

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4435397号
(P4435397)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

F I

B 3 2 B 9/00

A

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-315126 (P2000-315126)
 (22) 出願日 平成12年10月16日(2000.10.16)
 (65) 公開番号 特開2002-120316 (P2002-120316A)
 (43) 公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)
 審査請求日 平成18年9月4日(2006.9.4)

(73) 特許権者 000235783
 尾池工業株式会社
 京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木
 賊山町181番地
 (72) 発明者 富田 弥寿夫
 京都市伏見区竹田向代町125番地 株式
 会社尾池開発研究所内
 (72) 発明者 粉井 邦章
 京都市伏見区竹田向代町125番地 株式
 会社尾池開発研究所内
 審査官 河原 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明バリヤー性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィルム(A)の少なくとも片面に、
 少なくともSiとMgとZrとからなる酸化物薄膜(B)を設けた、透明バリヤー性フィルムであって、
 前記酸化物薄膜(B)を構成するSiとMgとZrとの金属重量比が80:5~50:15~30であり、
 前記フィルム(A)と前記酸化物薄膜(B)との「界面湿強度」が0.35(N/cm)以上であること、
 を特徴とする、透明バリヤー性フィルム。

10

【請求項2】

請求項1に記載の透明バリヤー性フィルムであって、
 前記フィルム(A)及び/又は前記酸化物薄膜(B)の面上、又は前記フィルム(A)と前記酸化物薄膜(B)との間に、他の樹脂層を設けてなること、
 を特徴とする、透明バリヤー性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性、酸素や水蒸気等のバリヤー性に優れさらに、食品、医薬品、調味料、香辛料、香料、洗剤などの耐透気性、耐透湿性等を必要とする物品の包装材または画像表

20

示材等の防湿材に使用するのに適している、中でも湿潤物の包装に適した透明バリアー性フィルムに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来バリアー性フィルム（バリアー性積層体）としては、ポリマーフィルムの少なくとも片面に、▲ 1 ▼物理的蒸着法（PVD法）や化学的蒸着法（CVD法）で酸化珪素蒸着膜や酸化アルミニウム蒸着膜を設けたもの、▲ 2 ▼アルミニウム等の金属を蒸着形成したもの、▲ 3 ▼他の耐透気性、耐透湿性等に比較的優れたポリマーをコーティングしたもの等が知られている。

【 0 0 0 3 】

かかる従来のバリアー性積層体は、次の様な課題を有していた。

▲ 1 ▼酸化珪素や酸化アルミニウムを蒸着した透明バリアー性積層体は、その優れた透明性と耐透気性、耐透湿性において近年多用されてきているが、繰り返し屈曲に対して耐久性に乏しくバリアー性が低下する点等の課題があった。

ポリマーフィルムの中でも、ポリエステル系フィルムが多用されているが上記課題を有している。比較的屈曲性に耐久性のあるポリアミド系フィルムも酸化珪素や酸化アルミニウムを蒸着した透明バリアー性積層体のベースフィルムとして使用されているが、酸化珪素や酸化アルミニウム等の透明無機酸化物薄膜とポリアミド系フィルムとの界面接着性においてその密着強度がポリエステル系フィルム等に比較して著しく小さく、とくに水分のある状態での当該密着強度が小さいという課題を有していた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の透明バリアー性積層体の有する課題を解決し、透明で、バリアー性に優れ、とくに「界面湿強度」を向上せしめた透明バリアー性フィルムを提供するためのものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、フィルム（A）の少なくとも片面に、少なくともSiとMgとZrとからなる酸化物薄膜（B）を設けた、透明バリアー性フィルムであって、前記酸化物薄膜（B）を構成するSiとMgとZrとの金属重量比が80：5～50：15～30であり、前記フィルム（A）と前記酸化物薄膜（B）との「界面湿強度」が0.35（N/cm）以上であること、を特徴とする透明バリアー性フィルムであり、また前記フィルム（A）及び/又は前記酸化物薄膜（B）の面上、又は前記フィルム（A）と前記酸化物薄膜（B）との間に、他の樹脂層を設けてなること、を特徴とする、透明バリアー性フィルムであります。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施態様】

本発明の透明バリアー性フィルムにおいて、フィルム（A）とは透明であって蒸着やスパッタリング等に耐えられるものであれば特に限定されないものであり、例えばナイロン6、ナイロン66、等のホモポリマーまたはこれらの混合物、さらにはこれらのホモポリマーにこれらの基本的性能を著しく変化させない範囲での共重縮合成分を添加含有せしめての共重縮合をしたコポリマー等よりなるポリアミドフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、共重合ポリエステル等のポリエステルフィルム、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、セロファン、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、アクリル系フィルム、脂肪族ポリエステルやポリ乳酸やキトサン等の生分解性フィルムが挙げられる。前記フィルムには本発明の目的を損なわない限り、着色剤、紫外線吸収剤、滑剤、酸化防止剤等が添加含有されたものでもよい。これらの、フィルムの厚さにおいても、特に限定されるものではないが、4 μmから200 μm程度が好ましく、更に好ましくは12 μmから40 μmのものが適用される。

10

20

30

40

50

【0007】

本発明におけるフィルム(A)としては、本発明の骨子である、フィルム(A)の少なくとも片面に、少なくともSiとMgとその他にZr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属からなる酸化物からなる薄膜(B)を設けた透明バリヤー性フィルムであって、「界面湿強度」が0.35(N/cm)以上であることが達成できれば、特に限定されるものではないが、好ましくは縦横方向の少なくとも一方が延伸倍率3倍以上のものであり、また伸度(縦方向と横方向のいずれか一方において)が110%以下であるものであり、特に沸騰水収縮率が縦横方向いずれの方向においても0.5%以下のものである。沸騰水収縮率が0.5%を超える場合には「界面湿強度」が0.35(N/cm)以上を達成することが困難となる。さらに、縦横方向の少なくとも一方が延伸倍率3倍に満たない場合、また伸度が両方向で110%を超える場合には、酸素透過率や水蒸気透過率が改善できない場合が多くなり、「界面湿強度」が0.35(N/cm)以上を達成することが困難となる。

10

【0008】

これらのフィルム(A)の薄膜(B)の形成面をプラズマ処理、コロナ処理、イオンボンバード処理等の前処理を施すことや、フィルム(A)の薄膜形成面に、インラインおよびまたはオフラインで「界面湿強度」を向上させるために薬剤や樹脂をコーティングして所謂アンダーコートを施すことや、フィルム(A)の薄膜形成面に、該薄膜(B)を形成する前に他の金属や金属化合物を0.01~5nm程度の極薄い膜を形成させること等の処理を予め施すことが好ましく、かかる処理を施すことによって本発明の「界面湿強度」が0.35(N/cm)以上であることが達成される場合が多い。

20

本発明における「界面湿強度」が0.35(N/cm)以上である透明バリヤー性フィルムは、より好ましくは「界面湿強度」が0.50(N/cm)以上、さらに好ましくは「界面湿強度」が0.65(N/cm)以上のものである。

【0009】

本発明において、フィルム(A)の少なくとも片面に形成されるSiとMgとその他にZr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属からなる薄膜(B)としては、厚さが10~300nmであって酸素や水蒸気(湿分)の透過性を抑制し、しかも透明な膜を形成するものであり、特にSi:Mg:(Zr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属)の金属重量比が80:5~50:0.1~30であるが好ましく、例えばSiとSiO₂とMgOとを使用しての金属重量比がSi:Mgで80:5~50である酸化物とZrの酸化物とからなりZrの含量が薄膜(B)中でSi:Mg:Zr(金属重量比)で80:5~50:0.1~30であるもの、金属重量比がSi:Mgで80:5~50である酸化物とのSn酸化物とからなりSnの含量が薄膜(B)中でSi:Mg:Snで80:5~50:1~30であるもの、金属重量比がSi:Mgで80:5~50である酸化物とTiの酸化物とからなりTiの含量が薄膜(B)中でSi:Mg:Zrで80:5~50:0.1~30であるもの、金属重量比がSi:Mgで80:5~50である酸化物とZrとSnとの酸化物とからなりZrとSnとの合計含量が薄膜(B)中でSi:Mg:(Zr+Sn)で80:5~50:0.1~30であるもの等が例示できる。

30

【0010】

SiとMgとその他にZr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属からなる酸化物薄膜(B)であって、Si:Mg:(Zr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属)の金属重量比が80:5~50:0.1~30であるの薄膜(B)の該薄膜中におけるZr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属の金属重量比のより好ましい範囲はSi:Mg:(Zr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属)の金属重量比で80:10~30:0.5~20であり、さらに好ましくは80:10~30:1~15である。これらのZr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属の酸化物はZrO₂, SnO₂, TiO₂が好ましく、各金属に対する酸素比が2以下1.5以上のものも好ましい態様である。

40

該薄膜(B)でSi:Mg:(Zr, Sn, Tiから選ばれた一種以上の金属)の金属重量比が80:5~50:0.1~30である薄膜(B)の該薄膜中におけるZr, Sn,

50

Ti から選ばれた一種以上の金属の金属重量比が 1 に満たないときは該酸化物を含有せしめた「界面湿強度」等の効果が極めて少なく、また 30 を超えるとバリアー性能の低下がみられ、薄膜の黄色味が増大しすぎ透明バリアー性フィルムとして好ましくないものとなる。

また Si : Mg : (Zr , Sn , Ti から選ばれた一種以上の金属) の金属重量比が 80 : 5 ~ 50 : 0 . 1 ~ 30 であるの薄膜 (B) の該薄膜中における、Si : Mg 比において 80 : 5 ~ 50 が好ましく Mg の比が 5 に満たないときはバリアー性の向上、透明度の向上において効果が少なく、50 を超える場合は薄膜 (B) の耐水性が悪化する。薄膜 (B) の厚さは、前記したように 10 ~ 300 nm が好ましく使用できる、薄膜 (B) の厚さが 10 nm より薄い場合には、バリアー性が不足するので好ましくない、一方 300 nm より厚い場合には、クラックが発生しやすいので好ましくない上、経済性においても得策でなく、好ましくない。

【 0 0 1 1 】

本発明における薄膜 (B) の形成は、耐酸素透過性 (酸素透過率を抑制)、耐水蒸気透過性 (透湿度の抑制) を得るためのものであり、かつバリアー性を一段と向上し、透明度も向上せんとするものであり、かつ「界面湿強度」が 0 . 35 (N / cm) 以上のバリアー性フィルムを得んとするものであり、本発明の透明バリアー性フィルムの酸素透過率は $50 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下、好ましくは $30 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下であり、透湿度は $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下、好ましくは $3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下のものである。

これらの薄膜 (B) のフィルム (A) 上への形成は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ蒸着法などの従来公知の物理的蒸着法 (PVD 法) や、あるいは珪素化合物等の金属の 1 種又は 2 種以上の化合物の混合物を酸素ガスの雰囲気中で、あるいはこれらのガスとアルゴン、窒素等の不活性ガスとの混合雰囲気中で反応性真空蒸着法、反応性スパッタリング法、反応性イオンプレーティング法、反応性プラズマ蒸着法などの従来公知の化学的蒸着法 (CVD 法) によって形成する方法が採用することができる。

これらの形成法は、前記フィルム (A) の片面に直接形成するか、あるいは下塗り層を介して形成するか、該フィルムをプラズマ処理して後形成するか、フィルムに先ずクロムなどの金属を数 nm 程度の厚さで核付け層形成し、その後で薄膜 (B) を形成すること等も適応される。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、薄膜 (B) のフィルム (A) への形成後、薄膜 (B) 及びまたはフィルム (A) の上に、他のフィルムや樹脂を設けることで、包装材料としてより実用的なものとなることができる。これらのフィルムや樹脂は、特に限定されず、その目的によって適宜選択使用される。

例えば、薄膜 (B) の保護、さらなるガスバリアー性の付与、シール材、印刷層、等の目的で使用される。例えば、薄膜 (B) の保護とガスバリアー性付与のために、薄膜 (B) の上にエチレン - ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 樹脂層等を積層するものである。

【 0 0 1 3 】

このエチレン - ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 樹脂層の厚さは $0 . 1 \sim 5 \text{ g} / \text{m}^2$ が好ましく、より好ましいのは $0 . 2 \sim 1 . 5 \text{ g} / \text{m}^2$ であり、 $0 . 1 \text{ g} / \text{m}^2$ に満たないときは、該樹脂を薄膜 (B) と併用積層した効果がでず、逆に $5 \text{ g} / \text{m}^2$ を超えるときには、経済性は勿論のこと、薄膜 (B) との密着性が低下し、包装材料としての実際的使用、例えばシール層等との積層時やシール時において薄膜 (B) と剥離が生じるなどの問題をはらむものとなる。

本発明において好ましい形態として、前記エチレン - ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 樹脂層に、静電気誘導防止剤を添加含有せしめる形態が挙げられる。本発明における該静電気誘導防止剤は、アクリル樹脂系 (例、コニシ ; ボンディブ PA100) などの

10

20

30

40

50

静電気誘導防止剤であり、透明ハイバリアー性ポリアミドフィルムにシール層や他の層が積層される場合が多く、その場合でも、当該静電気誘導防止剤の樹脂層への添加含有は、透明ハイバリアー性ポリアミドフィルム積層体の最表層において十分な帯電防止性を保持できるものであり、樹脂層（Ｃ）における当該静電気誘導防止剤の好適な添加含有量は５～５０重量％である。

【００１４】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、本発明における

10

＊＊「界面湿強度」の測定は、得られたフィルム（Ａ）に薄膜（Ｂ）が設けられたものの薄膜（Ｂ）上に、（薄膜（Ｂ）が設けられていないフィルム（Ａ）に直接、４０μｍ厚さのＬＬＤＰＥフィルムをドライラミしたときの該「界面湿強度」が少なくとも１．３０（Ｎ／ｃｍ）以上である）接着剤を使用して４０μｍ厚さのＬＬＤＰＥフィルムをドライラミし、これを１００ｍｍ×１００ｍｍの正方形に裁断し、常圧沸騰純水に０．５時間浸漬し、純水中から取り出して、ろ紙で表面水を除去して後、２０、６５％ＲＨで３時間放置した後に、１５ｍｍ幅１００ｍｍ長さに細断して、フィルム（Ａ）と薄膜（Ｂ）との界面（アンダーコート層等の有無に関係なく）に純水を含ませながら、Ｔ型剥離して「界面湿強度」を測定する方法である。

【００１５】

20

＊実施例１

厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムをフィルム（Ａ）として使用し、該フィルム面に、直接、蒸着により薄膜（Ｂ）としてＳｉ：Ｍｇ：Ｚｒの金属重量比が８０：１９：４である酸化物薄膜を厚さ５０ｎｍで形成し透明バリアー性フィルムを得た。得られた透明バリアー性フィルムの酸素透過率は、４ｍｌ／（ｍ^２・ｄ・ＭＰａ）であり、透湿度は０．５ｇ／（ｍ^２・ｄ）であった。さらに、「界面湿強度」は１．３０（Ｎ／ｃｍ）以上であった。

【００１６】

＊実施例２

厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムをフィルム（Ａ）として使用し、該フィルム面に、直接、蒸着により薄膜（Ｂ）としてＳｉ：Ｍｇ：Ｚｒの金属重量比が８０：４５：５である酸化物薄膜を厚さ５０ｎｍで形成し透明バリアー性フィルムを得た。得られた透明バリアー性フィルムの酸素透過率は、３ｍｌ／（ｍ^２・ｄ・ＭＰａ）であり、透湿度は０．３ｇ／（ｍ^２・ｄ）であった。さらに、「界面湿強度」は１．３０（Ｎ／ｃｍ）以上であった。

30

【００１７】

＊実施例３

厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムをフィルム（Ａ）として使用し、該フィルム面に、直接、蒸着により薄膜（Ｂ）としてＳｉ：Ｍｇ：Ｚｒの金属重量比が８０：８：４である酸化物薄膜を厚さ５０ｎｍで形成し透明バリアー性フィルムを得た。得られた透明バリアー性フィルムの酸素透過率は、７ｍｌ／（ｍ^２・ｄ・ＭＰａ）であり、透湿度は０．７ｇ／（ｍ^２・ｄ）であった。さらに、「界面湿強度」は１．３０（Ｎ／ｃｍ）以上であった。

40

【００１８】

＊実施例４

厚さ１２μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムをフィルム（Ａ）として使用し、該フィルム面に、アンダーコート層として（ポリエステル化合物とポリイソシアネート化合物とからの）ポリエステル系樹脂層を塗布乾燥によって乾燥厚さ０．５μｍで形成し、その後該アンダーコート層上に、該フィルム面に、蒸着により薄膜（Ｂ）としてＳｉ：Ｍｇ：Ｚｒの金属重量比が８０：１９：１５である酸化物薄膜を厚さ５０ｎｍで形成し透明バ

50

リヤー性フィルムを得た。

得られた透明バリヤー性フィルムの酸素透過率は、 $3 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ であり、透湿度は $0.3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であった。

さらに、「界面湿強度」は $2.0 (\text{N} / \text{cm})$ 以上であった。

【0019】

* 比較例 1

厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムをフィルム (A) として使用し、該フィルム面に、直接、蒸着により薄膜 (B) として Si : Mg の金属重量比が 80 : 19 である酸化物薄膜を厚さ 50 nm で形成し透明バリヤー性フィルムを得た。

得られた透明バリヤー性フィルムの酸素透過率は、 $9 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ であり、透湿度は $0.9 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であった。

10

さらに、「界面湿強度」は $0.3 (\text{N} / \text{cm})$ 以下であった。

【0020】

【発明の効果】

本発明の透明バリヤー性フィルムは、酸素透過率、透湿度において優れたものでありかつ「界面湿強度」において優れ、かつ屈曲耐性に優れた、電子レンジ適性をも有する、包装材、特に湿潤食品の包装材として、極めて有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-286046(JP,A)
特開平07-001640(JP,A)
特開平08-296036(JP,A)
特開平06-340020(JP,A)
特開平01-283135(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00- 43/00
C23C 14/00- 14/58