として他の化合物を加えても良く、特に水溶性であるのが望ましい。例えばメチルセルロースやポリアクリル酸系化合物、ポリウレタン系化合物、粘土鉱物、ピロリドン系化合物、金属前駆体を使用した金属酸化物などである。

【0031】

金属前駆体を使用した金属酸化物はSiとしては主としてシラノール基の反応として膜を形成することが望ましく、一般的にはR1 (Si-OR2) としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のシランを原材料として挙げることができる。金属原子がTiであ

10

20

30

40

50

るR1 (Ti-OR2)、具体的にはテトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラブトキシチタニウムが挙げられる。窒素を含むポリシラザンを使用してもよい。また、金属原子がAlであるR1 (Al-OR2)、具体的には、テトラメトキシアルミニウム、テトラエトキシアルミニウム、テトライソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシアルミニウムや、金属原子がZrであるR1 (Zr-OR2)としては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等も挙げることができる。

【0032】

ポリビニルアルコールを含む層は、20nm~1000nmであることが好ましく、より好ましくは50nm~500nmがより好ましく、100nm~400nmが特に好ましい。厚みが薄すぎると酸素バリア性の発現につながらず、厚すぎると収縮応力が大きすぎて金属酸化物層にクラックを発生させてバリア性を悪化させてしまう。

10

【0033】

上記金属酸化物層2及びポリビニルアルコールを含む層3は、複数積層しても良い。特に、図2に示すように、バリアフィルム20の金属酸化物層2と、ポリビニルアルコールを含む層3を交互に積層することにより、著しく酸素バリア性及びヘリウム、アルゴンに対するバリア性を向上させることができる。

【0034】

上記構成のバリアフィルム10, 20において、40~90% (測定条件が温度40℃、湿度0%)におけるヘリウム透過度が $2000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下あり、かつ30~70%における酸素透過度が $3.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるバリアフィルムとすることができ、このようなバリアフィルムと、ヒートシール性のあるフィルムを貼り合せたガスバリア積層体とすることで、酸素を侵入させず、またヘリウムを発散させることを抑制したガスバリア積層体とすることができる。

20

【0035】

上記構成のバリアフィルムにおいて、40~90% (測定条件が温度40℃、湿度0%)におけるアルゴン透過度が $3.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下あり、かつ30~70%における酸素透過度が $3.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるバリアフィルムとすることができ、このようなバリアフィルムと、ヒートシール性のあるフィルムを貼り合せたガスバリア積層体とすることで、酸素を侵入させず、アルゴンを発散させることを抑制したガスバリア積層体とすることができる。

30

【0036】

さらに40~90%におけるヘリウム透過度が $2000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下あり、かつ40~90%におけるアルゴン透過度が $3.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下とすることで、ヘリウム、アルゴンの両方のバリア性を備えたガスバリア積層体とすることができる。

【0037】

以上のように、本発明の酸素バリア性と、不活性ガスバリア性を兼ね備えたガスバリア積層体とであるので、例えば包装材料として好適に用いることができる。具体的には、ヘリウム又はアルゴンガスを内容物とともに充填した上で密閉することで、長期間に渡り内容物の品質の保持が可能である。

40

【実施例】

【0038】

以下に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0039】

[実施例1]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、酸素を導入しながらアルミを蒸発させ、厚み10nmのAlO_x蒸着膜を形成した。その上にポリビニルアルコールを水/イソプロピルアルコ

50

ールを混合させた塗布液を塗り、120 で乾燥硬化させ、硬化膜として150 nm形成した。さらにそのバリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して60 μmのLDPEフィルムと貼り合せた。

そのフィルムの酸素透過度は $0.9 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $100 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0040】

[参考例]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、酸素を導入しながらアルミを蒸発させ、厚み10 nmのAlO_x蒸着膜を形成した。その上にテトラエトキシシランの加水分解物とポリビニルアルコールを混合させた塗布液を塗り、120 で乾燥硬化させ、厚み0.3 μmの有機無機ハイブリッド膜を形成した。そのフィルムの酸素透過度は $0.8 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $300 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0041】

[実施例2]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、酸素を導入しながらアルミを蒸発させ、厚み10 nmのAlO_x蒸着膜を形成した。その上にテトラエトキシシランの加水分解物とポリビニルアルコールを混合させた塗布液を塗り、120 で乾燥硬化させ、厚み0.3 μmの有機無機ハイブリッド膜を形成した。さらにそのバリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して接着剤にて60 μmのLDPEフィルムと貼り合せた。そのフィルムの酸素透過度は $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $200 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0042】

[実施例3]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 の固形分膜厚となるように硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、SiO蒸発源を用い、厚み30 nmのSiO_x蒸着膜を形成した。その上にテトラエトキシシランの加水分解物とポリビニルアルコールを混合させた塗布液を塗り、120 で乾燥硬化させ、有機無機ハイブリッド膜を形成した。さらにそのバリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して60 μmのLDPEフィルムと貼り合せた。そのフィルムの酸素透過度は $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $1500 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0043】

[実施例4]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 の固形分膜厚となるように硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、酸素を導入しながらアルミを蒸発させ、厚み10 nmのAlO_x蒸着膜を形成した。その上にテトラエトキシシランの加水分解物とポリビニルアルコールを混合させた塗布液を塗り、120 で乾燥硬化させ、厚み0.3 μmの有機無機ハイブリッド膜を形成した。さらにそのハイブリッド膜上に厚み10 nmのAlO_x蒸着膜を形成させた。バリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して60 μmのLDPEフィルムと貼り合せた。そのフィルムの酸素透過度は $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $50 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、アルゴン透過度は $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0044】

[比較例1]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、酸素を導入しながらアルミを蒸発させ、厚み10 nmのAlO_x蒸着膜を形成した。

さらにそのバリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して60 μmのLDPEフィルムと貼り合せた。そのフィルムの酸素透過度は $3.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウ

10

20

30

40

50

△透過度は $500\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0045】

[比較例2]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリビニルアルコールを水/イソプロピルアルコールを混合させた塗布液を塗り、 120°C で乾燥硬化させ、硬化膜として 150 nm 形成した。さらにそのバリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して接着剤にて $60\text{ }\mu\text{m}$ のLDPEフィルムと貼り合せた。そのフィルムの酸素透過度は $22\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $5000\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0046】

[比較例3]

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートに、ポリエステル樹脂を 0.1 g/m^2 硬化させ、電子ビーム式真空蒸着法により、酸素を導入しながらアルミを蒸発させ、厚み 10 nm の AlOx 蒸着膜を形成した。その上にテトラエトキシシランの加水分解物とポリビニルアルコールを混合させた塗布液を塗り、 120°C で乾燥硬化させ、厚み $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の有機無機ハイブリッド膜を形成した。さらにそのバリアフィルムの硬化膜形成面に接着剤を介して $60\text{ }\mu\text{m}$ のLDPEフィルムと貼り合せた。そのフィルムの酸素透過度は $1.0\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、ヘリウム透過度は $3000\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、アルゴン透過度は $3000\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ だった。

【0047】

ガスバリア性の評価：[酸素透過度の測定方法]

酸素透過度測定装置(Modern Control社製 OXTRAN 2/20)を用いて、温度 30°C 、相対湿度 70% の条件で測定した。測定方法は、JIS K-7126、B法(等圧法)に準拠し、測定値した。

ヘリウム透過度、アルゴン透過度については温度 40°C 、相対湿度 0% におけるJIS K-7126 A法に準じ差圧法にてヤナコ製GTR-30XTで測定した。

【0048】

【表1】

	酸素透過度 ($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	ヘリウム透過度 ($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	アルゴン透過度 ($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)
実施例1	0.9	100	1.0
参考例	0.8	300	0.8
実施例2	0.5	200	0.5
実施例3	0.5	1500	0.5
実施例4	0.2	50	0.2
比較例1	3.5	500	4.0
比較例2	22	5000	28
比較例3	1.0	3000	1.1

【0049】

表1に示すとおり、実施例1~4では酸素透過度とヘリウム透過度、アルゴン透過度が低く、バリア性が良好であるが、比較例1~3ではいずれか又は全てのガス透過度が高く、バリア性が低い。特に、請求項1, 2, 4の結果に示されているように、 AlOx 蒸着膜でのヘリウム透過度は低くヘリウムバリア性が良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明のガスバリア積層体は、金属酸化物層とポリビニルアルコールの組み合わせによ

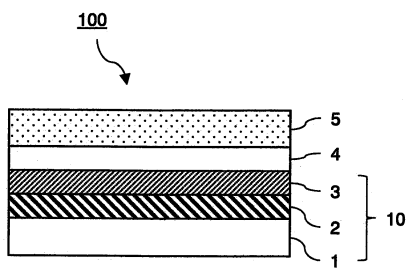
り、ヘリウムバリア又はアルゴンバリアと酸素バリアを両立した適包装部材として利用可能である。

【符号の説明】

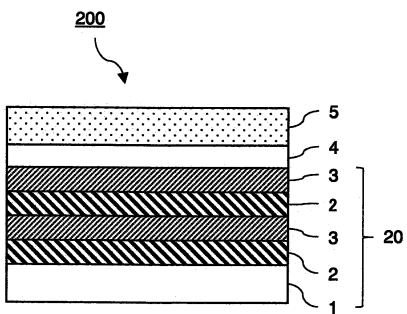
【0051】

- 1 プラスチック基材
- 2 金属氧化物層（ガスバリア層）
- 3 ポリビニルアルコールを含有する層
- 4 接着層
- 5 ヒートシール性フィルム
- 10, 20 バリアフィルム
- 100, 200 ガスバリア積層体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-132061(JP,A)
特開平10-100301(JP,A)
国際公開第2004/048081(WO,A1)
特開2007-216504(JP,A)
特開2010-201618(JP,A)
特開2013-208915(JP,A)
特開平11-043175(JP,A)
特開2008-132625(JP,A)
特開2010-201628(JP,A)
特開2008-143170(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC B32B1/00-43/00
C23C14/00-14/58