

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-141014

(P2014-141014A)

(43) 公開日 平成26年8月7日(2014. 8. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A	3 E 0 6 0
B 3 2 B 27/10 (2006.01)	B 3 2 B 27/10	3 E 0 8 6
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 2	4 F 1 0 0
B 6 5 D 5/40 (2006.01)	B 6 5 D 5/40 Z	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-10801 (P2013-10801)
 (22) 出願日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸
 (72) 発明者 西嶋 仁志
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 西田 智幸
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

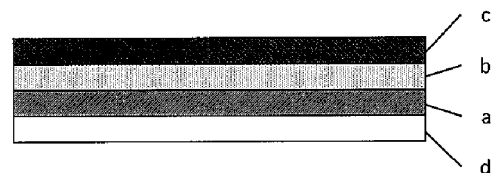
(54) 【発明の名称】 紙容器用バリアフィルム、並びにそれよりなる紙容器用積層材及び液体用紙容器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高いガスバリア性を示し、且つ、熱融着性樹脂を介して紙基材とラミネートした際に優れた層間接着強度を示す紙容器用バリアフィルムを提供する。

【解決手段】基材フィルムdの一方の面に、化学気相成長法により形成される酸化珪素蒸着膜a、ガスバリア性塗布膜b、及び、物理気相成長法により形成される酸化アルミニウム蒸着膜c、をこの順に積層し、酸化アルミニウム蒸着膜cがバリアフィルムの最表面となるように積層した紙容器用バリアフィルム。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材フィルムの一方向の面に、

(a) 化学気相成長法により形成される酸化珪素蒸着膜、

(b) 一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0 以上の整数を表し、mは、1 以上の整数を表し、 $n + m$ は、Mの原子価を表す) で表される少なくとも 1 種のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び / 又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜、及び

10

(c) 物理気相成長法により形成される酸化アルミニウム蒸着膜、

をこの順に積層し、該(c)酸化アルミニウム蒸着膜がバリアフィルムの最表面となるように積層した紙容器用バリアフィルム。

【請求項 2】

少なくとも、最外層、

紙基材層、

熱融着性樹脂層、

請求項 1 に記載の紙容器用バリアフィルムからなるバリア層、及び、

最内層、

を順次に積層し、且つ、該紙容器用バリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜の面が、該熱融着性樹脂層と対向し、且つ、該熱融着性樹脂層と直接接するように積層した紙容器用積層材。

20

【請求項 3】

前記熱融着性樹脂層を構成する熱融着性樹脂が、分子内にカルボキシル基または酸無水物基を有するエチレン系重合体であることを特徴とする、請求項 2 に記載の紙容器用積層材。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載の積層材を製函してなることを特徴とする液体用紙容器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0001】

本発明は、紙容器用バリアフィルム、並びにそれよりなる紙容器用積層材及び液体用紙容器に関する。更に詳しくは、本発明は、酸素バリア性及び水蒸気バリア性等のガスバリア性に優れ、且つ、紙基材とラミネートした際に優れた層間接着強度を示す紙容器用バリアフィルム、及び、該紙容器用バリアフィルムと紙基材とを含んでなる紙容器用積層材、及び、それよりなる液体用紙容器に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、酒、ジュース、ミネラルウォーター、液体調味料等の飲食品、化成品等の液体を充填包装するために、種々の形態からなる液体用紙容器が、開発され、提案されている。

40

このような液体用紙容器としては、例えば、最外層、紙基材層、接着層、バリア層及び最内層を有する紙容器用積層材を製函してなるものが挙げられる。ここで、バリア層としては、例えば、樹脂フィルム等の基材フィルムの一方向の面に、無機酸化物の蒸着膜を設けたバリアフィルム等が使用される(特許文献 1)。

【0003】

しかしながら、無機酸化物の蒸着膜は、非可撓性の薄膜であるため、積層または製函等の加工中に外部から付される熱や圧力により簡単にクラック等が発生し、ガスバリア性を損なうという問題がある。

これに対して、該蒸着膜上に、蒸着膜を保護する塗膜層を設けることにより、クラック等の発生を防ぐことが知られている。

50

【 0 0 0 4 】

このような塗膜層としては、蒸着膜を保護するだけでなく、蒸着膜上に重ねることにより、ガスバリア性をさらに向上させることができるものとして、金属アルコキシドとポリビニルアルコール等からなるガスバリア性組成物を蒸着膜上に塗布し、ゾルゲル法により塗膜を形成して、ガスバリア性塗布膜とすることが知られている。

【 0 0 0 5 】

一方、紙容器用積層材において使用される紙基材には、容器の自立性や強度を得るために、ある程度の厚さのものをを用いることが要求される。しかしながら、十分な厚さを有する紙基材は、接着層を介して他基材とラミネートする際に、十分な層間接着強度が得られず、層間剥離を起こし易い。

10

【 0 0 0 6 】

特に、紙基材を、バリアフィルムの前記ガスバリア性塗布膜とラミネートする場合は、十分な層間接着強度が得られず、それにより、十分なガスバリア性も発揮されないという問題がある。

これらの問題に対し、ガスバリア性塗布膜表面に予めプライマー剤を塗布し、次いでさらにオゾン処理を行ってから、紙基材とラミネートすることが知られている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、プライマー剤の塗布工程及びオゾン処理工程には、多くの手間や時間、及びコストがかかるという問題がある。また、これらの工程を経た後も、十分な層間接着強度が得られないという問題がある。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 1 5 4 5 2 4 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本願発明は、上記の問題を克服し、高いガスバリア性を示し、且つ、熱融着性樹脂を介して紙基材とラミネートした際に優れた層間接着強度を示す紙容器用バリアフィルム、及び、該紙容器用バリアフィルムと紙基材とを熱融着性樹脂を介してラミネートしてなる紙容器用積層材、及び、それよりなる液体用紙容器を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者は、種々検討の結果、驚くべきことに、アルコキシドを含んでなるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜上に、物理気相成長法によって酸化アルミニウム蒸着膜を設けることにより、熱融着性樹脂を介して紙基材とラミネートする際に、高い層間接着強度が得られることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 1 】

より具体的には、本発明は、以下の点を特徴とする。

1. 基材フィルム的一方の面に、(a) 化学気相成長法により形成される酸化珪素蒸着膜、(b) 一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0 以上の整数を表し、mは、1 以上の整数を表し、 $n + m$ は、Mの原子価を表す) で表される少なくとも 1 種のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び / 又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜、及び、(c) 物理気相成長法により形成される酸化アルミニウム蒸着膜、をこの順に積層し、該(c) 酸化アルミニウム蒸着膜がバリアフィルムの最表面となるように積層した紙容器用バリアフィルム。

40

2. 少なくとも、最外層、紙基材層、熱融着性樹脂層、上記 1. に記載の紙容器用バリアフィルムからなるバリア層、及び、最内層、を順次に積層し、且つ、該紙容器用バリアフ

50

ィルムの酸化アルミニウム蒸着膜の面が、該熱融着性樹脂層と対向し、且つ、該熱融着性樹脂層と直接接するように積層した紙容器用積層材。

３．前記熱融着性樹脂層を構成する熱融着性樹脂が、分子内にカルボキシル基または酸無水物基を有するエチレン系重合体であることを特徴とする、上記２．に記載の紙容器用積層材。

４．上記２．または３．に記載の積層材を製函してなることを特徴とする液体用紙容器。

【発明の効果】

【００１２】

本発明の紙容器用バリアフィルムは、熱融着性樹脂を介して紙基材とラミネートする際に、優れた層間接着強度を示す。また、物理気相成長法により酸化アルミニウム蒸着膜を設ける以外には、層間接着強度を高めるための種々の表面処理工程、例えばプライマー剤の塗布工程やオゾン処理工程等が不要である。

【００１３】

また、熱融着性樹脂として、分子内にカルボキシル基または酸無水物基を有するエチレン系重合体、例えばエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体、例えばエチレン・メタクリル酸共重合体（ＥＭＡＡ）等を用いることにより、極めて高い層間接着強度が得られる。

【００１４】

また、本発明の紙容器用バリアフィルムにおいて、該酸化アルミニウム蒸着膜は、熱融着性樹脂との接着性に優れるだけでなく、それ自体がガスバリア性、特に水蒸気バリア性を有し、しかも、紙基材とラミネート後、及び製函後にも、一定のガスバリア性を保持する。したがって、本発明の紙容器用バリアフィルムよりなる液体用紙容器は、品質保持性に優れ、酸素及び水蒸気の透過を嫌う、あるいは内容物の蒸発を嫌う、食品、飲料、医薬品等の多種多様な内容物の包装に好適に用いることができる。

【００１５】

さらにまた、液体用紙容器の紙基材は、液体を収容するのに十分な強度を付与できるよう、ある程度の厚みが必要である。本発明の紙容器用バリアフィルムは、そのような厚みのある紙基材とも、高い層間接着強度で接着することができるため、これよりなる紙容器は、液体を収容するための種々の包装用途に好適に用いることができる。また、立方体等の自立可能な形態とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明の紙容器用バリアフィルムの層構成について、その一例を示す概略的断面図である。

【図２】本発明の紙容器用積層材の層構成について、その一例を示す概略的断面図である。

【図３】低温プラズマ化学蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

【図４】巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。

以下、本発明において使用される樹脂名は、業界において慣用されるものが用いられる。

< I > バリアフィルム及び積層材の層構成

本発明の紙容器用バリアフィルムは、図１に示すように、基材フィルム（ｄ）、酸化珪素蒸着膜（ａ）、ガスバリア性塗布膜（ｂ）、及び酸化アルミニウム蒸着膜（ｃ）、をこの順に有する層構成を基本とする。ここで、酸化アルミニウム蒸着膜（ｃ）は常にバリアフィルムの最表面を形成する。基材フィルム（ｄ）上に酸化珪素蒸着膜（ａ）を積層する前に、基材フィルム（ｄ）の積層面を、種々の表面処理に付しておいてもよい。また同様に、酸化珪素蒸着膜（ａ）上にガスバリア性塗布膜（ｂ）を積層する前に、酸化珪素蒸着

10

20

30

40

50

膜（a）の積層面を、種々の表面処理に付しておいてもよい。さらに、酸化アルミニウム蒸着膜（c）を積層する前に、ガスバリア性塗布膜（b）の積層面を、プラズマ処理等の表面処理に付しておいてもよい。

【0018】

また、本発明の紙容器用積層材は、図2に示すように、少なくとも、最外層（1）、紙基材層（2）、熱融着性樹脂層（3）、上記本発明の紙容器用バリアフィルムからなるバリア層（4）、及び、最内層（5）をこの順に有する層構成を基本とする。ここで、バリア層（4）を構成するバリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜（c）の面が、熱融着性樹脂層（3）と対向し、且つ、これと直接接するように積層される。

【0019】

本発明の紙容器用積層材は、ガスバリア性塗布膜（b）上に酸化アルミニウム蒸着膜（c）が形成され、この酸化アルミニウム蒸着膜と、紙基材とが、熱融着性樹脂層（3）を介してラミネートされることを特徴とする。

【0020】

図示されないが、例えば最外層（1）と紙基材層（2）との間、紙基材層（2）と熱融着性樹脂層（3）との間、及び、バリア層（4）と最内層（5）との間等に印刷層や種々の表面処理層、例えばアンカーコート剤層を有していてもよい。

【0021】

<2> 基材フィルム

本発明の紙容器用バリアフィルムにおいて使用される基材フィルムとしては、化学的ないし物理的強度に優れ、酸化珪素蒸着膜を製膜化する条件等に耐え、また、その膜特性を損なうことなく良好に保持し得ることができる樹脂のフィルムを使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物、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等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂等の各種の樹脂のフィルムを使用することができる。本発明においては、上記の樹脂のフィルムの中でも、特に、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、ポリアミド系樹脂のフィルムを使用することが好ましいものである。なお、基材フィルムは、上記樹脂の未延伸フィルムや一軸方向または二軸方向に延伸した樹脂のフィルムなどのいずれのものでも使用することができる。

【0022】

本発明において、上記の各種の樹脂のフィルムとしては、例えば、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、押出法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法等の製膜化法を用いて、上記の各種の樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、2種以上の各種の樹脂を使用して多層共押し出し製膜化する方法、更には、2種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各種の樹脂のフィルムを製造し、更に、要すれば、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなる各種の樹脂のフィルムを使用することができる。

【0023】

本発明において、各種の樹脂のフィルムの膜厚としては、6～2000μm位、より好ましくは、9～100μm位が望ましい。

なお、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、例えば、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、極く微量から数十％まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料等を使用することができ、更には、改質用樹脂等も使用することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明では、上記の基材フィルムの一方向の面に酸化珪素蒸着膜を形成するが、予め基材フィルムに表面処理をおこなってもよい。これによって酸化珪素蒸着膜との密着性を向上させることができる。同様に、蒸着層上に表面処理を行い、ガスバリア性塗布膜との密着性を向上させることもできる。

【 0 0 2 6 】

このような表面処理としては、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理等の前処理などがある。

【 0 0 2 7 】

また、プライマーコート剤、アンダーコート剤、あるいは、蒸着アンカーコート剤等を任意に塗布し、表面処理とすることもできる。なお、前記コート剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。

【 0 0 2 8 】

このような表面処理の中でも、特に、コロナ処理やプラズマ処理を行うことが好適である。例えばプラズマ処理としては、気体をアーク放電により電離させることにより生じるプラズマガスを利用して表面改質を行なうプラズマ処理がある。プラズマガスとしては、上記のほかに、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の無機ガスを使用することができる。例えば、化学気相成長法によって酸化珪素蒸着膜を形成する直前に、インラインでプラズマ処理を行うことにより、基材フィルムの表面の水分、塵などを除去すると共にその表面の平滑化、活性化等の表面処理を可能とすることができる。また、蒸着後にプラズマ処理を行い、密着性を向上させることもできる。本発明では、プラズマ処理としては、プラズマ出力、プラズマガスの種類、プラズマガスの供給量、処理時間、その他の条件を考慮してプラズマ放電処理を行うことが好ましい。また、プラズマを発生する方法としては、直流グロー放電、高周波放電、マイクロ波放電等の装置を使用することができる。また、大気圧プラズマ処理法によりプラズマ処理を行なうこともできる。

【 0 0 2 9 】

< 3 > 酸化珪素蒸着膜

本発明の紙容器用バリアフィルムにおいて、基材フィルム上に設ける蒸着膜は、無機酸化物または無機窒化物を種々の化学気相成長法または物理気相成長法で蒸着することにより設けることができるが、特に、耐屈曲性の観点から、化学気相成長法により、酸化珪素蒸着膜を設けることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

該酸化珪素蒸着膜は、化学気相成長法により、酸化珪素蒸着膜の1層からなる単層膜あるいは2層以上からなる多層膜を形成して製造することができる。

【 0 0 3 1 】

化学気相成長法による酸化珪素蒸着膜は、高いガスバリア性を示し、且つ、優れた柔軟性を示し、伸びに強い。また、表面に本発明のガスバリア性塗布膜を重ねることにより、これと有効に作用し合い、一層高いガスバリア性及び柔軟性、耐屈曲性を示す。したがって、或る程度の厚みのある紙基材とラミネートし、液体用紙容器等に加工する場合であっても、クラックを生じにくく、長期にわたり優れたガスバリア性を示すことができる。

【 0 0 3 2 】

化学気相成長法としては、例えば、プラズマ化学気相成長法、低温プラズマ化学気相成

10

20

30

40

50

長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition 法、CVD 法) 等がある。具体的には、基材フィルムの一方の面に、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスを原料とし、キャリアーガスとして、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを使用し、更に、酸素供給ガスとして、酸素ガス等を使用し、低温プラズマ発生装置等を利用する低温プラズマ化学気相成長法を用いて酸化珪素蒸着膜を形成することができる。

【0033】

上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができる。高活性の安定したプラズマが得られる点で、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが好ましい。

上記の低温プラズマ化学気相成長法による酸化珪素蒸着膜の形成法の一例を低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である図3を用いて説明する。

【0034】

本発明では、プラズマ化学気相成長装置21の真空チャンバー22内に配置された巻き出しロール23から基材フィルム11を繰り出し、更に、該基材フィルム11を、補助ロール24を介して所定の速度で冷却・電極ドラム25周面上に搬送する。一方、ガス供給装置26、27および、原料揮発供給装置28等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガス等を供給して蒸着用混合ガス組成物を調製し、これを原料供給ノズル29を通して真空チャンバー22内に導入する。該蒸着用混合ガス組成物を上記冷却・電極ドラム25周面上に搬送された基材フィルム11の上に供給し、グロー放電プラズマ30によってプラズマを発生させ照射し、酸化珪素蒸着膜を製膜化する。次いで、上記で酸化珪素蒸着膜を形成した基材フィルム11を補助ロール33を介して巻き取りロール34に巻き取れば、プラズマ化学気相成長法による酸化珪素蒸着膜を形成することができる。なお、冷却・電極ドラム25は、真空チャンバー22の外に配置されている電源31から所定の電力が印加され、冷却・電極ドラム25の近傍には、マグネット32を配置してプラズマの発生が促進されている。このように冷却・電極ドラムに電源から所定の電圧が印加されているため、真空チャンバー内の原料供給ノズルの開口部と冷却・電極ドラムとの近傍でグロー放電プラズマが生成される。このグロー放電プラズマは、混合ガス中の1つ以上のガス成分から導出されるものであり、この状態で基材フィルムを一定速度で搬送させると、グロー放電プラズマによって、冷却・電極ドラム周面上の基材フィルムの上に、酸化珪素蒸着膜を形成することができる。なお、図3中、符号35は真空ポンプを表す。

【0035】

原料揮発供給装置は、原料である有機珪素化合物を揮発させ、ガス供給装置から供給される酸素ガス、不活性ガス等と混合させ、この混合ガスを原料供給ノズルを介して真空チャンバー内に導入させる。この際、混合ガス中の有機珪素化合物の含有量 (slm) は、1~40%、酸素ガスの含有量は10~70%、不活性ガスの含有量は10~60%の範囲とすることが好ましく、例えば、有機珪素化合物：酸素ガス：不活性ガスの混合比を1:6:5~1:17:14程度とすることが出来る。このようにして得られる酸化珪素蒸着膜は、基材フィルムの上に、プラズマ化した原料ガスを酸素ガスで酸化しながら SiO_x の形で薄膜状に形成されるので、当該形成される酸化珪素蒸着膜は、緻密で隙間の少ない、可撓性に富む連続層となり、従って、酸化珪素蒸着膜のバリア性は、従来の真空蒸着法等によって形成される酸化珪素蒸着膜と比較してはるかに高く、薄い膜厚で十分なバリア性を得ることができる。また、 SiO_x プラズマにより基材フィルムの表面が清浄化され、基材フィルムの表面に、極性基やフリーラジカル等が発生するので、形成される酸化珪素蒸着膜と基材フィルムとの密着性が高いものとなる。更に、酸化珪素の連続膜の形成時の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ であって、従来の真空蒸着法により酸化珪素蒸着膜を形成する時の真空度、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ に比較して低真空度であるから、基材フィルムの原反交換時の真空状態設定時間を短くすることができ、真空度が安定しやすく製膜プロセスも安定

化する。

【0036】

本発明において、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスを使用して形成される酸化珪素の蒸着膜は、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスと酸素ガス等とが化学反応し、その反応生成物が、基材フィルムの一方向の面に密着し、緻密な、柔軟性等に富む薄膜を形成するものであり、通常、一般式 SiO_x （ただし、 x は、 $0 \sim 2$ の数を表す）で表される酸化珪素を主体とする連続状の薄膜である。上記酸化珪素の蒸着膜としては、透明性、バリア性等の点から、一般式 SiO_x （ただし、 x は、 $1.3 \sim 1.9$ の数を表す）で表される酸化珪素の蒸着膜を主体とする薄膜であることが好ましい。なお、 x の値は、蒸着モノマーガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギー等により変化するが、一般的に、 x の値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。

10

【0037】

本発明において、酸化珪素の蒸着膜は、酸化珪素を主体とし、更に、炭素、水素、珪素または酸素の1種類、または2種類以上の元素からなる化合物の少なくとも1種類を化学結合等により含有する蒸着膜からなることを特徴とするものである。例えば、 $\text{C}-\text{H}$ 結合を有する化合物、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する化合物、または、炭素単位がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラーレン状等になっている場合、更に、原料の有機珪素化合物やそれらの誘導体を化学結合等によって含有する場合があるものである。例えば、 CH_3 部位を持つヒドロカーボン、 SiH_3 シリル、 SiH_2 シリレン等のヒドロシリカ、 SiH_2O 20
 H シラノール等の水酸基誘導体等を挙げることができる。なお、上記以外でも、蒸着過程の条件等を変化させることにより、酸化珪素蒸着膜中に含有される化合物の種類、量等を変化させることができる。この際、上記の化合物が酸化珪素蒸着膜中に含有する含有量としては、 $0.1 \sim 50$ 質量%、好ましくは $5 \sim 20$ 質量%である。含有率が 0.1 質量%未満であると、酸化珪素蒸着膜の耐衝撃性、延展性、柔軟性等が不十分となり、曲げなどにより、擦り傷、クラック等が発生し易く、高いバリア性を安定して維持することが困難になる場合があり、一方、 50 質量%を越えるとバリア性が低下する場合がある。

20

【0038】

更に、本発明では、酸化珪素蒸着膜において、上記の化合物の含有量が酸化珪素蒸着膜の表面から深さ方向に向かって減少していることが好ましい。これにより、酸化珪素蒸着膜の表面では上記化合物等により耐衝撃性等が高められ、他方、基材フィルムとの界面では、上記化合物の含有量が少ないために基材フィルムと酸化珪素蒸着膜との密着性が強固なものとなる。

30

【0039】

本発明において、上記の酸化珪素の蒸着膜は、例えばX線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS）、二次イオン質量分析装置（Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS）等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析し、酸化珪素蒸着膜の元素分析を行うことで、上記の物性を確認することができる。

40

【0040】

本発明において、上記酸化珪素蒸着膜の膜厚は、 $50 \sim 4000$ 位であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 1000$ である。 4000 より厚くなると、その膜にクラック等が発生する場合があり、一方、 50 未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になる場合がある。なお、膜厚は、例えば、株式会社理学製の蛍光X線分析装置（機種名、RIX2000型）を用いて、ファンダメンタルパラメーター法で測定することができる。また、酸化珪素蒸着膜の膜厚を変更する手段としては、蒸着膜の体積速度を大きくする方法、すなわち、モノマーガスと酸素ガス量を多くする方法や蒸着する速度を遅くする方法等によって行うことができる。

【0041】

本発明では、酸化珪素蒸着膜として、1層だけでなく、2層あるいはそれ以上を積層し

50

た多層膜の状態でもよく、また、使用する有機珪素化合物も１種または２種以上の混合物で使用することもできる。

【００４２】

本発明において、酸化珪素蒸着膜を形成する有機珪素化合物の蒸着用モノマーガスとしては、例えば、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等を使用することができる。これらの中でも、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された連続膜の特性等から、特に好ましい。なお、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等を使用することができる。

10

【００４３】

< ４ > ガスバリア性塗布膜

本発明で使用するガスバリア性塗布膜は、一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数１～８の有機基を表し、 M は、金属原子を表し、 n は、０以上の整数を表し、 m は、１以上の整数を表し、 $n + m$ は、 M の原子価を表す) で表される少なくとも１種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合してなるガスバリア性組成物からなる。該塗布膜は、該ガスバリア性組成物を、上記基材フィルム上の酸化珪素蒸着膜上に塗工し、２０～１８０、かつ上記の基材フィルムの融点以下の温度、好ましくは５０～１６０の範囲の温度で１０秒～１０分間加熱処理して形成することができる。

20

【００４４】

また、前記ガスバリア性塗布膜を２層以上重層し、複合ポリマー層を形成してもよい。

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、アルコキシドの部分加水分解物、アルコキシドの加水分解縮合物の少なくとも１種以上を使用することができ、また、上記アルコキシドの部分加水分解物としては、アルコキシ基のすべてが加水分解されるものに限定されず、１個以上が加水分解されているもの、および、その混合物であってもよく、更に、加水分解の縮合物としては、部分加水分解アルコキシドの２量体以上のもの、具体的には、２～６量体のものを使用してもよい。

30

【００４５】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 中、 R^1 としては、分岐を有していてもよい炭素数１～８、好ましくは１～５、より好ましくは１～４のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基などを挙げるすることができる。

【００４６】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 中、 R^2 としては、分岐を有していてもよい炭素数１～８、より好ましくは１～５、特に好ましくは１～４のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基等を挙げるすることができる。なお、同一分子中に複数の (OR^2) が存在する場合には、 (OR^2) は同一であっても、異なってもよい。

40

【００４７】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 中、 M で表される金属原子としては、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウム等を例示することができる。

【００４８】

この場合、本発明で好ましく使用できるアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン $Si(OC_2H_5)_4$ 、テトラエトキシシラン $Si(OC_2H_5)_4$ 、テトラプロポキシシラン

50

$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、テトラブトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、メチルトリメトキシシラン $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、メチルトリエトキシシラン $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、ジメチルジメトキシシラン $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、ジメチルジエトキシシラン $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等が挙げられる。

【0049】

また、本発明において、上記のアルコキシシランの縮重合物も使用することができ、具体的には、例えば、ポリテトラメトキシシラン、ポリテトラエトキシシラン等を使用することができる。

【0050】

本発明では、上記一般式 $\text{R}^1_n\text{M}(\text{OR}^2)_m$ で表されるアルコキシドとして、M が Zr であるジルコニウムアルコキシドも好適に使用することができる。例えば、テトラメトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、テトラnブトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等を例示することができる。

【0051】

また、上記一般式 $\text{R}^1_n\text{M}(\text{OR}^2)_m$ で表されるアルコキシドとして、M が Ti であるチタニウムアルコキシドを好適に使用することができ、例えば、テトラメトキシチタニウム $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシチタニウム $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシチタニウム $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、テトラnブトキシチタニウム $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等を例示することができる。

【0052】

また、上記一般式 $\text{R}^1_n\text{M}(\text{OR}^2)_m$ で表されるアルコキシドとして、M が Al であるアルミニウムアルコキシドを使用することができ、例えば、テトラメトキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシアルミニウム $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、テトラnブトキシアルミニウム $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等を使用することができる。

【0053】

本発明では、上記アルコキシドは、2種以上を併用してもよい。例えばアルコキシシランとジルコニウムアルコキシドを混合して用いると、得られるガスバリア性積層フィルム層の靱性、耐熱性等を向上させることができる。

【0054】

本発明で使用するポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、ポリビニルアルコール系樹脂、またはエチレン・ビニルアルコール共重合体を単独で各々使用することができ、あるいは、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用することができる。本発明では、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用することにより、ガスバリア性、耐水性、耐候性等の物性を著しく向上させることができる。

【0055】

また、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体の含有量は、上記のアルコキシドの合計量 100 質量部に対して 5 ~ 500 質量部の範囲であり、好ましくは 20 ~ 200 質量部の配合割合である。500 質量部を越えると、ガスバリア性塗布膜の脆性が大きくなり、耐水性および耐候性等が低下する場合がある。一方、5 質量部を下回るとガスバリア性が低下する場合がある。

【0056】

前記ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体において、ポリビニルアルコール系樹脂としては、一般に、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものを使用することができる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコール系樹脂でも、酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールでも、OH基が変性された変性ポリビニルアルコール系樹脂で

10

20

30

40

50

もよく、特に限定されるものではない。このようなポリビニルアルコール系樹脂としては、株式会社クラレ製のRSポリマーである「RS-110（ケン化度＝99％、重合度＝1,000）」、同社製の「クラレポパールLM-20SO（ケン化度＝40％、重合度＝2,000）」、日本合成化学工業株式会社製の「ゴーセノールNM-14（ケン化度＝99％、重合度＝1,400）」等を例示することができる。

【0057】

また、エチレン・ビニルアルコール共重合体としては、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物、すなわち、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものを使用することができる。例えば、酢酸基が数十モル％残存している部分ケン化物から、酢酸基が数モル％しか残存していないかまたは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではない。ただし、ガスバリア性の観点から好ましいケン化度は、80モル％以上、より好ましくは、90モル％以上、さらに好ましくは、95モル％以上であるものを使用することが好ましい。なお、上記エチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンに由来する繰り返し単位の含量（以下「エチレン含量」ともいう）は、通常、0～50モル％、好ましくは、20～45モル％であるものが好ましい。このようなエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、株式会社クラレ製、「エパールEP-F101（エチレン含量；32モル％）」、日本合成化学工業株式会社製、「ソアノールD2908（エチレン含量；29モル％）」等を例示することができる。

【0058】

本発明で使用するガスバリア性組成物は、前記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ （ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数1～8の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、 $n+m$ は、Mの原子価を表す）で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、上記のようなポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合して得たガスバリア性組成物である。上記ガスバリア性組成物を調製するに際し、シランカップリング剤等を添加してもよい。

【0059】

本発明で好適に使用できるシランカップリング剤としては、既知の有機反応性基含有オルガノアルコキシシランを広く使用することができる。なお、シランカップリング剤の使用量は、上記アルコキシシラン100質量部に対して1～20質量部の範囲内である。20質量部以上を使用すると、形成されるガスバリア性塗布膜の剛性と脆性とが大きくなり、また、ガスバリア性塗布膜の加工性が低下する場合がある。

【0060】

また、ゾルゲル法触媒とは、主として、重縮合触媒として使用される触媒であり、水に実質的に不溶であり、かつ有機溶媒に可溶な第三級アミンなどの塩基性物質が用いられる。例えば、N、N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン等を使用することができる。本発明においては、特に、N、N-ジメチルベンジルアミンが好適である。その使用量は、アルコキシド、および、シランカップリング剤の合計量100質量部当り、0.01～1.0質量部である。

【0061】

また、上記ガスバリア性組成物において用いられる「酸」としては、上記ゾルゲル法において、主として、アルコキシドやシランカップリング剤などの加水分解のための触媒として用いられる。例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸、ならびに、酢酸、酒石酸等の有機酸を使用することができる。上記酸の使用量は、アルコキシドおよびシランカップリング剤のアルコキシド分（例えばシリケート部分）の総モル量に対し0.001～0.05モルを使用することが好ましい。

【0062】

更に、上記のガスバリア性組成物においては、上記のアルコキシドの合計モル量1モルに対して0.1～100モル、好ましくは、0.8～2モルの割合の水を用いることができる。水の量が2モルを越えると、上記アルコキシシランと金属アルコキシドとから得られ

10

20

30

40

50

るポリマーが球状粒子となり、更に、この球状粒子同士が３次元的に架橋し、密度の低い、多孔性のポリマーとなり、そのような多孔性のポリマーは、ガスバリア性を改善することができなくなる。また、上記の水の量が０．８モルを下回ると、加水分解反応が進行しにくくなる場合がある。

【００６３】

更に、上記のガスバリア性組成物において用いられる有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等を用いることができる。なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体は、上記アルコキシドやシランカップリング剤などを含む塗工液中で溶解した状態で取り扱われることが好ましく、上記有機溶媒の中から適宜選択することができる。例えば、ポリビニルアルコール系樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせる場合には、*n*-ブタノールを使用することが好ましい。なお、溶媒中に可溶化されたエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用することもでき、例えば、日本合成化学工業株式会社製、商品名「ソアノール」などを好適に使用することができる。上記の有機溶媒の使用量は、通常、上記アルコキシド、シランカップリング剤、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体、酸およびゾルゲル法触媒の合計量１００質量に対して３０～５００質量部である。

10

【００６４】

本発明において、基材フィルムに酸化珪素蒸着層を形成し、次いでガスバリア性塗布膜を形成するには、以下の方法で製造することができる。

20

まず、上記のアルコキシシラン等のアルコキシド、シランカップリング剤、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体、ゾルゲル法触媒、酸、水、有機溶媒、および、必要に応じて、金属アルコキシド等を混合し、ガスバリア性組成物を調製する。混合により、ガスバリア性組成物（塗工液）は、重縮合反応が開始及び進行する。

【００６５】

次いで、基材フィルム層上の酸化珪素蒸着膜の上に、常法により、上記のガスバリア性組成物を塗布し、および乾燥する。この乾燥工程によって、上記のアルコキシシラン等のアルコキシド、金属アルコキシド、シランカップリング剤およびポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体等の重縮合が更に進行し、塗布膜が形成される。第一の塗布膜の上に、更に上記塗布操作を繰り返して、２層以上からなる複数の塗布膜を形成してもよい。

30

【００６６】

次いで、上記ガスバリア性組成物を塗布した基材フィルム層を２０～１８０℃、かつ基材フィルム層の融点以下の温度、好ましくは、５０～１６０℃の範囲の温度で、１０秒～１０分間加熱処理する。これによって、前記酸化珪素蒸着膜の上に、上記ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を１層ないし２層以上形成することもできる。

【００６７】

本発明において、ガスバリア性塗布膜は、膜の柔軟性を確保すると共に、クラックの発生を防止するために、乾燥膜厚が０．０１～５０μm、好ましくは３０μm以下、好ましくは０．１～１０μmである。０．０１μmより薄いと、酸化珪素蒸着膜を保護する塗膜層としての機能を果たすことができない。

40

【００６８】

< ５ > 酸化アルミニウム蒸着膜

本発明の紙容器用バリアフィルムにおいて、ガスバリア性塗布膜上に設ける蒸着膜は、無機酸化物を種々の化学気相成長法または物理気相成長法で蒸着することにより設けることができるが、特に、蒸着材料としての扱いやすさから、物理気相成長法により、酸化アルミニウム蒸着膜を設けることが好ましい。

該酸化アルミニウム蒸着膜は、物理気相成長法により、酸化アルミニウム蒸着膜の１層

50

からなる単層膜あるいは２層以上からなる多層膜を形成して製造することができる。

【００６９】

物理気相成長法により形成される酸化アルミニウム蒸着膜は、上記ガスバリア性塗布膜表面との密着性に優れる。また、該酸化アルミニウム蒸着膜は、該ガスバリア性塗布膜表面の表面濡れ性を向上させて、紙基材とラミネートする際に接着剤として用いる熱融着性樹脂との親和性を高める。

【００７０】

したがって、該酸化アルミニウム蒸着膜上に、熱融着性樹脂を介して、紙基材を積層することにより、強固な層間結合が得られ、その層間において、層間剥離の現象が認められず、さらに、ガスバリア性に優れ、極めて有用なバリアフィルムを製造することができる。そして、ガスバリア性塗布膜と、酸化アルミニウム蒸着膜と、熱融着性樹脂層とは、相互に有効に作用し合い、相乗効果を発揮し、強固な層間結合を形成する。したがって、これらの間に、オゾン処理等の層間接着強度を高めるためのいかなる表面処理も行う必要がない。

10

【００７１】

また、該酸化アルミニウム蒸着膜は、それ自体がガスバリア性を示す。したがって、積層材において、層間接着強度を高めるための種々の表面処理の代わりに用いることにより、その界面での層間剥離（デラミネーション）が防止されるだけでなく、積層材のガスバリア性も高まる。

20

【００７２】

本発明において、このような物理気相成長法として、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンクラスタービーム法等の物理気相成長法（Physical Vapor Deposition法、PVD法）が挙げられる。

【００７３】

具体的には、アルミニウムまたはその酸化物を原料とし、これを加熱して蒸気化し、これを基材フィルム的一方の上に蒸着する真空蒸着法、例えば、原料としてアルミニウムまたはその酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させて基材フィルム的一方の上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。なお、蒸着材料の加熱方式としては、例えば、抵抗加熱方式、高周波誘導加熱方式、エレクトロンビーム加熱方式（EB）等にて行うことができる。

30

【００７４】

物理気相成長法による無機酸化物の薄膜を形成する方法について、巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図を示す図４を参照して説明する。

【００７５】

まず、巻き取り式真空蒸着装置４１の真空チャンバー４２の中で、巻き出しロール４３から繰り出す基材フィルム１１は、ガイドロール４４、４５を介して、冷却したコーティングドラム４６に案内される。上記の冷却したコーティングドラム４６上に案内された基材フィルム１１の上に、るつぼ４７で熱せられた蒸着源４８、例えば、金属アルミニウム、あるいは、酸化アルミニウム等を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素ガス吹出口４９より酸素ガス等を噴出し、これを供給しながら、マスク５０、５０を介して、例えば、酸化アルミニウム蒸着膜を成膜化し、次いで、上記において、例えば、酸化アルミニウム蒸着膜を形成した基材フィルム１１を、ガイドロール５１、５２を介して送り出し、巻き取りロール５３に巻き取ると物理気相成長法による酸化アルミニウム蒸着膜を形成することができる。

40

【００７６】

酸化アルミニウム蒸着膜は、基本的には、酸化アルミニウム AlO_x を蒸着した薄膜であればよい。ここで、層間接着強度を向上するために、好適には、上記の x の値の範囲としては１．５以下であり、より好ましくは、透明性の観点から０．５～１．５の範囲である。

50

【0077】

また、本発明において、酸化アルミニウム蒸着膜の膜厚は、例えば2～200nm、より好ましくは10～50nmである。2nmより薄いと、十分な層間接着強度が得られない。また、200nmより厚くしても、それ以上の層間接着強度の向上は望めない。さらに、膜の可撓性が低下するため、クラックが発生し易くなる。

【0078】

<6>最外層

本発明の紙容器用積層材において、最外層は、熱によって溶融し相互に融着し得る各種のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂からなる層である。具体的には、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、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、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-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン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樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等の樹脂を使用することができる。本発明においては、上記のような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、これを押出機等を用いて溶融押出して、アンカーコート層等を介して、紙基材層上に溶融押出積層することにより、あるいは、上記のような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、予め、これから樹脂のフィルムないしシートを製造し、その樹脂のフィルムないしシートを、ラミネート用接着剤層等を介して、紙基材層上にドライラミネート積層することにより、最外層を形成することができるものである。なお、本発明において、最外層の厚さとしては、5～200 μ m位、好ましくは、10～100 μ m位が望ましいものである。

【0079】

<7>紙基材層

本発明の紙容器用積層材において、紙基材層は、用途に応じて任意の紙基材を使用することができる。特に、製函して液体用紙容器として用いるためには、紙基材として、十分に高い賦型性、耐屈曲性、剛性、腰及び強度を有するものを使用する必要がある。このような紙基材としては、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは、純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の各種の紙基材であって、坪量約80～600g/m²位のもの、好ましくは、坪量約100～450g/m²位のを好適に使用することができる。

【0080】

さらにまた、液体用紙容器の紙基材は、液体を収容するのに十分な強度を付与できるような、ある程度の厚みが必要である。本発明の紙容器用バリアフィルムは、そのような厚みのある紙基材とも、高い層間接着強度で接着することができるため、これよりなる紙容器は、液体を収容するための種々の包装用途に好適に用いることができる。また、立方体等の自立可能な形態とすることができる。

【0081】

<8>熱融着性樹脂層

本発明の紙容器用積層材において、熱融着性樹脂層を構成する熱融着性樹脂としては、分子内にカルボキシル基または酸無水物基を有するエチレン系重合体が好適に使用される。

【0082】

該エチレン系重合体は、紙基材層と、上記バリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜との間に溶融押出することにより、紙基材及び酸化アルミニウム蒸着膜の両者と、優れた層間接着強度を示すことができる。

このような重合体としては、エチレンと不飽和カルボン酸またはその無水物との共重合

10

20

30

40

50

体が挙げられる。

【0083】

該不飽和カルボン酸またはその無水物としては、分子内に少なくとも1個のカルボキシル基または酸無水物基を有する化合物であって、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。酸化アルミニウム蒸着膜との密着性を良好なものとするために、エチレンと、アクリル酸またはメタクリル酸との共重合体が、特に好ましく使用される。

【0084】

該共重合体において、エチレンと不飽和カルボン酸またはその無水物との割合及びメルトフローレート(MFR)等は、使用する紙基材の性質等に応じて、当業者が適宜に決定することができる。

10

【0085】

本発明において、上記のような熱融着性樹脂層の厚さとしては、製膜性の観点から10～50μmが好ましく、この範囲にすると、均一な膜厚が得られる。また、前記厚さとして、15～35μmが特に好ましい。熱融着性樹脂層が10μmより薄いと、十分な密着性が得られない。

【0086】

<9>最内層

本発明の紙容器用積層材において、最内層は、熱によって溶融し、相互に融着し得る任意の樹脂からなってもよい。具体的には、前記した最外層と同一の樹脂を使用することができる。

20

【0087】

このような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、これを押出機等で溶融押出して、本発明のバリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜と反対側の面(基材フィルム側の面)上に溶融押出積層することにより、最内層を設けることができる。あるいは、上記のような樹脂の1種ないし2種以上から樹脂のフィルムないしシートを製造し、これを、ラミネート用接着剤等を介して、前記面上にドライラミネート積層してもよい。場合により、積層面に、予めアンカーコート剤を塗布する等、種々の表面処理を施しておいてもよい。

また、1種ないし2種以上の樹脂を共押出することにより、最内層を2層またはそれ以上の多層構成としてもよい。

30

【0088】

本発明の最内層を形成するために、低密度ポリエチレンを好適に使用することができ、特に好ましくは、メタロセン触媒を使用して重合した直鎖状(線状)低密度ポリエチレンを使用することができる。これらの樹脂は、低温シール性を示すため、ラミネート時または製函時に、内層の蒸着膜に過度の熱負荷がかかってクラック等が生じるのを防ぐことができる。また、ピンホールの発生を防止し、シール不良、液漏れ等を回避し得るという利点を有する。所望の性質を得るために、上記の樹脂に、他の樹脂をブレンドして用いることもできる。また、種々の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤(脂肪酸アミド等)、難燃化剤、無機ないし有機充填剤、染料、顔料等を任意に添加して使用することができる。

40

本発明において、最内層の膜厚としては、シール不良を防ぐために、10μmないし300μm、好ましくは、20μmないし100μmが望ましい。

【0089】

<10>製函

少なくとも、上記最外層、紙基材層、熱融着性樹脂層、バリアフィルムからなるバリア層、及び最内層、を順次に積層し、且つ、バリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜の面が、熱融着性樹脂層と対向し、これと直接接するように積層した本発明の積層材を、製函加工に付し、紙容器、特に液体用紙容器とすることができる。

【0090】

該紙容器は、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプまたはゲーベルトップタイプ等

50

の任意のタイプであってよい。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。本発明の紙容器は、例えば、各種の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品等の雑貨品等の種々の物品を充填包装することができるものである。特に、例えば、酒、果汁飲料等のジュース、ミネラルウォーター、醤油、ソース、スープ等の液体調味料、あるいは、カレー、シチュー、スープ等の種々の液体飲食物を充填包装する液体用紙容器として有用なものである。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0091】

10

[実施例1]

(1) 一方にコロナ処理面を有する厚さ $12\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、次いで、下記に示す条件で、上記フィルムのコロナ処理面に、厚さ 10nm の酸化珪素蒸着膜を形成した。

【0092】

すなわち、原料であるヘキサメチルジシロキサンを前記コロナ処理面に、導入ガス量ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム $=1.0:1.5:1.0$ (単位： s l m)、真空チャンバー内の真空度 $2\sim6\times10^{-6}\text{mBar}$ 、蒸着チャンバー内の真空度 $2\sim5\times10^{-3}\text{mBar}$ 、冷却・電極ドラム供給電力 10kW で供給した。

20

【0093】

次に、膜厚 10nm の酸化珪素蒸着膜を形成した直後に、酸化珪素蒸着膜の表面に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、パワー 8kW 、酸素ガス(O_2):アルゴンガス(Ar) $=0.7:0.1$ (単位： s l m)の混合ガスを導入し、プラズマ処理を施して、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を 54dyn/cm 以上向上させてプラズマ処理面を形成した。

【0094】

(2) 次に、表1に示す組成に従って調製した組成aの混合液に、予め調製した組成bの加水分解液を加えて攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を得た。

【0095】

30

【表 1】

表 1

組成	成分	質量 (%)
a	ポリビニルアルコール	2.3
	イソプロピルアルコール	2.7
	H ₂ O	51.2
b	テトラエトキシシラン	16.6
	シランカップリング剤※	0.2
	イソプロピルアルコール	3.9
	0.5 N 塩酸水溶液	0.5
	H ₂ O	22.6
合計		100.0

※シランカップリング剤は

3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを使用

【0096】

上記で製造したバリア性組成物を使用し、これをダイレクトグラビア法により前記(1)のプラズマ処理面上にコーティングし、次いで、140℃で60秒間、加熱処理して、厚さ0.3 μm(乾燥状態)のガスバリア性塗布膜を形成した。

【0097】

(3)上記の(2)で形成したガスバリア性塗布膜上に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、アルゴン1.0 s/lm、電流20 Aを加えて、プラズマ処理を施した。その後、該プラズマ処理面に、電子ビーム加熱方式の真空蒸着法を用いて、厚さ20 nmの酸化アルミニウム蒸着膜を形成した。真空チャンバー内の真空度を 2×10^{-4} mbarとし、蒸着チャンバー内の真空度を 2.0×10^{-2} mbarとした。

これにより、本発明のバリアフィルムを得た。

【0098】

(4)上記で得られたバリアフィルムの二軸延伸PETフィルムの非コート面(非コロナ処理面)に、アンカーコート剤をグラビアコートし、膜厚0.1 g/m²(乾燥状態)のアンカーコート層を設けた。次いで、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン-α-オレフィン共重合体フィルム(m-P EF)(厚さ60 μm)を、前記バリアフィルムのアンカーコート層を設けた面と対向させて、サンドイッチラミネート法により、ポリエチレン(押出膜厚:20 μm)を介してラミネートした。

【0099】

(5)一方、紙基材(厚み385 μm)の一方の面に、コロナ放電処理を施した後、該コロナ放電処理面に、低密度ポリエチレン樹脂(押出温度:320℃、押出膜厚:25 μm)を使用し、これを押出コートして最外層を形成した。

【0100】

(6)上記紙基材の非コート面に、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤をグラビアコートし、膜厚0.1 g/m²(乾燥状態)のアンカーコート層を設け、その後、該アンカーコート層と、上記バリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜の面とを対向させ、その層間を、エチレン・メタクリル酸共重合体(E M A A、三井デュポンポリケミカル株式会社製ニユクレルN-1108C)(押出温度:295℃、押出膜厚:20 μm)を溶融押出し、サン

ドイッチラミネートにより積層し、PE 25 μm / 紙基材 385 μm / アンカーコート層 / EMAA 20 μm / 酸化アルミニウム蒸着膜 20 nm / ガスバリア性塗布膜 0.3 μm / 酸化珪素蒸着膜 10 nm / 二軸延伸PETフィルム 12 μm / アンカーコート層 / PE 20 μm / m-PEF 60 μm 、からなる積層材を得た。

【0101】

(7) 上記積層材を使用し、ゲーベルトップ型の液体用紙容器の形状に合わせて、縦あるいは横または斜め等に折り罫を刻設すると共に打ち抜き加工して、糊代部を有するブランク板を製造し、上記ブランク板の端面に、内容物の浸透、液漏れ等を防止するためにスカイプ・ヘミング処理を施して端面処理を行い、その後、糊代部にホットエア処理を行い、該糊代部のm-PEFを溶融し、その溶融面に、上記のブランク板の他方の端部を重ね合わせてその両者を貼り合わせて胴貼りシール部を形成して筒状のスリーブを製造した。上記で製造した筒状のスリーブのボトムの内面をホットエアにより炙り、その内面のm-PEFを溶融させて、プレスシールを行って底シール部を形成し、他方の開口部から果汁ジュースを充填した後、トップの内面をホットエアで炙り、その内面のm-PEFを溶融させて、プレスシールを行ってゲーベルトップシール部を形成して、内容物を充填包装した本発明にかかる密閉液体用紙容器を製造した。

10

【0102】

[比較例1]

上記実施例1の工程(3)において、プラズマ処理後のガスバリア性塗布膜表面に、酸化アルミニウム蒸着膜を形成する代わりに、該表面に、ウレタン系プライマー剤(DICグラフィックス株式会社製CVDプライマー(12))をダイレクトグラビア法によりコーティングしてプライマーコート層(0.25 μm)を形成し、さらにオゾン処理を行った以外は、実施例1と同様にして、プライマーコート層 / ガスバリア性塗布膜 0.3 μm / 酸化珪素蒸着膜 10 nm / 二軸延伸PETフィルム 12 μm 、からなるバリアフィルムを得た。

20

【0103】

実施例1と同様にして、該バリアフィルムのプライマーコート層のオゾン処理面に、EMAAを介して、紙基材をサンドイッチラミネートした。また、該バリアフィルムの二軸延伸PETフィルムの面に、アンカーコート層を設け、PEを介して、m-PEFをサンドイッチラミネートして、PE 25 μm / 紙基材 385 μm / アンカーコート層 / EMAA 20 μm / プライマーコート層 / ガスバリア性塗布膜 0.3 μm / 酸化珪素蒸着膜 10 nm / 二軸延伸PETフィルム 12 μm / アンカーコート層 / PE 20 μm / m-PEF 60 μm 、からなる積層材を得た。

30

【0104】

[比較例2]

上記実施例1において、ガスバリア性塗布膜を設けず、酸化珪素蒸着膜上に直接酸化アルミニウム蒸着膜を設けた以外は、実施例1と同様にして、酸化アルミニウム蒸着膜 20 nm / 酸化珪素蒸着膜 10 nm / 二軸延伸PETフィルム 12 μm 、からなるバリアフィルムを得た。

40

【0105】

実施例1と同様にして、該バリアフィルムの酸化アルミニウム蒸着膜の面に、EMAAを介して、紙基材をサンドイッチラミネートした。また、該バリアフィルムの二軸延伸PETフィルムの面に、アンカーコート層を設け、PEを介して、m-PEFをサンドイッチラミネートして、PE 25 μm / 紙基材 385 μm / アンカーコート層 / EMAA 20 μm / 酸化アルミニウム蒸着膜 20 nm / 酸化珪素蒸着膜 10 nm / 二軸延伸PETフィルム 12 μm / アンカーコート層 / PE 20 μm / m-PEF 60 μm 、からなる積層材を得た。

【0106】

[評価]

(1) 層間接着強度試験

50

実施例 1 及び比較例 1 で製造したバリアフィルムのそれぞれについて、酸化アルミニウム蒸着膜の面（実施例 1）、または、プライマーコート層の面（比較例 1）が、E M A A と対向するようにして、E M A A の樹脂温度 295、樹脂厚み 20 μ m と熱融着し、引張試験機（テンシロン万能試験機 R T C 1310 A、オリエンテック社製）を用いて、剥離速度 50 mm/min で、90°剥離試験を行い、二軸延伸 P E T フィルムと E M A A との間の 15 mm 当たりの剥離強度（N/15 mm）を測定した。

結果を表 2 に示す。

【0107】

【表 2】

表 2 層間接着強度試験結果

	剥離強度
実施例 1	2.85 N/15 mm
比較例 1	0.2 N/15 mm

10

【0108】

（2）ガスバリア性試験

酸素透過度の測定：

実施例 1 及び比較例 1 で製造した積層材のそれぞれについて、温度 23、湿度 90% RH の条件で、米国、モコン（M O C O N）社製の測定機〔機種名、O X T R A N〕にて、J I S K 7126 に準拠して、酸素透過度を測定した（サンプル数 N = 10）。結果を表 3 に示す。

20

水蒸気透過度の測定：

実施例 1 及び比較例 1 で製造した積層材のそれぞれについて、温度 40、湿度 100% RH の条件で、米国、モコン（M O C O N）社製の測定機〔機種名、P E R M A T R A N〕にて、J I S K 7129 に準拠して、水蒸気透過度を測定した（サンプル数 N = 10）。結果を表 3 に示す。

【0109】

30

【表 3】

表 3 ガスバリア性試験結果

	酸素透過度 [cc/m ² ·day]	水蒸気透過度 [g/m ² ·day]
実施例 1	0.16 ($\sigma=0.06$)	0.13 ($\sigma=0.09$)
比較例 1	0.31 ($\sigma=0.10$)	1.3 ($\sigma=0.16$)

40

【0110】

（3）減量試験

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で製造した積層材を用いて、900 ml 容カートン及び 2000 ml 容カートンを作成し、これに酒を充填し、密封した。次いで、これを 60 のオープン中に 15 日間放置後、質量を測定し、充填直後の質量からの減量値を求めた。結果を表 4 に示す。

【0111】

【表 4】

表 4 減量試験結果

	900ml 容カートン 減量値 [g]	2000ml 容カートン 減量値 [g]
実施例 1	3.66	5.48
比較例 1	5.32	11.13
比較例 2	7.16	11.08

10

【0112】

本発明の紙容器用バリアフィルムは、比較例に比して、高い層間接着強度を示した。また、ラミネート加工後及び製函加工後にも、高いガスバリア性、特に水蒸気バリア性を示し、比較例に比して、内容物の保護性に優れていた。

【符号の説明】

【0113】

- a . 酸化珪素蒸着膜
- b . ガスバリア性塗布膜
- c . 酸化アルミニウム蒸着膜
- d . 基材フィルム
- 1 . 最外層
- 2 . 紙基材層
- 3 . 熱融着性樹脂層
- 4 . バリア層
- 5 . 最内層
- 11 . 基材フィルム
- 21 . プラズマ化学気相成長装置
- 22 . 真空チャンバー
- 23 . 巻き出しロール
- 24 . 補助ロール
- 25 . 冷却・電極ドラム
- 26、27 . ガス供給装置
- 28 . 原料揮発供給装置
- 29 . 原料供給ノズル
- 30 . グロー放電プラズマ
- 31 . 電源
- 32 . マグネット
- 33 . 補助ロール
- 34 . 巻き取りロール
- 35 . 真空ポンプ
- 41 . 巻き取り式真空蒸着装置
- 42 . 真空チャンバー
- 43 . 巻き出しロール
- 44、45 . ガイドロール
- 46 . コーティングドラム
- 47 . るつば
- 48 . 蒸着源
- 49 . 酸素ガス吹出口
- 50 . マスク

20

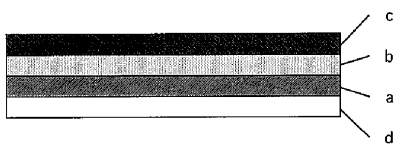
30

40

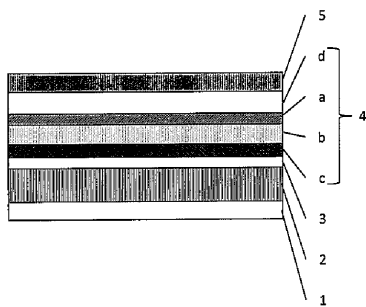
50

5 1、5 2 . ガイドロール
5 3 . 巻き取りロール

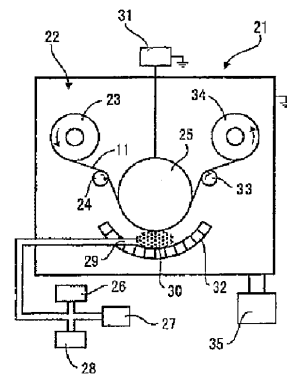
【 図 1 】



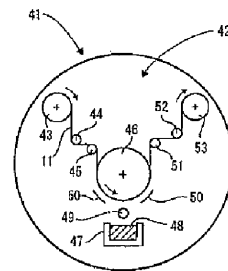
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 豊島 彰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 山田 新

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 3E060 AA01 BC04 DA11 DA20 DA30 EA03 EA13

3E086 AB01 AC07 AD02 BA04 BA13 BA14 BA15 BA33 BB02 BB05
BB90 CA11 CA28 CA29

4F100 AA19D AA20B AK01E AK04E AK21C AK68C AL01E AT00A BA04 BA05

BA07 BA10A BA10D DG10A EC03E EH46 EH46C EH66 EH66B EH66D

GB16 GB23 JD02 JD02C JK06 JL12 JL12E JM02B JM02D