

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7144737号
(P7144737)

(45)発行日 令和4年9月30日(2022.9.30)

(24)登録日 令和4年9月21日(2022.9.21)

(51)国際特許分類	F I
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 H
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D
B 3 2 B 7/027(2019.01)	B 3 2 B 7/027

請求項の数 5 (全26頁)

(21)出願番号	特願2018-195091(P2018-195091)	(73)特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(22)出願日	平成30年10月16日(2018.10.16)	(72)発明者	石丸 慎太郎 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内
(65)公開番号	特開2020-62782(P2020-62782A)	(72)発明者	春田 雅幸 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内
(43)公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)	審査官	加賀 直人
審査請求日	令和3年10月4日(2021.10.4)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヒートシール層と耐熱層と無機薄膜層をそれぞれ少なくとも1層以上有する積層体であって、前記ヒートシール層と前記耐熱層はいずれもエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルにより形成されてなり、前記各層を構成する各ポリエステルを構成する成分として、エチレングリコール以外のジオールモノマー成分として、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールのいずれか1種以上を含み、下記要件(1)~(5)を満たすことを特徴とする、積層体。

(1) ヒートシール層同士を140、0.2MPa、2秒でシールしたときのシール強度が8N/15mm以上30N/15mm以下

10

(2) 温度40、相対湿度90%RH環境下での水蒸気透過度が0.05[g/(m²・d)]以上4[g/(m²・d)]以下

(3) 温度23、相対湿度65%RH環境下での酸素透過度が0.05[cc/(m²・d・atm)]以上4[cc/(m²・d・atm)]以下

(4) 熱機械分析(TMA)により、単位断面積あたりの張力1.7N/mm²をかけながら、30から140まで10/分で昇温したときの、長手方向における変形率が0%以上10%以下

(5) 熱機械分析(TMA)により、単位断面積あたりの張力1.7N/mm²をかけながら、30から160まで10/分で昇温して160で1分保持後、160か

20

ら30 まで10 /分で冷却したときの、長手方向における変形率が-2%以上0%以下(値がマイナスの場合は収縮を示す)

【請求項2】

前記ヒートシール層又は前記耐熱層を構成する各ポリエステルを構成する成分として、テレフタル酸以外の酸成分としてイソフタル酸を含むことを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

前記ヒートシール層と前記耐熱層を構成する各ポリエステル成分の全モノマー成分中、前記エチレングリコール以外のジオールモノマー成分を含有し、該ジオールモノマー成分含有量が以下の(1)~(3)を満たすことを特徴とする請求項2に記載の積層体。

(1) ヒートシール層において30モル%以上50モル%以下

(2) 耐熱層において9モル%以上20モル%以下

(3) ヒートシール層と耐熱層との含有量の差が20モル%以上35モル%以下

【請求項4】

さらにオーバーコート層を有することを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の積層体。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の積層体を少なくとも一部に用いたことを特徴とする包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒートシール強度とガスバリア性に優れた積層体およびそれを用いた包装体に関するものであり、特にオーバーコート層を形成する工程やラミネート工程において、カスバリア層のクラックが少なくバリア性に優れる積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、食品、医薬品および工業製品に代表される流通物品の多くに、シーラントフィルムをヒートシール又はラミネートして得られた積層フィルムが、包装体や蓋材等の包装材料として用いられている。包装材料の最内面(内容物と接する面)には、高いシール強度を示すポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂や、アイオノマー、EMMA等のコポリマー樹脂からなるシーラント層が設けられている。これらの樹脂は、ヒートシールにより高い密着強度を達成することができることが知られている。

【0003】

しかし特許文献1に記載されているようなポリオレフィン系樹脂からなる無延伸のシーラントフィルムは、油脂や香料等の有機化合物からなる成分を吸着しやすいため、内容物の香りや味覚を変化させやすいという欠点を持っている。そのため、化成品、医薬品、食品等の包装にポリオレフィン系樹脂からなるシーラント層を最内層として使用するのには適さないケースが多い。

【0004】

一方、特許文献2に記載されているようなアクリロニトリル系樹脂からなるシーラントは、化成品、医薬品、食品等に含まれる有機化合物を吸着しにくいいため、包装材料の最内層として使用するのに適している。しかし、アクリロニトリル系フィルムは、低温域(150以下)におけるヒートシール強度が低いという問題がある。製袋工程において、ヒートシール温度が高温になると、シールバーのメンテナンス頻度が増えてしまうので生産性の観点で好ましくない。また、製袋の歩留まりを向上させるために、製袋ラインの高速化が進んでおり、この要求に対してもシール温度は低温であることが好ましい。アクリロニトリル系樹脂からなるシーラントは、これらの要求を満足できていない。

【0005】

このような問題に鑑みて、特許文献3には有機化合物の非吸着性と低温シール性をもつ

10

20

30

40

50

たポリエステル系シーラントが開示されている。しかし、特許文献3のシーラントは、ヒートシールしたときの熱により、熱収縮を起こすだけでなく、シーラントが融けて穴が空いてしまうという問題があった。例えばシーラントを用いた包装体を作製するとき、シーラントが熱収縮すると袋の形が崩れてしまうだけでなく、穴あきが生じると袋としての保存機能を果たすことができないため好ましくない。このように、特許文献3のシーラントには、耐熱性に改善の余地があった。

【0006】

そこで、特許文献4には耐熱性を向上させたシーラントが開示されている。特許文献4に記載のシーラントは、ヒートシール性を有する層とそれ以外の層を分け、これらの層の原料組成をそれぞれ別々に制御することにより、ヒートシール性と耐熱性を満足させている。しかし、特許文献4に記載のシーラントには、酸素や水蒸気といった気体を遮断する性能（ガスバリア性）がないため、内容物のシェルフライフが短い問題があった。

10

【0007】

従来、フィルムのガスバリア性を向上させる方策としては、蒸着によって無機薄膜からなる無機薄膜層を設ける手段がよく知られている。無機薄膜層を設ける際、基材となるフィルムを、フィルムロールから巻出して金属ロールを介して搬送する、いわゆるロールtoロール方式が採用されている。この方式は、基材フィルムが蒸着工程等の各工程を連続的に流れながら通過するので生産性が良く、好適に採用されている。

【0008】

近年では、さらに機能性を向上させるために、前述の無機薄膜層を設けたシーラントの上に、異なる層をさらに積層させることが多い。たとえば、有機物または無機物もしくは有機物と無機物の混合物からなる組成物がオーバーコートされることにより、さらなるガスバリア性の向上が期待される。たとえば特許文献5には、プラスチックフィルムの片面に、少なくとも金属酸化物薄膜層、及びトップコート（オーバーコート）層が順次積層されたガスバリアフィルムが開示されている。また、特許文献6には、合成樹脂からなる第一層と、第一層と同一の又は異なる組成物からなる第二層とを含む積層フィルムが開示されている。

20

【0009】

上記のように異なる層を積層させる場合にも、ロールtoロール方式が好適に採用されている。ただし、ロールtoロール方式では、フィルムが金属ロール間でたるまないように一定の張力をかける必要があり、この張力によるフィルムの変形（伸長）が問題となるケースが多い。特許文献1に記載されているような無延伸フィルムは、張力による伸長が大きいと、無機薄膜層を設けたとしても巨大欠陥（クラック）が入りやすくなり、ガスバリア性が低下してしまう。

30

【0010】

また、特許文献5や6に記載されているようなオーバーコート成膜またはラミネート工程（以下、オーバーコート成膜工程、ラミネート工程を二次加工工程、二次加工工程を出たフィルムを二次加工品と呼ぶ）では、基材となるガスバリアフィルムがガラス転移温度（ T_g ）以上に加熱されることが多く、熱収縮が生じる。この場合、やはり基材となるガスバリアフィルムにクラックが入りやすくなってしまっただけでなく、設けたオーバーコート層にもクラックが入る、また、ラミネートした場合にはカールが発生するといった問題が新たに生まれる。さらに、生産速度が高速化するのに伴い、フィルムが二次加工工程を出た後も温度が T_g 以上に保たれやすくなってしまっ（冷却速度が遅い）ため、基材フィルムが変形し続けて前述と同様に無機薄膜層やオーバーコート層にクラックが入りガスバリア性が低下する、または二次加工品にカールが生じるといった問題が多発している。さらに、二次加工工程で熱膨張を起こした後、冷却されることにより基材フィルムが収縮するため、やはり二次加工品にクラックによるガスバリア性の低下やカールが生じやすくなってしまっ。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 1 】

【文献】特許第 3 8 1 7 8 4 6 号公報

特開平 7 - 1 3 2 9 4 6 号公報

国際公開第 2 0 1 4 - 1 7 5 3 1 3 号

特開 2 0 1 7 - 1 6 5 0 5 9 号公報

特開 2 0 1 7 - 2 1 3 7 8 9 号公報

特開 2 0 1 6 - 1 7 9 6 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明は、前記のような従来技術の問題点を解消することを課題とするものである。すなわち、本発明の課題は、内容物の成分吸着が少なく、低温域で高いヒートシール強度を有し、オーバーコート層を設けてもガスバリア性を低下させないだけでなく、ラミネートしてもカールしないため、優れたガスバリア性や平面性を有することのできる二次加工適性に優れたシーラント積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明は、以下の構成よりなる。

1. ヒートシール層と耐熱層と無機薄膜層をそれぞれ少なくとも1層以上有する積層体であって、下記要件(1)~(5)を満たすことを特徴とする、積層体。

(1) ヒートシール層同士を140、0.2MPa、2秒でシールしたときのシール強度が8N/15mm以上30N/15mm以下

(2) 温度40、相対湿度90%RH環境下での水蒸気透過度が0.05[g/(m²・d)]以上4[g/(m²・d)]以下

(3) 温度23、相対湿度65%RH環境下での酸素透過度が0.05[cc/(m²・d・atm)]以上4[cc/(m²・d・atm)]以下

(4) 熱機械分析(TMA)により、単位断面積あたりの張力1.7N/mm²をかけながら、30から140まで10/分で昇温したときの、長手方向における変形率が0%以上10%以下

(5) 熱機械分析(TMA)により、単位断面積あたりの張力1.7N/mm²をかけながら、30から160まで10/分で昇温して160で1分保持後、160から30まで10/分で冷却したときの、長手方向における変形率が-2%以上0%以下(値がマイナスの場合は収縮を示す)

【 0 0 1 4 】

2. 前記ヒートシール層と前記耐熱層はいずれもエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルにより形成されてなり、前記各層を構成する各ポリエステルの構成成分として、エチレングリコール以外のジオールモノマー成分として、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールのいずれか1種以上、もしくはテレフタル酸以外の酸成分としてイソフタル酸を含むことを特徴とする1.に記載の積層体。

3. 前記ヒートシール層と前記耐熱層を構成する各ポリエステル成分の全モノマー成分中、前記エチレングリコール以外のジオールモノマー成分を含有し、該ジオールモノマー成分含有量が以下の(1)~(3)を満たすことを特徴とする2.に記載の積層体。

(1) ヒートシール層において30モル%以上50モル%以下

(2) 耐熱層において9モル%以上20モル%以下

(3) ヒートシール層と耐熱層との含有量の差が20モル%以上35モル%以下

4. さらにオーバーコート層を有することを特徴とする、1.~3.のいずれかに記載の積層体。

5. 前記1.~4.のいずれかに記載の積層体を少なくとも一部に用いたことを特徴とする包装体。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0015】

本発明の積層体は、内容物の成分吸着が少なく、低温域で高いヒートシール強度を有し、オーバーコート工程やラミネート工程等の二次加工で優れた加工性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】無機薄膜層を製造する装置の概略図である。

【図2】熱機械分析(TMA)により、張力印加時の変形率を求めた図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、ヒートシール層と耐熱層と無機薄膜層をそれぞれ少なくとも1層以上有する積層体であって、下記要件(1)~(5)を満たすことを特徴とする、積層体である。

(1) ヒートシール層同士を140、0.2MPa、2秒でシールしたときのシール強度が8N/15mm以上30N/15mm以下

(2) 温度40、相対湿度90%RH環境下での水蒸気透過度が0.05[g/(m²・d)]以上4[g/(m²・d)]以下

(3) 温度23、相対湿度65%RH環境下での酸素透過度が0.05[cc/(m²・d・atm)]以上4[cc/(m²・d・atm)]以下

(4) 熱機械分析(TMA)により、単位断面積あたりの張力1.7N/mm²をかけながら、30から140まで10/分で昇温したときの、長手方向における変形率が0%以上10%以下

(5) 熱機械分析(TMA)により、単位断面積あたりの張力1.7N/mm²をかけながら、30から160まで10/分で昇温して160で1分保持後、160から30まで10/分で冷却したときの、長手方向における変形率が-2%以上0%以下(値がマイナスの場合は収縮を示す)

以下、本発明である積層体について説明する。

【0018】

1. 積層体の特性

1.1. ヒートシール強度

本発明の積層体は、ヒートシール層同士を温度140、シール圧力0.2MPa、シール時間2秒でヒートシールした際のヒートシール強度が8N/15mm以上30N/15mm以下であることが好ましい。本発明の積層体の層構成については後述する。

ヒートシール強度が8N/15mm未満であると、ヒートシールした部分が容易に剥離されるため、包装袋として用いることができない。ヒートシール強度は9N/15mm以上が好ましく、10N/15mm以上がより好ましい。ヒートシール強度は大きいことが好ましいが、現状得られる上限は30N/15mm程度である。実用上は29N/15mmであっても十分好ましいものといえる。

【0019】

1.2. 水蒸気透過度

本発明の積層体は、温度40、相対湿度90%RH環境下での水蒸気透過度が0.05[g/(m²・d)]以上4g/m²以下でなければならない。水蒸気透過度が4[g/(m²・d)]を超えると、内容物を含む袋状体として使用した場合に、内容物のシェルフライフが短くなってしまいうため好ましくない。一方、水蒸気透過度が0.05[g/(m²・d)]より小さい場合はガスバリア性が高まり、内容物のシェルフライフは長くなるため好ましいが、現状の技術水準では0.05[g/(m²・d)]が下限である。水蒸気透過度の下限が0.05[g/(m²・d)]であっても実用上は十分といえる。水蒸気透過度の上限は3.8[g/(m²・d)]であると好ましく、3.6[g/(m²・d)]であるとより好ましい。

【0020】

1.3. 酸素透過度

10

20

30

40

50

本発明の積層体は、温度 23、相対湿度 65% RH 環境下での酸素透過度が $0.05 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ 以上 $4 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ 以下でなければならない。酸素透過度が $4 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ を超えると、内容物のシェルフライフが短くなってしまいうため好ましくない。一方、酸素透過度が $0.05 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ より小さい場合はガスバリア性が高まり、内容物のシェルフライフは長くなるため好ましいが、現状の技術水準では酸素透過度が $0.05 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ が下限である。酸素透過度の下限が $0.05 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ であっても実用上は十分といえる。酸素透過度の上限は $3.8 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ であると好ましく、 $3.6 [cc / (m^2 \cdot d \cdot atm)]$ であるとより好ましい。

10

【0021】

1.4. 張力印加時の加熱変形率

本発明の積層体は、長手方向において、単位断面積（幅×厚み）あたりの張力 $1.7 N / mm^2$ を印加しながら 30 から 140 まで $10 / 分$ で加熱したときの変形率が 0% 以上 10% 以下であると好ましい。長手方向の加熱変形率は、熱機械分析（TMA）を用いて測定する。詳細な測定方法は、実施例で記載する。なお、長手方向とはシーラントフィルムの製造における製膜方向をさし、後述の縦方向、MD方向と同義である。

長手方向の加熱変形率が 10% を超えると、二次加工工程で、基材となる積層体が伸びやすくなることを意味し、オーバーコート層を設けた場合にオーバーコート層にクラックが入りやすくなったりラミネート品がカールしてしまうため好ましくない。長手方向の加熱変形率は 9% 以下であるとより好ましく、8% 以下であるとさらに好ましい。長手方向の加熱変形率は 0% に近いほど、積層体の変形しにくいことになるので好ましい一方、加熱変形率が 0% 未満、すなわち積層体が収縮する場合もオーバーコート層にクラックが入りやすくなったりラミネート品がカールしてしまうため好ましくない。本発明においては、長手方向の加熱変形率の下限は 0% であり、1% であっても実用上は十分好ましいものといえる。

20

【0022】

1.5. 張力印加時の冷却変形率

本発明の積層体は、長手方向において、単位断面積（幅×厚み）あたりの張力 $1.7 N / mm^2$ を印加しながら室温から 160 まで $10 / 分$ で加熱して 160 で 1 分保持した後、160 から 30 まで $10 / 分$ で冷却したときの変形率が -2% 以上 0% 以下（値がマイナスの場合は収縮を示す）であると好ましい。長手方向の冷却収縮率は、熱機械分析（TMA）を用いて測定する。詳細な測定方法は、実施例で記載する。

30

長手方向の冷却収縮率が -2% を下回ると、二次加工工程を出た後に積層体が収縮しやすくなることを意味し、オーバーコート層にクラックが入りやすくなったりラミネート品がカールしてしまうため好ましくない。長手方向の冷却収縮率は -1.8% 以上であるとより好ましく、-1.6% 以上であるとさらに好ましい。長手方向の冷却収縮率は 0% に近いほど、積層体の変形しにくいことになるので好ましい一方、冷却収縮率が 0% を超える場合、すなわち積層体が伸長する場合もオーバーコート層にクラックが入りやすくなったりラミネート品がカールしてしまうため好ましくない。本発明において、冷却時には収縮のみを示すので上限は 0% である。長手方向の冷却収縮率の上限は -0.2% であっても実用上は十分好ましいものといえる。

40

【0023】

1.6. 温湯熱収縮率

本発明の積層体は、98 の温湯中で 10 秒間に亘って処理した場合における幅方向、長手方向の温湯熱収縮率がいずれも -5% 以上 5% 以下であると好ましい。収縮率が 5% を超えると、高温環境下での収縮が大きくなり、元の形状を保てなくなる。温湯熱収縮率は 4% 以下であるとより好ましく、3% 以下であるとさらに好ましい。一方、温湯熱収縮率が 0% を下回る場合、積層体が伸びることを意味しており、収縮率が高い場合と同様にフィルムが元の形状を維持できにくくなるため好ましくない。

50

【 0 0 2 4 】

1 . 7 . ヘイズ

本発明の積層体は、ヘイズが1%以上15%以下であることが好ましい。ヘイズが15%を超えると積層体の透明性が悪くなるため、袋等の包装体とした場合に中身の視認性が劣ることになる。ヘイズの上限は13%以下であるとより好ましく、11%以下であると特に好ましい。ヘイズは低くければ低いほど透明性が高くなって好ましいが、現状の技術水準では1%が下限であり、2%以上であっても実用上十分といえる。

【 0 0 2 5 】

1 . 8 . 厚み

本発明の積層体の厚みは特に限定されないが、3 μ m以上200 μ m以下が好ましい。積層体の厚みが3 μ mより薄いとヒートシール強度の不足や印刷等の加工が困難になるおそれがありあまり好ましくない。また積層体の厚みが200 μ mより厚くても構わないが、積層体の使用重量が増えてケミカルコストが高くなるので好ましくない。積層体の厚みは5 μ m以上160 μ m以下であるとより好ましく、7 μ m以上120 μ m以下であるとさらに好ましい。

【 0 0 2 6 】

1 . 9 . 内容物の種類と吸着量

本発明のシーラントは、化成品、医薬品、食品等に含まれる有機化合物を吸着しにくい特徴がある。前記の有機化合物としては、例えばd-リモネン、シトラール、シトロネラール、p-メントン、ピネン、テルピネン、ミルセン、カレン、ゲラニオール、ネロール、シトロネラール、テルピネオール、1-メントール、ネロリドール、ボルネオール、d1-カンファー、リコピン、カロテン、トランス-2-ヘキセナール、シス-3-ヘキセノール、 α -イオノン、セリネン、1-オクテン-3-オール、ベンジルアルコール、オクタールツロブテロール塩酸塩、酢酸トコフェロールなどの香気成分や薬効成分が挙げられる。

シーラントへの吸着量は、吸着条件（吸着物質の濃度、保管期間、温度等）によって異なるが、後述の実施例に示す方法で1週間保管した場合の吸着量が0 μ g/cm²以上2 μ g/cm²であると好ましい。吸着量0 μ g/cm²は、内容物がシーラントに全く吸着していないことを示す。吸着量は1.8 μ g/cm²以下であるとより好ましく、1.6 μ g/cm²以下であるとさらに好ましい。

本発明のシーラントは、ポリエステル系成分からなるヒートシール層を有しているため、類似した化学構造をもつ有機化合物に対しては吸着性が高まる恐れがある。具体的には、シーラントを構成するポリエステル系成分が酸素原子を4つ有するため、有機化合物の化学構造として、酸素原子数が多い（4つに近づく）ほど、シーラントに対する有機化合物の溶解度が増加して吸着性が高まる傾向にある。例えば、酸素原子が2つあるオイゲノールや酸素原子が3つあるサリチル酸メチルを含んだ内容物を包装すると、吸着量が2 μ g/cm²を超えやすくなってしまうため好ましくない。

【 0 0 2 7 】

2 . 積層体の層構成、層比率

本発明の積層体は、少なくともヒートシール層と耐熱層と無機薄膜層をそれぞれ少なくとも1層は有した、3層以上の構成である必要がある。各層に関する構成要件は後述するが、エチレンテレフタレート成分含有量が最も多い層が耐熱層となる。無機薄膜層と耐熱層は、どの位置にあっても構わないが、必要なヒートシール強度を発現させるためには、ヒートシール層を最外層にする必要がある。好ましい層の順番は、最外層をシール層と無機薄膜層とし、耐熱層を中間に有した構成である。

また、積層体の層構成は、ヒートシール層と耐熱層と無機薄膜層以外の層を1つ以上有していても構わない。具体的には、無機薄膜層の下に設けるアンカーコート層、無機薄膜層の上に設けるオーバーコート層や、本発明の積層体を構成する樹脂層以外の樹脂層（フィルム）等である。詳細は後述する。

積層体全体の厚みに対するヒートシール層の比率は、20%以上80%以下であることが好ましい。ヒートシール層の層比率が20%より少ない場合、積層体のヒートシール強

10

20

30

40

50

度が低下してしまうため好ましくない。ヒートシール層の層比率が80%を超えると、積層体のヒートシール強度は向上するが、耐熱性が低下してしまうため好ましくない。ヒートシール層の層比率は、30%以上～70%以下がより好ましい。

【0028】

無機薄膜層の厚みは、2nm以上100nm以下であると好ましい(積層体全体の厚みに対する無機薄膜層の厚み比率は、無視できるほど小さい)。無機薄膜層の厚みが2nmを下回ると、所定の酸素透過度や水蒸気透過度を満足しにくくなるため好ましくない。一方、無機薄膜層の厚みが100nmを上回っても、それに相当するガスバリア性の向上効果はなく、製造コストが高くなるため好ましくない。無機薄膜層の厚みは、5nm以上97nm以下であるとより好ましく、8nm以上94nm以下であるとさらに好ましい。

10

また、本発明の積層体の最表層(ヒートシール層を含む)には、フィルム表面の印刷性や滑り性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理などを施した層を設けることも可能であり、本発明の要件を逸しない範囲で任意に設けることができる。

【0029】

3. 積層体の構成原料

以下では、本発明で必須の実施態様である、ヒートシール層と耐熱層、無機薄膜層からなる3層構成を想定して説明する。なお、以下の説明では、シール層と耐熱層はひとまとめに「ポリエステル系樹脂層」と呼び、主に無機物からなる無機薄膜層と区別する。

【0030】

3.1. ポリエステル系樹脂層

20

3.1.1. ポリエステル原料の種類

本発明のポリエステル系樹脂層を構成するポリエステル原料の種類は、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成成分とするものである。ここで、「主たる構成成分とする」とは、全構成成分量を100mol%としたとき、50mol%以上含有することを指す。

また、本発明のポリエステル系樹脂層に使用するポリエステルにエチレンテレフタレート以外の成分を1種以上含むことが好ましい。エチレンテレフタレート以外の成分が存在することによって、ヒートシール層のヒートシール強度が向上するためである。耐熱層においては、エチレンテレフタレート以外の成分は少ない方が好ましいが、エチレンテレフタレート以外の成分を含むことによって、ヒートシール層との収縮率差を少なくすることができ、積層体のカールを小さくする効果がある。各成分の含有量はヒートシール層と耐熱層で異なるため後述する。

30

エチレンテレフタレートを構成するテレフタル酸以外の成分となりうるジカルボン酸モノマーとしては、例えばイソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸が挙げられる。ただし、3価以上の多価カルボン酸(例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物等)はポリエステル中に含有させないことが好ましい。上記のカルボン酸成分の中でも、イソフタル酸を用いることでヒートシール層同士のヒートシール強度を8N/15mm以上としやすくなるので好ましい。

【0031】

40

また、エチレンテレフタレートを構成するエチレングリコール以外の成分となりうるジオールモノマーとしては、例えばネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、2,2-ジエチル1,3-プロパングリオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパングリオール、2,2-イソプロピル-1,3-プロパングリオール、2,2-ジ-n-ブチル-1,3-プロパングリオール、ヘキサングリオール、1,4-ブタンジオール等の長鎖ジオール、ヘキサングリオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。ただし、ポリエステルには炭素数8個以上のジオール(例えば、オクタングリオール等)、または3価以上の多価アルコール(例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリンなど)を含有させないことが好ましい。

50

さらに、ポリエステルを構成する成分として、 ϵ -カプロラクトンやテトラメチレングリコールなどを含むポリエステルエラストマーを含んでいてもよい。ポリエステルエラストマーは、ポリエステル系樹脂層の融点を下げる効果があるため、特にヒートシール層に好適に使用することができる。

【0032】

これらのなかでも、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールのいずれか1種以上を用いることでヒートシール層同士のヒートシール強度を8 N / 15 mm以上としやすくなるので好ましい。ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールのいずれか1種以上を用いることがより好ましく、ネオペンチルグリコールを用いることが特に好ましい。

10

【0033】

本発明のポリエステル系樹脂層の中には、必要に応じて各種の添加剤、例えば、ワックス類、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、減粘剤、熱安定剤、着色用顔料、着色防止剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。また、積層体のすべり性を良好にする滑剤としての微粒子を、少なくとも積層体のいずれか一方の最表層に添加することが好ましい。微粒子としては、任意のものを選択することができる。例えば、無機系微粒子としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウムなどをあげることができ、有機系微粒子としては、アクリル系樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子などを挙げることができる。微粒子の平均粒径は、コールターカウンタにて測定したときに0.05 ~ 3.0 μ mの範囲内で必要に応じて適宜選択することができる。

20

本発明のポリエステル系樹脂層の中に粒子を配合する方法として、例えば、ポリエステル系樹脂(レジン)を製造する任意の段階において添加することができるが、エステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応開始前の段階でエチレングリコールなどに分散させたスラリーとして添加し、重縮合反応を進めるのが好ましい。また、ベント付き混練押し機を用いてエチレングリコールや水、そのほかの溶媒に分散させた粒子のスラリーとポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法や、乾燥させた粒子とポリエステル系樹脂原料とを混練押し機を用いてブレンドする方法なども挙げられる。

【0034】

3.1.2. ヒートシール層に含まれるポリエステル原料の分量

30

ヒートシール層に用いるポリエステルは、エチレンテレフタレートを構成するテレフタル酸およびエチレングリコール以外の成分となるジカルボン酸モノマーおよび/又はジオールモノマーの含有量が30モル%以上であることが好ましく、32モル%以上がより好ましく、34モル%以上が特に好ましい。また、前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマー含有量の上限は50モル%である。

ヒートシール層に含まれる前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマーが30モル%より低い場合、溶融樹脂をダイから押し出した後に例え急冷固化したとしても、後の延伸および熱固定工程で結晶化してしまうため、ヒートシール強度を8 N / 15 mm以上とすることが困難となってしまうため好ましくない。

一方、ヒートシール層に含まれる前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマーが50モル%以上である場合、積層体のヒートシール強度を高くすることができるものの、ヒートシール層の耐熱性が極端に低くなるため、ヒートシールするときにシール部の周囲がブロッキング(加熱用部材からの熱伝導によって、意図した範囲よりも広い範囲でシールされてしまう現象)してしまうため、適切なヒートシールが困難となる。エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマーの含有量は48モル%以下であるとより好ましく、46%以下であると特に好ましい。

40

【0035】

3.1.3. 耐熱層に含まれるポリエステル原料の分量

耐熱層に用いるポリエステルは、エチレンテレフタレートを構成するテレフタル酸およびエチレングリコール以外の成分となるジカルボン酸モノマーおよび/又はジオールモノ

50

マーの含有量が9モル%以上であることが好ましく、10モル%以上がより好ましく、11モル%以上が特に好ましい。また、前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマー含有量の上限は20モル%である。

耐熱層に含まれる前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマーが9モル%より低い場合、シール層との熱収縮率差が大きくなり、積層体のカールが大きくなってしまいうため好ましくない。耐熱層とシール層に含まれる前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマー含有量の差が大きくなると、熱固定中の各層における熱収縮率差が大きくなってしまい、たとえ熱固定後の冷却を強化してもシール層側への収縮が大きくなり、カールが大きくなってしまふ。

一方、耐熱層に含まれる前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマーが20モル%以上である場合、ヒートシールの際にかかる熱によって穴あきが生じるといったように、積層体の耐熱性が低下してしまうため好ましくない。前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマーの含有量は19モル%以下であるとより好ましく、18%以下であると特に好ましい。

また、カールを制御するための前記エチレンテレフタレート以外の成分となるモノマー含有量は、上記の各層単体での量に加えて、シール層と耐熱層との差が10モル%以上45モル%以下であるとより好ましく、11モル%以上44モル%以下であるとさらに好ましい。

【0036】

3.2. 無機薄膜層の原料種、組成

本発明の積層体を構成する無機薄膜層の原料種は特に限定されず、従来から公知の材料を使用することができ、所望のガスバリア性等を満たすために目的に合わせて適宜選択することができる。無機薄膜層の原料種としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛、鉄、マンガン等の金属、これら金属の1種以上を含む無機物または無機化合物があり、該当する無機化合物としては、前記金属の酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物等が挙げられる。これらの無機物または無機化合物は単体で用いてもよいし、複数で用いてもよい。特に、酸化ケイ素、酸化アルミニウムを単体（一元体）または併用（二元体）で使用することにより、積層体の透明性を向上させることができるため好ましい。無機化合物の成分が酸化ケイ素と酸化アルミニウムの二元体からなる場合、酸化アルミニウムの含有量は20質量%以上80質量%以下であると好ましく、25質量%以上70質量%以下であるとより好ましい。酸化アルミニウムの含有量が20質量%以下の場合、無機薄膜層の密度が下がり、ガスバリア性が低下する恐れがあるため好ましくない。また、酸化アルミニウムの含有量が80質量%以上であると、無機薄膜層の柔軟性が低下してクラックが発生しやすくなり、結果としてガスバリア性が低下する恐れが生じるため好ましくない。

無機薄膜層に使用する金属酸化物の酸素/金属の元素比は、1.3以上1.8未満であればガスバリア性のバラツキが少なく、常に優れたガスバリア性が得られるため好ましい。酸素/金属の元素比は、酸素および金属の各元素の量をX線光電子分光分析法（XPS）で測定し、酸素/金属の元素比を算出することで求めることができる。

【0037】

4. 積層体の製造条件

本発明の積層体は、ポリエステル系樹脂層を製造した後、その上から無機薄膜層を設ける製造方法が好ましい。積層体は、ポリエステル系樹脂層を製造した後に連続的に無機薄膜層を設けてもよい（オンライン成膜）し、一旦樹脂層を巻き取ってフィルムロールとした後、そのフィルムロールを巻き出して無機薄膜層設けて（オフライン成膜）もよい。以下では、オフライン成膜を想定した積層体の製造方法を記載する。

【0038】

4.1. ポリエステル系樹脂層の製膜条件

4.1.1. 溶融押し出し

本発明のポリエステル系樹脂層は、上記3.1.1.「ポリエステル系樹脂層の原料種」で記載したポリエステル原料を、押し出し機により溶融押し出しして未延伸のフィルム

10

20

30

40

50

を形成し、それを以下に示す所定の方法により延伸することによって得ることができる。なお、ポリエステル系樹脂層がヒートシール層と耐熱層、またはそれ以外の層を含む場合、各層を積層させるタイミングは延伸の前後いずれであっても構わない。延伸前に積層させる場合、各層の原料となる樹脂をそれぞれ別々の押し出し機によって溶融押し出しし、樹脂流路の途中でフィードブロック等を用いて接合させる方法を採用するのが好ましい。延伸後に積層させる場合、それぞれ別々に製膜した樹脂層（フィルム）を接着剤によって貼りあわせるラミネート、単独または積層させたフィルムの表層に溶融させたポリエステル樹脂を流して積層させる押出ラミネートを採用するのが好ましい。これらの中でも、延伸前に各層を積層させる方法が好ましい。

ポリエステル系樹脂は、前記のように、エチレンテレフタレート以外の成分となり得るモノマーを適量含有するように、ジカルボン酸成分とジオール成分の種類と量を選定して重縮合させることで得ることができる。また、チップ状のポリエステルを2種以上混合してポリエステル系樹脂層の原料として使用することもできる。

【0039】

原料樹脂を溶融押し出しするとき、各層のポリエステル系原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥するのが好ましい。そのように各層のポリエステル系原料を乾燥させた後、押出機を利用して200～300の温度で溶融して積層フィルムとして押し出す。押し出しはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用することができる。

その後、押し出しで溶融されたフィルムを急冷することにより、未延伸のフィルムを得ることができる。なお、溶融樹脂を急冷する方法としては、溶融樹脂を口金から回転ドラム上にキャストして急冷固化することにより実質的に未配向の樹脂シートを得る方法を好適に採用することができる。

ポリエステル系樹脂層は、無延伸、一軸延伸（縦（長手）方向、横（幅）方向のいずれか少なくとも一方向への延伸）、二軸延伸いずれの方式で製膜されてもよい。本発明の積層体の機械強度や生産性の観点からは、一軸延伸であることが好ましく、二軸延伸であることより好ましい。以下では、最初に縦延伸、次に横延伸を実施する縦延伸-横延伸による逐次二軸延伸法に主眼を置いて説明するが、順番を逆にする横延伸-縦延伸であっても、主配向方向が変わるだけなので構わない。また、縦方向と横方向を同時に延伸する、同時二軸延伸法でも構わない。

【0040】

4.1.2. 第一（縦）延伸

第一方向（縦または長手方向）の延伸は、未延伸フィルムを複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へと導入するとよい。縦延伸にあたっては、予熱ロールでフィルム温度が65～90になるまで予備加熱することが好ましい。フィルム温度が65より低いと、縦方向に延伸する際に延伸しにくくなり、破断が生じやすくなるため好ましくない。また90より高いとロールにフィルムが粘着しやすくなり、ロールへのフィルムの巻き付きや連続生産によるロールの汚れやすくなるため好ましくない。

フィルム温度が65～90になったら縦延伸を行う。縦延伸倍率は、1倍以上5倍以下とすると良い。1倍は縦延伸をしていないということなので、横一軸延伸フィルムを得るには縦の延伸倍率を1倍に、二軸延伸フィルムを得るには1.1倍以上の縦延伸となる。縦延伸倍率を1.1倍以上とすることにより、フィルムの長手方向に分子配向を与えて機械強度を増すことができるため、張力印加時の加熱変形率を10%以下としやすくなる。また縦延伸倍率の上限は何倍でも構わないが、あまりに高い縦延伸倍率だと横延伸しにくくなって破断が生じやすくなるので5倍以下であることが好ましい。

【0041】

4.1.3. 中間熱処理

第一（縦）延伸の後には、延伸によって生じたフィルムの収縮率を低減させるため、フィルムを加熱する工程（中間熱処理）があると好ましい。この中間熱処理の際には、フィルムの長さを一定に保ったまま加熱する定長加熱、またはフィルムを長手方向へ弛緩しながら

10

20

30

40

50

ら加熱するリラックス処理等を採用することができる。これらの中でも、縦延伸で生じたフィルム長手方向の収縮率を低減するためには、リラックス処理を採用することが好ましい実施態様である。

【0042】

長手方向へのリラックスにより、フィルム長手方向の収縮率を低減できるだけでなく、テンター内で起こるボーイング現象（歪み）を低減することもできる。後工程の第二（横）延伸や最終熱処理ではフィルム幅方向の両端が把持された状態で加熱されるため、フィルムの中央部だけが長手方向へ収縮するためである。長手方向へのリラックス率は0%以上70%以下（リラックス率0%はリラックスを行わないことを指す）であることが好ましい。長手方向へのリラックス率の上限は、使用する原料や縦延伸条件によって決まるため、これを超えてリラックスを実施することはできない。本発明のポリエステル系シーラントにおいては、長手方向へのリラックス率は70%が上限である。長手方向へのリラックスは、縦延伸後のフィルムを65～100以下の温度で加熱し、ロールの速度差を調整する（下流側のロール速度を遅くする）、またはクリップ間距離を縮める（下流側の移動速度を遅くする）ことで実施できる。加熱手段はロール、近赤外線、遠赤外線、熱風ヒータ等のいずれも用いる事ができる。また、長手方向へのリラックスは縦延伸直後でなくとも、例えば横延伸（予熱ゾーン含む）や最終熱処理でも長手方向のクリップ間隔を狭めることで実施することができ（この場合はフィルム幅方向の両端も長手方向へリラックスされるため、ボーイング歪みは減少する）、任意のタイミングで実施できる。

10

長手方向へのリラックス（リラックスを行わない場合は縦延伸）の後には、一旦フィルムを冷却することが好ましく、表面温度が20～40の冷却ロールで冷却することが好ましい。

20

【0043】

4.1.4.第二（横）延伸

第一（縦）延伸の後、テンター内でフィルムの幅方向（長手方向と直交する方向）の両端際をクリップによって把持した状態で、65～110で3～5倍程度の延伸倍率で横延伸を行うことが好ましい。横方向の延伸を行う前には、予備加熱を行っておくことが好ましく、予備加熱はフィルム表面温度が75～120になるまで行うとよい。

横延伸の後には、フィルムを積極的な加熱操作を実行しない中間ゾーンを通過させることが好ましい。テンターの横延伸ゾーンに対し、その次の最終熱処理ゾーンでは温度が高いため、中間ゾーンを設けないと最終熱処理ゾーンの熱（熱風そのものや輻射熱）が横延伸工程に流れ込んでしまう。この場合、横延伸ゾーンの温度が安定しないため、フィルムの厚み精度が悪化するだけでなく、ヒートシール強度や熱収縮率などの物性にもバラツキが生じてしまう。そこで、横延伸後のフィルムは中間ゾーンを通過させて所定の時間を経過させた後、最終熱処理を実施するのが好ましい。この中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、フィルムの走行に伴う随伴流、横延伸ゾーンや最終熱処理ゾーンからの熱風を遮断することが重要である。中間ゾーンの通過時間は、1秒～5秒程度で充分である。1秒より短いと、中間ゾーンの長さが不十分となって、熱の遮断効果が不足する。一方、中間ゾーンは長い方が好ましいが、あまりに長いと設備が大きくなってしまふので、5秒程度で充分である。

30

40

【0044】

4.1.5.最終熱処理

中間ゾーンの通過後は最終熱処理ゾーンにて、160以上250以下で熱処理を行うことが好ましい。最終熱処理温度が160未満であると、積層体としたときに張力印加時の加熱変形率が0%を下回る（収縮する）だけでなく、98温湯収縮率が5%よりも高くなってしまふため好ましくない。最終熱処理温度が高くなるほどフィルムの張力印加時の加熱変形率が0%を下回りにくくなり、98温湯収縮率は低下するが、250よりも高くなるとフィルムのヘイズが15%よりも高くなったり、最終熱処理工程中にフィルムが融けてテンター内に落下する場合があるため好ましくない。

50

最終熱処理の際、テンターのクリップ間距離を任意の倍率で縮めること（幅方向へのリラックス）によって幅方向の収縮率を低減させることができる。そのため、最終熱処理では、0%以上10%以下の範囲で幅方向へのリラックスを行うことが好ましい（リラックス率0%はリラックスを行わないことを指す）。幅方向へのリラックス率が高いほど幅方向の収縮率は下がるものの、リラックス率（横延伸直後のフィルムの幅方向への収縮率）の上限は使用する原料や幅方向への延伸条件、熱処理温度によって決まるため、これを超えてリラックスを実施することはできない。本発明のシーラントにおいては、幅方向へのリラックス率は10%が上限である。また、最終熱処理の際に、前述のとおり、長手方向において、テンターのクリップ間距離を任意の倍率で縮めること（長手方向へのリラックス）もできる。

10

最終熱処理ゾーンの通過時間は2秒以上20秒以下が好ましい。通過時間が2秒以下であると、フィルムの表面温度が設定温度に到達しないまま熱処理ゾーンを通過してしまうため、熱処理の意味をなさなくなる。通過時間は長ければ長いほど熱処理の効果が上がるため、2秒以上であることが好ましく、5秒以上であることがさらに好ましい。ただし、通過時間を長くしようとすると、設備が巨大化してしまうため、実用上は20秒以下であれば充分である。

【0045】

4.1.6. 冷却

最終熱処理ゾーン通過後は、冷却ゾーンにて10%以上30%以下の冷却風でフィルムを冷却することが好ましい。このとき、テント出口のフィルムの実温度が、シール層もしくは耐熱層いずれか低い方のガラス転移温度より低い温度になるよう、冷却風の温度を下げたり風速を上げたりして冷却効率を向上させることが好ましい。なお実温度とは、非接触の放射温度計で測定したフィルム表面温度のことである。テント出口のフィルムの実温度がガラス転移温度を上回ると、クリップで把持していたフィルム両端部が解放されたときにフィルムが熱収縮してしまう。このとき、フィルムは熱収縮率の大きいシール層へカールしてしまうため好ましくない。

20

冷却ゾーンの通過時間は2秒以上20秒以下が好ましい。通過時間が2秒以下であると、フィルムの表面温度がガラス転移温度に到達しないまま冷却ゾーンを通過してしまうため、カールが大きくなってしまう。通過時間は長ければ長いほど冷却効果が上がるため、2秒以上であることが好ましく、5秒以上であることがさらに好ましい。ただし、通過時間を長くしようとすると、設備が巨大化してしまうため、実用上は20秒以下であれば充分である。

30

後は、フィルム両端部を裁断除去しながら巻き取れば、ポリエステル系樹脂層のフィルムロールが得られる。

【0046】

4.2. 無機薄膜層の成膜条件

本発明の積層体を構成する無機薄膜層の成膜方法は特に限定されず、本発明の目的を損なわない限り公知の製造方法を採用することができるが、好ましくは蒸着法を採用することができる。例えば真空蒸着法、スパッター法、イオンプレーティングなどのPVD法（物理蒸着法）、あるいは、CVD法（化学蒸着法）などが挙げられる。物理蒸着法が好ましく、特に生産の速度や安定性の面から真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法における加熱方式としては、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱等を用いることができる。また、反応性ガスとして、酸素、窒素、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を用いたりしてもよい。また、基板にバイアス等を加える、基板温度を上昇あるいは冷却する等、本発明の目的を損なわない限りは成膜条件を変更してもよい。

40

【0047】

以下では、真空蒸着法による無機薄膜層の成膜方法を説明する。無機薄膜層を成膜する際、本発明を構成するポリエステル系樹脂層からなるフィルムを無機薄膜層の製造装置へ金属ロールを介して搬送する。無機薄膜層の製造装置の構成例としては、巻き出しロール

50

、コーティングドラム、巻き取りロール、電子ビーム銃、坩堝、真空ポンプからなる。フィルムは巻き出しロールにセットされ、コーティングドラムを経て巻き取りロールで巻き取られる。フィルムのパスライン（無機薄膜層の製造装置内）は真空ポンプによって減圧されており、坩堝にセットされた無機材料が電子銃から発射されたビームによって蒸発し、コーティングドラムを通るフィルムへと蒸着される。無機材料の蒸着の際、フィルムには熱がかかり、さらに巻き出しロールと巻き取りロールの間で張力も加えられる。フィルムにかかる温度が高すぎると、フィルムの熱収縮が大きくなるだけでなく、軟化が進むため、張力による伸長変形も起こりやすくなる。さらに、蒸着工程を出た後にフィルムの温度降下（冷却）が大きくなり、膨張後の収縮量（熱収縮とは異なる）が大きくなり、無機薄膜層にクラックが生じて所望のガスバリア性を発現しにくくなるため好ましくない。一方、フィルムにかかる温度は低いほど、フィルムの変形は抑制されるため好ましいものの、無機材料の蒸発量が少なくなることで無機薄膜層の厚みが低下するため、所望のガスバリア性を満たせなくなる懸念が生じる。フィルムにかかる温度は100以上180以下であると好ましく、110以上170以下であるとより好ましく、120以上160以下であるとさらに好ましい。また、フィルムにかかる張力が高すぎると、フィルムが伸長変形しやすくなるため好ましくない。一方、フィルムにかかる張力が低すぎると、フィルムが加熱されたことで生じる熱収縮を抑制できなくなり、やはり変形が大きくなるため好ましくない。フィルムにかかる単位断面積（幅×厚み）あたりの張力は、0.2 N/mm²以上3 N/mm²以下であると好ましく、0.6 N/mm²以上2.6 N/mm²以下であるとより好ましく、1 N/mm²以上2.2 N/mm²以下であるとさらに好ましい。

10

20

【0048】

5. アンカーコート層

本発明の積層体には、上記の無機薄膜層を成膜する前に、あらかじめ基材となる樹脂層にアンカーコートを施してもよい。アンカーコートを施すことにより、樹脂層と無機薄膜層との密着を高め、積層体のガスバリア性がさらに向上する。

【0049】

5.1. アンカーコート層の種類

アンカーコート層を構成する樹脂、架橋剤、化合物等の種類としては特に限定されず、オキサゾリン基含有樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、又はこれらの樹脂より2種以上を含む混合物、ポリビニルアセタールとポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とシランカップリング剤を組み合わせたもの、テトラエトキシシランやテトラメトキシシランをはじめとした珪素化合物あるいはその加水分解物と水酸基を有する水溶性高分子との混合物、シリコン系樹脂、ポリシラザン系樹脂とシラン化合物系樹脂との混合物等を用いることができる。

30

【0050】

5.2. アンカーコート層の成膜条件

アンカーコート層の成膜方法としては特に限定されず、公知の方法を任意に採用することができる。上記4.1.「ポリエステル系樹脂層の製膜条件」で挙げた樹脂層の製膜工程中にコーティング工程を設けるインラインコート法、本発明のポリエステル系樹脂層としてのフィルムをロールとして巻き取った後にコーティングを行うオフラインコート法いずれの方法でも構わない。オフラインコート法は、樹脂フィルムを巻き取った後、別の設備で巻き出してコーティングする分だけ生産性が劣るためインラインコート法が好ましい。インラインコート法では通常、上記4.1.「ポリエステル系樹脂層の製膜条件」で挙げた4.1.2.「第一（縦）延伸」または4.1.3.「中間熱処理」の後でコーティングを施し、4.1.4.「第二（横）延伸」から4.1.5.「最終熱処理」までの間（テンター内）で溶媒を乾燥させることとなる。そのため、コーティング液を乾燥する最高温度は、最終熱処理温度に依ることとなるが、通常は65以上250以下であれば十分である。コーティングの方法としては特に限定されず、グラビアコート法、リバースコート法、ディッピング法、ローコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、スク

40

50

リーン印刷法、スプレーコート法、グラビアオフセット法、ダイコート法、バーコート法等、公知の方法を採用することができる。

【0051】

6. オーバーコート層

本発明の積層体は、上記の「4.2. 無機薄膜層の成膜条件」で挙げた無機薄膜層を成膜した上に、耐擦過性やさらなるガスバリア性の向上等を目的としてオーバーコート層を設けることもできる。

6.1. オーバーコート層の種類

オーバーコート層を構成する樹脂、架橋剤、化合物等の種類は特に限定されないが、ウレタン系樹脂とシランカップリング剤からなる組成物、有機ケイ素およびその加水分解物からなる化合物、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する水溶性高分子、ポリビニルアルコール、ブテンジオールとビニルアルコールを含む樹脂等、従来から公知の材料を使用することができ、所望のガスバリア性等を満たすために目的に合わせて適宜選択することができる。

また、オーバーコート層は、本発明の目的を損なわない範囲で、帯電防止性、紫外線吸収性、着色、熱安定性、滑り性等を付与する目的で、各種添加剤が1種類以上添加されていてもよく、各種添加剤の種類や添加量は、所望の目的に応じて適宜選択することができる。

【0052】

6.2. オーバーコート層の成膜方法

オーバーコート層を成膜する際、本発明の積層体をコーティング設備へ金属ロールを介して搬送する。設備の構成例としては、巻き出しロール、コーティング工程、乾燥工程、巻き取り工程が挙げられる。オーバーコートの際、巻き出しロールにセットされた積層体が金属ロールを介してコーティング工程と乾燥工程を経て、最終的に巻き取りロールまで導かれる。コーティング方法は特に限定されず、グラビアコート法、リバースコート法、ディッピング法、ローコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、グラビアオフセット法、ダイコート法、バーコート法等、従来公知の方法を採用でき、所望の目的に応じて適宜選択することができる。これらの中でも、グラビアコート法、リバースコート法、バーコート法が生産性の観点で好ましい。乾燥方法は、熱風乾燥、熱ロール乾燥、高周波照射、赤外線照射、UV照射など、加熱する方法を1種類あるいは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0053】

乾燥工程では積層体が加熱され、さらに金属ロール間で張力も加えられる。乾燥工程で積層体が加熱される温度が高すぎると、積層体の熱収縮が大きくなるだけでなく、軟化が進むため、張力による伸長変形も起こりやすくなり、積層体の無機薄膜層にクラックが生じやすくなる。さらに、乾燥工程を出た後に積層体の温度降下（冷却）が大きくなり、その分だけ膨張後の収縮量（熱収縮とは異なる）が大きくなり、無機薄膜層やオーバーコート層にクラックが生じて所望のガスバリア性を満たしにくくなるため好ましくない。一方、積層体が加熱される温度は低いほど、積層体の変形は抑制されるため好ましいものの、コーティング液の溶媒が乾燥されにくくなるため、所望のガスバリア性を満たせなくなる懸念が生じる。積層体が加熱される温度は60以上200以下であると好ましく、80以上180以下であるとより好ましく、100以上160以下であるとさらに好ましい。また、積層体にかかる張力が高すぎると、積層体が伸長変形しやすくなるため好ましくない。一方、積層体にかかる張力が低すぎると、積層体が加熱されたことで生じる熱収縮を抑制できなくなり、やはり変形が大きくなるため好ましくない。積層体にかかる単位断面積（幅×厚み）あたりの張力は、0.2 N/mm²以上3 N/mm²以下であると好ましく、0.6 N/mm²以上2.6 N/mm²以下であるとより好ましく、1 N/mm²以上2.2 N/mm²以下であるとさらに好ましい。

【0054】

7. 本発明を構成するポリエステル系樹脂層以外の樹脂層

本発明の積層体は、上記の「4.2.無機薄膜層の成膜条件」で挙げた無機薄膜層の上や、「6.オーバーコート層」で挙げたオーバーコート層の上に、引張強度、衝撃強度、耐屈曲性等を向上させるといった目的で積層体の外側に、本発明のポリエステル系樹脂層とは他の樹脂層(フィルム)を積層させもよい。

【0055】

7.1.本発明を構成するポリエステル系樹脂層以外の樹脂層の種類

本発明を構成するポリエステル系樹脂層以外の樹脂層としてのフィルムは、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリオレフィン系等、任意の素材を設けることができる。この中でも、積層体の強度を向上させるにはポリアミド系フィルムもしくはポリエステル系フィルムの使用が好ましい。他の層を設ける場合、ヒートシール層に積層すると所定のヒートシール強度を満たせなくなる恐れがあるので、ヒートシール層以外の層に積層することが好ましい。他の層の積層方法については、後述する。

ポリアミド系フィルムの原料としては、例えば、ポリカプラミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン6/66)、エチレンアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン6/66/610)、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重合体(MXD-6)、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体(非晶質ナイロン)から選ばれる樹脂の1種、もしくはこれらの2種以上を混合した混合樹脂などが挙げられる。また、上記に挙げた樹脂よりなるフィルムの表面に接着改質層を設けることもできる。接着改質層の材料としては、アクリル樹脂、水溶性あるいは水分散性のポリエステル樹脂、アクリル系樹脂がグラフト共重合された疎水性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【0056】

ポリエステル系フィルムの原料としては、上記3.1.1.「ポリエステル系原料の種類」で挙げた原料に加えてポリエチレンテレフタレート好ましく使用することができる。

ポリオレフィン系フィルムの原料としては、例えば低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、エチレンオレフィン共重合体等が挙げられ、かかるエチレンオレフィン共重合体を得る際のオレフィンモノマーとしては、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等を用いることができる。

ポリアミド系フィルムやポリオレフィン系フィルムは、これらの原料をT-ダイ法やインフレーション法により押出して、無延伸、一軸延伸、二軸延伸いずれかの方法で製造することができる。

ポリエステル系フィルムは、これらの原料を上記4.1.「ポリエステル系樹脂層の製膜条件」で挙げた方法で製造することができる。

【0057】

7.2.本発明を構成するポリエステル系樹脂層以外の樹脂層の積層方法

本発明の積層体を、他のフィルムと接着させる方法としては、ドライラミネートや押出ラミネート、ヒートシール等、公知の方法を任意に採用することができる。

ドライラミネートの場合は、市販のドライラミネーション用接着剤を用いることができる。代表例としては、DIC社製ディックドライ(登録商標)LX-703VL、DIC社製KR-90、三井化学社製タケネート(登録商標)A-4、三井化学社製タケラック(登録商標)A-905などがある。

押出ラミネートの場合は、層間、または層とその他の層の間にポリエチレンなどを溶融させて接着させるが、層等の表面の接着性を高めるためにアンカーコート層を積層しておくことも好ましい。押出ラミネートに用いる樹脂の代表例としては、日本ポリエチレン社製ノパテック(登録商標)LC600A、住友化学社製スミカセン(登録商標)L405-H、東ソー社製ペトロセン(登録商標)225などがある。

【0058】

10

20

30

40

50

8 . 包装体の構成、製袋方法

本発明に係る積層体は、包装体として好適に使用することができる。包装体は、少なくとも一部が本発明に係る積層体で構成されていてもよいが、包装体の全部に本発明に係る積層体が存在している構成が、包装体のガスバリア性や機械強度等が向上するため好ましい。また、包装体は、本発明の積層体を含む任意の層構成とすることができるが、内容物に対する非吸着性、袋を製袋するときのヒートシール強度を考慮すると、本発明の積層体のヒートシール層が包装体の最内面（内容物と接する面）となる構成が好ましい。

本発明の積層体を有する包装体を製袋する方法は特に限定されず、ヒートバー（ヒートジョー）を用いたヒートシール、溶断刃を用いた溶断シール、ホットメルトを用いた接着、溶剤によるセンターシール等の従来公知の製造方法を採用することができる。

本発明に係る積層体を有する包装体は、食品、医薬品、工業製品等の様々な物品の包装材料として好適に使用することができる。

【実施例】

【0059】

次に、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例の態様に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

【0060】

< ポリエステル原料の調製 >

[合成例1]

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート（DMT）100モル%と、多価アルコール成分としてエチレングリコール（EG）100モル%とを、エチレングリコールがモル比でジメチルテレフタレートの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル%（酸成分に対して）用いて、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、重縮合触媒として三酸化アンチモン0.225モル%（酸成分に対して）を添加し、280 で26.7Paの減圧条件下、重縮合反応を行い、固有粘度0.75dl/gのポリエステル（A）を得た。このポリエステル（A）は、ポリエチレンテレフタレートである。ポリエステル（A）の組成を表1に示す。

【0061】

[合成例2]

合成例1と同様の手順でモノマーを変更したポリエステル（B）～（G）を得た。各ポリエステルの組成を表1に示す。表1において、TPAはテレフタル酸、IPAはイソフタル酸、BDは1,4-ブタンジオール、NPGはネオペンチルグリコール、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール、DEGはジエチレングリコールである。なお、ポリエステル（G）の製造の際には、滑剤としてSiO₂（富士シリシア社製サイリシア266）をポリエステルに対して7,000ppmの割合で添加した。各ポリエステルは、適宜チップ状にした。ポリエステル（B）～（G）の組成を表1に示す。

【0062】

10

20

30

40

50

【表 1】

ポリエステル原料	ポリエステルの原料組成 (mol%)							滑剤添加量 (ppm)
	ジカルボン酸成分		ジオール成分					
	TPA	IPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	
A	100	0	99	0	0	0	1	0
B	100	0	68	0	30	0	2	0
C	100	0	70	0	22	0	8	0
D	100	0	67	0	0	30	3	0
E	100	0	0	100	0	0	0	0
F	80	20	99	0	0	0	1	0
G	100	0	99	0	0	0	1	7000

10

【 0 0 6 3 】

[実施例 1]

シール層（A層）の原料としてポリエステルAとポリエステルBとポリエステルEとポリエステルGを質量比7：57：28：8で混合し、耐熱層（B層）の原料としてポリエステルAとポリエステルBとポリエステルEとポリエステルGを質量比52：34：6：8で混合した。

A層及びB層の混合原料はそれぞれ別々のスクリープ押出機に投入し、いずれも270で熔融させた。それぞれの熔融樹脂は、流路の途中でフィードブロックによって接合させてTダイより吐出し、表面温度30に設定したチルロール上で冷却することによって未延伸の積層フィルムを得た。積層フィルムは片側がA層、もう片側がB層（A層/B層の2種2層構成）となるように熔融樹脂の流路を設定し、A層とB層の厚み比率が50/50となるように吐出量を調整した。

20

冷却固化して得た未延伸の積層フィルムを複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が78になるまで予備加熱した後に4.1倍に延伸した。縦延伸直後のフィルムを熱風ヒータで100に設定された加熱炉へ通し、加熱炉の入口と出口のロール間の速度差を利用して、長手方向に20%リラックス処理を行った。その後、縦延伸したフィルムを、表面温度25に設定された冷却ロールによって強制的に冷却した。

30

【 0 0 6 4 】

リラックス処理後のフィルムを横延伸機（テンター）に導いて表面温度が105になるまで5秒間の予備加熱を行った後、幅方向（横方向）に4.0倍延伸した。横延伸後のフィルムはそのまま中間ゾーンに導き、1.0秒で通過させた。なお、テンターの中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、最終熱処理ゾーンからの熱風と横延伸ゾーンからの熱風を遮断した。

その後、中間ゾーンを通過したフィルムを最終熱処理ゾーンに導き、190で5秒間熱処理した。このとき、熱処理を行うと同時にフィルム幅方向のクリップ間隔を狭めることにより、幅方向に3%リラックス処理を行った。最終熱処理ゾーンを通過後はフィルムを30の冷却風で5秒間冷却した。このとき、テンター出口のフィルム実温度は40であった。両縁部を裁断除去して幅600mmでロール状に巻き取ることによって、厚さ30μmの二軸延伸フィルムを所定の長さにならして連続的に製造してフィルムロールを得た。

40

上記のフィルムロールの耐熱層側に、蒸着源としてアルミニウムを用いて、真空蒸着機にて酸素ガスを導入しながら真空蒸着法で酸化アルミニウム（AlO_x）薄膜を成膜して積層体を連続的に作製してロールを得た。無機薄膜層の厚みは15nmであった。

なお、蒸着工程の入口と出口には金属ロールを設けており、フィルムを金属ロールで抱かせて通過させた。金属ロールは、駆動モーターによって速度を調整することができるようになっており、上流側よりも下流側のロール速度を増加させる（ドロワーをかける）こと

50

でフィルムに張力を印加した。フィルムにかかる張力は、 1.7 N/mm^2 (幅 $1000 \text{ mm} \times$ 厚み $30 \mu\text{m}$ 換算で 50 N) とした。

得られた積層体の特性は後述の評価方法によって評価した。製造条件と評価結果を表 2 に示す。

【0065】

[実施例 2 ~ 7]

実施例 2 ~ 7 も実施例 1 と同様にして、原料の配合比率、第一延伸、中間熱処理、第二延伸、最終熱処理条件を種々変更したポリエステル系フィルムを製膜した後、無機薄膜層の種類と厚みを変更した積層体を連続的に作製してロールを得た。各積層体の製造条件と評価結果を表 2 に示す。なお、実施例 4、7 のポリエステル系樹脂層は第一延伸を横方向、第二延伸を縦方向とした逐次二軸延伸フィルム、実施例 2、5 のポリエステル系樹脂層は縦方向と横方向へ同時に延伸した同時二軸延伸フィルムである (表 2 中の実施例 2、5 については便宜上、第一延伸と第二延伸の欄に延伸条件を記載しているが、これらは同一条件で同時に延伸している)。

【0066】

[比較例 1]

シール層 (A 層) の原料としてポリエステル A とポリエステル B とポリエステル E とポリエステル G を質量比 7 : 75 : 10 : 8 で混合し、耐熱層 (B 層) の原料としてポリエステル A とポリエステル B とポリエステル E とポリエステル G を質量比 52 : 30 : 10 : 8 で混合した。

A 層及び B 層の混合原料はそれぞれ別々のスクリー押出機に投入し、いずれも 270°C で熔融させた。それぞれの熔融樹脂は、流路の途中でフィードブロックによって接合させて T ダイより吐出し、表面温度 30°C に設定したチルロール上で冷却することによって未延伸の積層フィルムを得た。積層フィルムは、最表層の両側が A 層、中間層が B 層 (A 層 / B 層 / A 層の 2 種 3 層構成) となるように熔融樹脂の流路を設定し、A 層と B 層合計の厚み比率が $50 / 50$ となるように吐出量を調整した。

冷却固化して得た未延伸の積層フィルムは、実施例 1 と同様にして、第一延伸、中間熱処理、第二延伸、最終熱処理条件を変更したポリエステル系フィルムを製膜した後、無機薄膜層の種類を変更した積層体を連続的に作製してロールを得た。なお、無機薄膜層は A 層のいずれか一方に蒸着して形成した。比較例 1 の積層体の製造条件と評価結果を表 2 に示す。

【0067】

[比較例 2]

比較例 2 は実施例 1 と同様にして、原料の配合比率、第一延伸、中間熱処理、第二延伸、最終熱処理条件を変更したポリエステル系フィルムを製膜した後、無機薄膜層の種類を変更した積層体を連続的に作製してロールを得た。比較例 2 の積層体の製造条件と評価結果を表 2 に示す。

【0068】

[比較例 3]

比較例 3 は実施例 1 と同様のポリエステル系フィルムを製膜した後、無機薄膜層を設けずに連続的に作製して (ヒートシール層と耐熱層からなるポリエステル系フィルムのみ) ロールを得た。比較例 3 のフィルムの製造条件と評価結果を表 2 に示す。

【0069】

[比較例 4]

比較例 4 のフィルムには、東洋紡株式会社製リックスフィルム (リニアローデンシティ・ポリエチレンフィルム、登録商標) L4103 - $30 \mu\text{m}$ を使用した。このフィルムの片側に、蒸着源としてアルミニウム素を用いて、真空蒸着機にて酸素ガスを導入しながら真空蒸着法で酸化アルミニウム (AlO_x) 薄膜を成膜して積層体を連続的に作製してロールを得た。無機薄膜層の厚みは 15 nm であった。比較例 4 の積層体の製造条件と評価結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
シール層(A層)の原料組成(質量%)	ポリエステルA	7	7	0	0	7	0	0	7	92	7	L4103 (オレフィン)
	ポリエステルB	57	57	0	0	75	0	0	75	0	57	
	ポリエステルC	0	0	92	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエステルD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエステルE	28	28	0	0	10	0	0	10	0	28	
	ポリエステルF	0	0	0	92	0	92	92	0	0	0	
	ポリエステルG	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
耐熱層(B層)の原料組成(質量%)	ポリエステルA	52	52	92	94	52	94	94	52	92	52	
	ポリエステルB	34	34	0	0	34	0	0	30	0	34	
	ポリエステルC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエステルD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエステルE	6	6	0	0	6	0	0	10	0	6	
	ポリエステルF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエステルG	8	8	8	6	8	6	6	8	8	8	
エチレングリコール以外のモノマー成分量(mol%)	ヒートシール層	44.4	44.4	29.3	18.4	32.9	18.4	18.4	32.9	1.0	44.4	
	耐熱層	16.3	16.3	1.0	1.0	16.3	1.0	1.0	18.7	1.0	16.3	
	第1ヒートシール層+耐熱層	28.1	28.1	28.3	17.4	16.6	17.4	17.4	14.2	0.0	28.1	
層構成	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B/A	A/B	A/B	
原料樹脂の押し出し比率(A層%/B層%)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	
延伸方式	方式	逐次二軸	同時二軸	逐次二軸	逐次二軸	同時二軸	逐次二軸	逐次二軸	逐次二軸	逐次二軸	逐次二軸	
	方向(第一→第二)	縦→横	縦横同時	縦→横	横→縦	縦横同時	縦→横	横→縦	縦→横	縦→横	縦→横	
第一延伸	延伸温度(°C)	78	85	88	90	87	80	85	90	95	78	
	延伸倍率	4.1	3.8	4.1	3.9	4.0	3.5	3.8	4.1	3.9	4.1	
中間熱処理	加熱炉温度(°C)	100	—	100	100	—	100	100	90	50	100	
	リラクセス率(%)	20	—	20	8	—	20	6	20	0	20	
第二延伸	延伸温度(°C)	105	85	110	115	87	110	115	95	110	105	
	延伸倍率	4.0	3.8	4.0	2.6	4.0	4.2	2.4	4.0	4.0	4.0	
最終熱処理	温度(°C)	190	210	180	180	210	200	210	115	230	190	
	縦方向へのリラクセス率(%)	0	10	0	7	5	0	5	0	0	0	
	横方向へのリラクセス率(%)	3	10	3	0	8	6	0	3	2	3	
	冷却温度(°C)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	出口フィルム温度(°C)	40	40	40	40	40	40	40	40	50	40	
フィルムの厚み(μm)	30	30	30	30	30	30	50	30	30	30	30	
無機薄層製造時の張力(N/mm ²)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	—	1.7
無機薄層	種類	AlOx	AlOx	AlOx/SiOx	SiOx	AlOx	SiOx	AlOx/SiOx	AlOx/SiOx	AlOx	なし	AlOx
	厚み(nm)	15	15	30	15	15	15	15	15	15	15	15
140°Cヒートシール強度(N/15mm)	22	24	20	8	19	12	31	14	0	22	7	
張力1.7N/mm ² 印加時の変形率(%)	加熱時(30°Cから140°Cまで)	1.3	0.6	1.5	0.9	0.6	0.6	0.5	-3.1	1.5	1.4	>20
	冷却時(160°Cから30°Cまで)	-0.7	-0.3	-0.9	-0.3	-0.5	-0.6	-0.7	-0.4	-0.8	-0.8	—
ガスバリア性	水蒸気透過度(g/m ² ・d)	1.4	1.3	1.1	1.1	1.3	1.2	1.3	8	0.8	42	2
	酸素透過度(cc/m ² ・d・atm)	1.6	1.5	1.2	1.3	1.4	1.4	1.4	9	0.9	108	13
	判定	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
98°C沸湯熱収縮率(%)	縦方向	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8	0.5	0.4	17	0.9	0.8	0.1
	横方向	1.8	0.8	2.1	0.9	0.7	1.1	1	25	2.5	1.9	0.1
	判定	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
吸着性	リモネン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	メントール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

※実施例2、5は、第一延伸、第二延伸を同時に延伸。第一延伸を縦方向、第二延伸を横方向とする。

【 0 0 7 1 】

< 積層体の評価方法 >

積層体の評価方法は以下の通りである。なお、積層体の面積が小さいなどの理由で長手方向と幅方向が直ちに特定できない場合は、仮に長手方向と幅方向を定めて測定すればよく、仮に定めた長手方向と幅方向が真の方向に対して90度違っているからといって、とくに問題を生ずることはない。

【 0 0 7 2 】

[ヒートシール強度]

ヒートシール強度はJIS Z 1707に準拠して測定した。具体的な手順を示す。ヒートシラーにて、サンプルのヒートシール面同士を接着した。ヒートシール条件は、上バー温度140、下バー温度30、圧力0.2MPa、時間2秒とした。接着サンプルは、シール幅が15mmとなるように切り出した。剥離強度は、万能引張試験機「DSS-100」(島津製作所製)を用いて引張速度200mm/分で測定した。剥離強度は、15mmあたりの強度(N/15mm)で示す。

【 0 0 7 3 】

[張力印加時の変形率]

長手方向30mm×幅方向4mmのサイズのサンプルを切り出し、熱機械分析装置(T

10

20

30

40

50

MA、セイコーインスツルメンツ社製)を用いて測定した。チャック間距離は20mmとし、専用のチャックを用いてサンプルをプローブに取り付けた。サンプルをセットした後、張力を 1.7 N/mm^2 (幅4mm×厚み30 μm 換算で約200mN)一定として、炉内温度を30 から160 まで10 /分で昇温後に160 で1分保持し、160 から30 まで10 /分で冷却した。この測定により得られた変形率について、30 から140 までの加熱時、160 から30 までの冷却時、それぞれの変形率を記録した。30 から140 まで加熱変形率、160 から30 までの冷却変形率は、それぞれ下記式1、2に従って算出した。なお、変形率について、正の値であるとフィルムの伸長を、負の値であるとフィルムの収縮を示す。

加熱変形率 = [{ 加熱前 (30) の長さ - 加熱後 (140) の長さ } / 加熱前 (30) の長さ] × 100 (%) 式1

冷却変形率 = [{ 冷却前 (160) の長さ - 冷却後 (30) の長さ } / 冷却前 (160) の長さ] × 100 (%) 式2

【0074】

[ガスバリア性]

水蒸気透過度と酸素透過度をガスバリア性として、以下の方法によって評価した。

水蒸気透過度はJIS K 7126 B法に準じて測定した。水蒸気透過度測定装置(PERMATRAN-W3/33MG MOCOS社製)を用いて、温度40、湿度90%RHの雰囲気下において、積層体のシール層側から無機薄膜層側に調湿ガスが透過する方向で水蒸気透過度を測定した。

酸素透過度はJIS K 7126-2法に準じて測定した。酸素透過量測定装置(OX-TRAN 2/20 MOCOS社製)を用いて、温度23度、湿度65%RHの雰囲気下において、積層体のシール層側から無機薄膜層側に酸素が透過する方向で酸素透過度を測定した。

なお、水蒸気透過度と酸素透過度の測定前には、それぞれ湿度65%RH環境下でサンプルを4時間放置して調湿した。

得られた水蒸気透過度と酸素透過度の結果を、以下の基準で判定した。

判定

水蒸気透過度が4 [g / (m² · d)] 以下

かつ酸素透過度が4 [cc / (m² · d · atm)] 以下

判定×

水蒸気透過度が4 [g / (m² · d)] より大きい

または酸素透過度が4 [cc / (m² · d · atm)] より大きい

【0075】

[温湯熱収縮率]

サンプルを10cm×10cmの正方形に裁断し、 98 ± 0.5 の温水中に無荷重状態で3分間浸漬して収縮させた後、 25 ± 0.5 の水中に10秒間浸漬し、水中から出した。その後、サンプルの縦および横方向の寸法を測定し、下式3にしたがって各方向の熱収縮率を求めた。なお、測定は2回行い、その平均値を求めた。

熱収縮率 = { (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ } × 100 (%) 式3

縦および横方向の熱収縮率を以下の基準で評価した。判定基準は以下の通りである。

判定 熱収縮率 5%以下

判定× 熱収縮率 5%より大きい

【0076】

[吸着性]

積層体を10cm×10cmの正方形に裁断し、ヒートシール面を内側にした状態で2枚を重ね、フィルム端部より1cmの位置をヒートシールして袋を作成した。袋に内容物0.5mlの入ったアルミカップを入れ、積層体端部より1cmの位置をヒートシールして袋を閉じて密閉した。前記内容物にはD-リモン(東京化成工業株式会社製)、L-メントール(ナカライテスク株式会社製)を使用した。30 環境下で20時間保持した

10

20

30

40

50

後、フィルム袋のアルミカップの口部に接する面より $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の正方形を切り取り、切り取ったフィルムを抽出溶媒 4 mL に浸した状態で、超音波で 30 分間抽出した。抽出溶媒には 99.8% エタノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）を用いた。島津製作所社製のガスクロマトグラフ「GC-14B」を用いて抽出溶液中の内容物の濃度を定量した。ガスクロマトグラフは、カラムに「GC-14A Glass I.D. $2.6 \times 1.1\text{ m}$ PET-HT 5% Unipor HP $80/100$ （ジーエルサイエンス社製）」、検出器に FID、キャリアガスに N_2 を用い、キャリアガス流量 35 mL/分 、注入量 $1\text{ }\mu\text{L}$ にて面積百分率法で定量した。吸着量はヒートシール面 1 cm^2 あたりの吸着量（ $\mu\text{g/cm}^2$ ）で示し、低吸着性を以下のように判定した。

判定 $0\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 以上、 $2\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 未満

判定 $2\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 未満

判定 \times $10\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 以上

【0077】

<オーバーコート層の積層>

[調合条件]

以下に示す A ~ D の材料を、表 3 に示す割合で混合し、オーバーコート液を調合した。

A：水性ポリウレタン樹脂の水性分散体

B：テトラエトキシシラン加水分解溶液

C：ポリビニルアルコール

D：ブテンジオール・ビニルアルコール共重合体

【0078】

[成膜方法]

積層体を巻き取ったロールから積層体を巻き出し、無機薄膜層の上（無機薄膜層がない場合は耐熱層側）に、表 3 で示した調合液をそれぞれ塗工してオーバーコート層を連続的に設けた。具体的には、調合液をバーコーターで塗工し、温度 120 、風速 15 m/秒 に設定した乾燥炉へ導いて連続的にオーバーコート層を成膜した。なお、乾燥炉の入口と出口には金属ロールを設けており、フィルムを金属ロールで抱かせて通過させた。金属ロールは、駆動モーターによって速度を調整することができるようになっており、上流側よりも下流側のロール速度を増加させる（ドロワーをかける）ことでフィルムに張力を印加した。フィルムにかかる張力は、 1.7 N/mm^2 （幅 $1000\text{ mm} \times$ 厚み $30\text{ }\mu\text{m}$ 換算で 50 N ）とした。本発明の積層体においては、二次加工用の積層体として二次加工時の高い張力にも適応できることが必要であるため、高めの張力設定としている。

【0079】

<オーバーコート層積層体の評価方法>

[ガスバリア性]

上記<積層体の評価方法>で記載した[ガスバリア性]の評価方法と同様の方法により、ガスバリア性を評価した。

【0080】

[ヒートシール強度]

上記<積層体の評価方法>で記載した[ヒートシール強度]の評価方法と同様の方法により、 140 ヒートシール強度を評価した。

【0081】

[吸着性]

上記<積層体の評価方法>で記載した[吸着性]の評価方法と同様の方法により、リモネンとメントール吸着性を評価した。

得られたオーバーコート層積層体の評価結果を表 3 に示す。

【0082】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
オーバーコート層	調査比率(%)											
	A	60	0	40	0	50	0	60	0	—	50	
	B	0	55	0	0	0	50	0	50	—	0	
	C	40	45	60	0	50	50	40	50	—	50	
	D	0	0	0	100	0	100	0	0	—	0	
ガスバリア性	厚み(mm)											
		300	300	300	500	300	600	1000	300	300	なし	300
		0.8	0.5	0.6	0.5	1.3	0.4	1.3	4	2	42	1.1
140℃ヒートシール強度(N/15mm)	水蒸気透過度(g/m ² ・d)											
		0.9	0.7	0.6	0.5	0.6	0.5	0.4	5	2	108	5
		○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
吸着性	酸素透過度(cc/m ² ・d・atm)											
		21	24	21	9	18	12	33	12	0	24	5
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	判定											
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	リモネン											
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
	メントール											
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	

10

20

30

40

【0083】

[積層体の評価結果]

表 2、3 より、実施例 1 から 7 までの積層体はいずれも、ヒートシール強度、張力印加時の変形率、ガスバリア性、熱収縮率、吸着性を満足しており、オーバーコート層を積層したときにもガスバリア性が優れていた。

一方、比較例 1 の積層体は、張力印加時の変形率が大きいため、オーバーコート層を積層してもガスバリア性は低かった。そのため、二次加工用の積層体としては不適であった。

比較例 2 の積層体はヒートシール強度がゼロとなったため、シーラントとしては不適であった。

50

比較例 3 のフィルムは無機薄膜層がないためガスバリア性に劣る結果となった。

比較例 4 の積層体は、張力印加時の変形率が大きいため、オーバーコート層を積層してもガスバリア性は低かった。さらに、ヒートシール強度が低だけでなく、リモネン、メントールの吸着性が劣っていたため、低吸着性のシーラントとしては不適であった。

【産業上の利用可能性】

【0084】

【符号の説明】

【0085】

- | | | |
|---|--------------|----|
| 1 | 巻き出しロール | |
| 2 | 積層体（矢印は流れ方向） | 10 |
| 3 | コーティングドラム | |
| 4 | 巻き取りロール | |
| 5 | 電子銃 | |
| 6 | 蒸着材料 | |
| 7 | 電子ビーム | |
| 8 | 蒸着粒子 | |
| 9 | 真空ポンプ | |

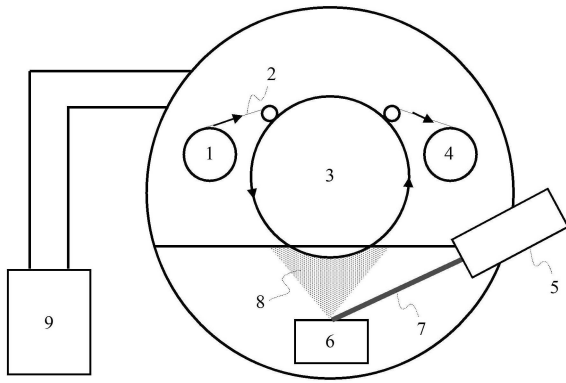
20

30

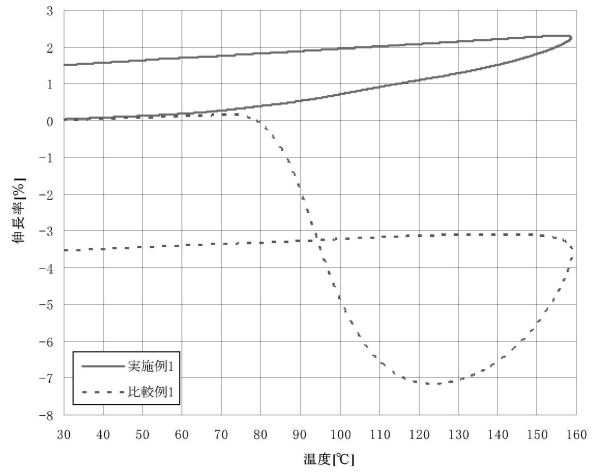
40

50

【図面】
【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2018/150997(WO, A1)

特開平7-186318(JP, A)

特開2002-240184(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B32B 27/36

B32B 27/00

B65D 65/40

B32B 7/027