

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4836623号

(P4836623)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl.

F 1

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 1 0 1

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 1 0 2

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-81082 (P2006-81082)	(73) 特許権者	000142252
(22) 出願日	平成18年3月23日 (2006. 3. 23)		株式会社興人
(65) 公開番号	特開2007-253477 (P2007-253477A)		東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
(43) 公開日	平成19年10月4日 (2007. 10. 4)	(72) 発明者	久保田 修壮
審査請求日	平成20年3月31日 (2008. 3. 31)		熊本県八代市松江町74-1-601
		(72) 発明者	永江 修一
			熊本県八代市花園町2-8-408
		(72) 発明者	石原 晋一郎
			熊本県八代市古閑中町2375-13
		審査官	常見 優

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム及びガスバリア積層材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチックフィルムからなる基材の片面に、接着層、バリアコート層がこの順に積層されたガスバリアフィルムであって、前記バリアコート層がアルコキシシランおよび／またはアルコキシシラン重縮合物の加水分解後にポリビニルアルコールと混合した混合物（アルコキシシランおよび／またはアルコキシシランの重縮合物の加水分解物から生成する珪素酸化物と、ポリビニルアルコールの重量比が60/40～80/20）であり、前記接着層中に無機フィラーが接着層に対し1～30wt%添加された、20～90%RH条件下での酸素透過度が10cc/m²・atm・24h以下であり、シーラント層と積層後もガスバリアコート層にクラックが入らない外観の良いガスバリアフィルム。

10

【請求項 2】

無機フィラーがシリカ粒子である請求項1記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】

接着層が2液硬化型ウレタン系接着剤である請求項1又は2記載のガスバリアフィルム。

【請求項 4】

プラスチックフィルムが延伸ポリアミドフィルム、延伸ポリプロピレンフィルム又は延伸ポリエステルフィルムである請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 5】

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガスバリアフィルムのバリアコート層の上に、更にシーラント層が積層されたガスバリア積層材。

【請求項 6】

シーラント層がドライラミネート法又は押出しラミネート法で積層されたものである、請求項 5 記載のガスバリア積層材。

【請求項 7】

シーラント層が無延伸ポリエチレン又は無延伸ポリプロピレンフィルムである請求項 5 又は 6 記載のガスバリア積層材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野等に用いられる、ガスバリア性、特に酸素遮断性に優れ、かつ、外観、透明性等に優れたガスバリアフィルム及びガスバリア積層材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては油脂の酸化や蛋白質の変質等を抑制して味や鮮度を保持するために、また医薬品においては有効成分の変質を抑制して効能を維持するために、さらに精密電子部品においては金属部分の腐食を抑制して絶縁不良等を防ぐために、包装材料を透過する酸素による影響を防止する必要がある、気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

20

そのために、塩化ビニリデン樹脂をコートしたポリプロピレン（KOP）やポリエチレンテレフタレート（KPET）あるいはエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）など一般にガスバリア性が比較的高いと言われる高分子フィルムをガスバリアフィルムとして用いた包装フィルム、あるいは酸化珪素（SiO_x）などの珪素酸化物薄膜を透明高分子からなる基材上に真空蒸着などの手段によって設けた蒸着フィルムをガスバリアフィルムとして用いた包装フィルムが一般的に使用されてきた。

【0003】

ところが、EVOHを用いた包装フィルムは、温度や湿度の影響を受け易く、その変化によっては更にガスバリア性が低下することがあり、KOPやKPET等の塩化ビニリデン樹脂を用いた包装フィルムは、使用後の廃棄において焼却処理すると塩素ガスを発生するため、これが酸性雨の原因の一つになると言われ、最近では敬遠される傾向がある。

30

また、珪素酸化物薄膜を透明高分子からなる基材上に真空蒸着などの手段によって設けた蒸着フィルムは、屈曲等によって蒸着膜にクラックが入りやすく、結果としてガスバリア性が低下することがある。

【0004】

そこで、これらの欠点を克服した包装フィルムとして、水溶性の無機物もしくはポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高いガスバリア性を発現させる方法として、ポリビニルアルコール（PVA）等の親水性高分子溶液と金属アルコキシドの加水分解溶液を混合しフィルムにコート後乾燥、熱処理し親水性高分子と金属アルコキシド間で相互に作用させることによりガスバリア性の付与を行う方法が提案されている（特許文献 1）。これらの方法は金属酸化物が有する優れたガスバリア性と高分子が有する柔軟性を兼ね備えており、高いガスバリア性と屈曲するような乱暴な取扱いにも耐えうる実用性を有している。

40

更に、ポリビニルアルコールにかえて、ポリビニルアルコールにエチレン・ビニルアルコールコポリマーを混合して用いたもの（特許文献 2）、ポリビニルアルコールとして変性ポリビニルアルコールを用いたもの（特許文献 3）等の報告もあり、また、シラン化合物としてイミノ基を有するアルコキシシランを用い、乾燥してガスバリア層を形成した後エージングする方法（特許文献 4）も報告されている。

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらバリアコート層とプラスチック基材には実用上十分な接着強度はなく、ガスバリアフィルムとして使用する場合、バリアコート層とプラスチック基材間に接着層を設ける必要がある。接着層を設けた場合、金属アルコキシドの加水分解溶液を含有するバリアコート層を接着層上で乾燥する工程において金属アルコキシドの加水分解物の溶媒の蒸発による乾燥前後での体積変化が非常に大きく局部的にその応力が集中するため、弾性率の低い柔らかい未硬化の接着層上ではその収縮力に接着層が耐えられず破壊され、バリアコート層にまでクラックが発生し緻密な膜とすることが難しく、バリア性の低下を招いていた。このため良好なガスバリア性発現のためには、乾燥工程の温湿度制御等の精密制御が必要となり作業が煩雑となるという問題があった。

10

また、ガスバリアフィルムをシーラントフィルムと張り合わせる工程において、基材フィルムとバリアコート層の間の接着層の弾性率が低いと該工程中の熱及び張力により接着層から塑性破壊され、バリアコート層にクラックが入るという問題が生じていた。

【特許文献 1】特開平 4 - 3 4 5 8 4 1 号公報、同 6 - 1 9 2 4 5 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 1 9 5 0 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 1 4 3 1 9 7 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 9 2 8 1 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

20

本発明は上記従来の欠点を解決するものであり、幅広い乾燥条件でガスバリア性を発現させることが可能で、かつ、ラミネート加工する時の機械的・熱的ストレスに対して十分に耐えうることができる、塗膜の密着強度の強い、ガスバリア性、特に酸素遮断性に優れたガスバリア層を有する、安価なガスバリアフィルム及びガスバリア積層材を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、接着層に無機フィラーを添加することにより、弾性率が高く剛直な接着層とすることができ、課題を解決できることを見だし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

30

(1) プラスチックフィルムからなる基材の片面に、接着層、バリアコート層がこの順に積層されたガスバリアフィルムであって、前記バリアコート層がアルコキシシランおよび/またはアルコキシシラン重縮合物の加水分解物とポリビニルアルコールとの混合物(アルコキシシランおよび/またはアルコキシシランの重縮合物の加水分解物から生成する珪素酸化物と、ポリビニルアルコールの重量比が 6 0 / 4 0 ~ 8 0 / 2 0) であり、前記接着層中に無機フィラーが接着層に対し 1 ~ 3 0 w t % 添加された、2 0 - 9 0 % R H 条件下での酸素透過度が $1 0 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 2 4 \text{ h}$ 以下であるガスバリアフィルム、

(2) 無機フィラーがシリカ粒子である上記 (1) 記載のガスバリアフィルム、

(3) 接着層が 2 液硬化型ウレタン系接着剤である上記 (1) 乃至 (2) 記載のガスバリアフィルム、

40

(4) プラスチックフィルムが延伸ポリアミドフィルム、延伸ポリプロピレンフィルム又は延伸ポリエステルフィルムである上記 (1) ~ (3) のいずれかーに記載のガスバリアフィルム、

(5) 上記 (1) ~ (4) のいずれかーに記載のガスバリアフィルムのシーラント層の上に、更にシーラント層が積層されたガスバリア積層材、

(6) シーラント層がドライラミネート法又は押しシラミネート法で積層されたものである、上記 (5) 記載のガスバリア積層材、

(7) シーラント層が無延伸ポリエチレン又は無延伸ポリプロピレンフィルムである上記 (5) 乃至 (6) 記載のガスバリア積層材、

を提供するものである。

50

【発明の効果】

【0008】

本発明によると、接着層を弾性率が高く剛直なものとしたため、バリアコート層の幅方向の収縮を抑えクラックを防ぎ、厚み方向へ収縮させるため、幅広い乾燥条件でガスバリア性を発現させることができ、かつ、ラミネート加工する時の機械的・熱的ストレスに対して十分に耐えうるることができる、ガスバリア性、特に酸素遮断性に優れ、かつ可撓性、透明性、耐湿性、耐溶剤性等に優れたガスバリア層を有するガスバリアフィルム、ガスバリア積層材である。

また、塗膜の密着強度が強いため、クラックの入らない外観の良いガスバリアフィルム、ガスバリア積層材を安価に提供できるという効果も奏する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

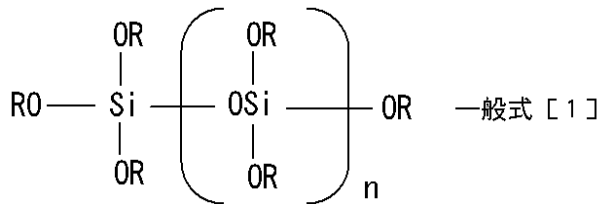
【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用されるアルコキシシランおよびその重縮合物は下記一般式〔1〕で表わされる。式中、 n は1～10の整数であり、 R は炭素数1～4のアルキル基で同一でも異なっても良い。また、これらの混合物であっても良い。

【0010】

【化1】



20

【0011】

また、本発明で用いられるポリビニルアルコールは、特に限定されないが、80%以上のけん化物好ましく、より好ましくは完全けん化が用いられる。完全けん化の方がアルコキシシランが加水分解した加水分解物との相溶性が良く、より緻密なバリア層を形成する。

ポリビニルアルコールの重合度は200から3,500が好ましい。

30

【0012】

本発明に用いられるプラスチックフィルムとは、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；ポリアミド-6、ポリアミド-6,6、ポリメタキシレンアジバミドなどのポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルなどのビニル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリフェニレンスルフィド；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の熱可塑性樹脂を主成分とする。これらの熱可塑性樹脂は単独重合体であっても共重合体であってもよい。なお、本発明に用いられるプラスチックフィルムは、上記熱可塑性樹脂に限定されることなく、セロファンに代表される非熱可塑性フィルムも用いることができる。

40

本発明の基材とはこれらの樹脂をフィルム状に成型したものが用いられる。未延伸フィルムや一軸または二軸に延伸したものいずれも使用できるが、バリア層をコートするときのコートしやすさ、バリア材の強度の観点から延伸ポリアミドフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムないしは延伸ポリエステルフィルムが最も好ましい。

【0013】

本発明のガスバリアフィルムは、プラスチックフィルムからなる基材の片面に、接着層、バリアコート層がこの順で積層されたものである。

50

接着層に使用できる接着剤としては、無機フィラーの分散を妨げないものであれば一般的な接着剤が使用できる。接着剤としては、カルボキシ基、酸無水物基、オキサゾリル基、チオイソシアネート基、エポキシ基を含む化合物を含有したものであり、具体的には、ポリエステルポリオール系接着剤、ポリエーテルポリオール系接着剤、ポリウレタンポリオール系接着剤、ポリエーテルポリウレタンポリオール系接着剤、ポリエステルポリウレタンポリオール系接着剤、オキサゾリン含有ポリマー系接着剤、エポキシ系接着剤等が例示されが、中でも、2液硬化型ウレタン系接着剤が好ましい。

【0014】

接着層には、無機フィラーが添加される。

用いられる無機フィラーとしては、接着層中に均一に微分散し目的の硬さ（弾性率）及び透明性を得る事が出来れば特に限定はされず、具体的にはシリカ、タルク、アルミナ、ウンモ、炭酸カルシウム等が挙げられ、中でもシリカ粒子が特に好ましい。

これら無機フィラーは、表面未処理のもの、表面処理したもの、ともに使用できる。

無機フィラーの添加量は、接着層100重量部に対して1～30重量部、好ましくは3～30重量部である。無機フィラーの添加量が1重量部よりも少ないと目的の効果を得られない。また、無機フィラーの添加量が30重量部よりも多いと透明性の低下等の問題を生じる。

無機フィラーの分散方法としては、通常の分散方法、例えば、機械的剪断による分散、超音波による分散等を用いることができる。

【0015】

プラスチックフィルムへの接着層の塗布・乾燥は、公知の方法、例えば、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、メイヤーバーコーティング法、ナイフコート法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法、スクリーン印刷、グラビアコート、などの各種印刷法が挙げられる。

乾燥後の接着層の厚みは、0.03～0.40 μ m、好ましくは0.06～0.20 μ mが望ましい。厚さが0.03 μ m未満であると、十分な接着力が発現しない。一方、厚さが0.40 μ mを超えると透明性が低下し、コストアップともなるので好ましくない。

【0016】

本発明における接着層の上に積層されるバリアコート層は、上記一般式[1]で表されるアルコキシシランおよび/またはアルコキシシラン重縮合物の加水分解液、と、ポリビニルアルコール溶液とを混合、塗布することにより得られる。

アルコキシシランとアルコキシシラン重縮合物の加水分解溶液は、アルコキシシランとアルコキシシラン重縮合物を水、酸および有機溶媒を含む溶液中で加温することにより調製できる。このときアルコキシシラン加水分解物の重縮合も同時に起こる。用いられる水の量はアルコキシシランの珪素1原子に対し6～10モルである。10モルより多いと加水分解したシリケートの重縮合が進行しすぎて溶液がゲル化する。ゲル化した液は本発明で使用されるポリビニルアルコール溶液と均一に混合することができない。また6モルより少ないとアルコキシシランの加水分解が進行しきれずに均一の溶液を得ることが実質上困難である。

アルコキシシランおよびアルコキシシランの重縮合物の加水分解および重縮合の触媒として作用する酸は、塩酸や硝酸等の鉱酸やその他の無機酸が好適に用いられる。加水分解時のpHは、好ましくは0.5～4.5、より好ましくは2.0～4.0である。pHが4.5より大きいと加水分解が進行しない。pHが0.5より小さいと加水分解は十分に進行するものの同時に重縮合の進行も著しく、溶液がゲル化する。加水分解時の温度は、30～60 好ましくは40～55 である。60 より高いと重縮合が進行し溶液がゲル化する。また30 より低いと加水分解が十分に進行せずより長い時間を要し実用的でない。加水分解時間は溶液のpHおよび温度によって変わるが概ね30～400分である。

加水分解時に用いられる有機溶媒としてはメチルアルコール、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-ブタノールなどが用いられ、特にエ

10

20

30

40

50

チルアルコールおよびイソプロピルアルコールが好適に用いられる。

【0017】

アルコキシシランおよびアルコキシシラン重縮合物の加水分解物とポリビニルアルコールとの混合は、高湿度下においても高い酸素バリア性を有するガスバリアフィルムを得るため、バリアコート層中の珪素酸化物 (SiO_2 換算) とポリビニルアルコールの重量比が、100重量部：25～110重量部、好ましくは100重量部：30～65重量部である必要がある。ポリビニルアルコールの重量比が25重量部より低い場合、バリア層の柔軟性が十分でなくクラックを生じやすばかりでなく、ガスバリア性も低下する。110重量部より大きい場合もガスバリア性が低下する。

【0018】

このようにして調製したバリアコート層用コート液を用いて、プラスチックフィルムからなる基材に塗布するには、通常のコーティング法を用いることができる。例えば、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、メイヤーバーコーティング法、ナイフコート法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法、スクリーン印刷、グラビアコート、などの各種印刷法が挙げられる。

乾燥後のバリアコート層厚みは、0.1～3.0 μm 、好ましくは0.3～1.5 μm が望ましい。厚さが0.1 μm 未満であると、十分なガスバリア性が発現しない。一方、厚さが3.0 μm を超えると、クラックの発生や不十分な密着強度によって、ガスバリア性が低下し、コストアップともなるので好ましくない。

【0019】

バリアコート層は、塗布後、乾燥およびエージングを行い、高湿度下においても高いガスバリア性を有するバリアコート層を形成させる。乾燥は、ドライヤー内温度150以下、好ましくは50～120で1～30秒行う。150より高い温度で乾燥した場合や乾燥時間が30秒より長い場合は、塗膜の体積収縮が著しくなりその結果塗膜にクラックが発生し外観を損なうばかりでなくガスバリア性も低下する。さらに乾燥後、雰囲気温度20～80で24時間以上、好ましくは40～60で36時間以上エージングを行う。80よりも高いとプラスチックフィルムからなる基材の平面性が損なわれ、印刷適性等の加工適性が悪くなるので好ましくない。また20より低い場合、十分なエージング効果が得られない。このエージング処理によってバリア層の緻密化とシリケートおよびポリビニルアルコールの水素結合を主とする強固な相互作用が形成され、高湿下での時間の経過によってガスバリア性の低下が小さい実用性の高い透明ガスバリアフィルムが得られる。

【0020】

本発明のガスバリアフィルムは、20 - 90% RH条件下での酸素透過度が10 cc / m² · atm · 24 h以下のものである。

酸素透過率がこれを越えると、高湿度下に長時間おくと十分な酸素遮断性を示さないことがある。

【0021】

本発明においては、更に、上記ガスバリアフィルムのバリアコート層の上に、シーラント層が積層されたガスバリア積層材が提供される。

シーラント層は、ガスバリアフィルムより融点が低いフィルムを主体とする層であれば限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレン、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体を含むエチレン共重合体、アイオノマー等の樹枝からなる単層のフィルム、あるいは、これらの樹脂2種以上からなる多層であってもよい。具体的には、ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等を、ポリプロピレンとしては、ホモタイプポリプロピレン、ランダムタイプポリプロピレン、ブロックタイプポリプロピレンを、酸変性ポリプロピレン樹脂としては、不飽和カルボン酸がグラフトされたランダムタイプポリプロピレン、ホモタイプポリプロピレン、ブロックタイプポリプロピレン等を

10

20

30

40

50

、酸変性ポリエチレン樹脂としては、不飽和カルボン酸がグラフトされた線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンまたは中密度ポリエチレン、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体を含むエチレン共重合体等を例示することができる。

これらの中では、無延伸ポリエチレンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルムが特に好ましい。

【0022】

シーラント層は、それ自体公知の、ドライラミネート法、押出しラミネート法等の方法により、基材に積層される。

接着剤も公知のものが使用でき、例えばドライラミネート法では2液硬化タイプのポリエステルポリオール系接着剤、ポリエーテルポリオール系接着剤、ポリウレタンポリオール系接着剤、ポリエーテルポリウレタンポリオール系接着剤、ポリエステルポリウレタンポリオール系接着剤等が、押出しラミネート法では、イミン系、チタネート系、エステル系、ウレタン系等が例示される。

10

【実施例】

【0023】

以下、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。

なお、各物性の測定に用いた装置および条件は以下の通りである。

【0024】

・酸素透過度測定

イリノイ社製酸素透過度測定装置model 8000を用いた。

20

測定は、20 - 90%RHで48時間測定した。

【0025】

・ドライラミネート適性評価

ドライラミネート適性の評価として、一定の張力下でのガスバリアフィルムの耐熱性の試験を行った。

すなわち、ガスバリアフィルムのフィルム流れ方向に2.0kg/mの張力を加え、様々な温度で1分間保持後のガスバリアフィルムの外観の状態を観察した。

【0026】

・押出しラミネート適性評価

シーラントフィルムとして直鎖状低密度ポリエチレン30 μ m(東セロ社製; T.U.X M C S)、押出し樹脂厚み20 μ m、押出し樹脂温度300 $^{\circ}$ Cで、ガスバリアフィルムとシーラントフィルムを溶融樹脂に加圧加工する工程の加重を0.20~0.35kg/mまで変化させて、ガスバリアフィルムの外観の状態を観察した。

30

【0027】

・剥離強度

ドライラミネート用接着剤TM-265/CAT-RT37(東洋モートン社製)を使用し、直鎖状低密度ポリエチレン50 μ m(東セロ社製; T.U.X F C D)とラミネート後、引張試験機(ORIENTEC社製 TENSILON RTA-100)を使用し、引張速度100mm/min、フィルム幅15mmに於いて測定を行った。

【0028】

・透明性評価

JIS K7136の透明プラスチック材料のヘーズ測定方法により、NIPPON DENSHOKU社製 Haze Meter NDH2000を使用しヘーズの測定を行った。

40

【0029】

実施例1

エチルシリケート40(コルコート社製 SiO₂分40% 5量体)の珪素1原子に対して8.3倍モルの純水および珪素酸化物の重量に対して1.2倍のエタノールを加え、1N塩酸を用いてpHを2.8にした後、撈拌しながら50 $^{\circ}$ Cで3.5時間加水分解を行った。この溶液を冷却後、純水を添加し珪素酸化物濃度が8重量%の透明な溶液を得た。

50

またポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-110、ケン化度98-99%、平均重合度1000）を純水に溶解し、濃度7重量%の水溶液を得た。珪素酸化物とポリビニルアルコールの重量比が70/30となるように上記溶液を混合攪拌してバリアコート液を得た。次に接着剤の調整として2液硬化型接着剤AD-335AE/CAT-60（東洋モートン社製）を濃度3.5重量%、固形分比がAD-335AE/CAT-60=1.00/2.35になるように酢酸エチル、トルエンを用いて調整後、接着剤固形分100重量部に対して12.3重量部の表面疎水化処理を行ったシリカ粒子（日本アエロジル社製 AEROSIL R972）を添加し超音波分散を行い接着剤を得た。

延伸ナイロンフィルム（興人社製二軸延伸ポリアミドフィルム「ボニール」、厚み15μm）上に上記接着剤をメイヤーバーでコートし、100℃で15秒間乾燥し厚さ0.1μmの接着層を作製した。次いで、接着層上に上記バリアコート液をメイヤーバーでコートし、110℃で15秒間乾燥した。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で70℃であった。フィルムを一旦室温に戻した後、55℃でエージングし本発明のガスバリアフィルムを得た。このフィルムのコート層の厚みは1.0μmであった。

このフィルムを20-90%RHで48時間調湿した後、同条件で酸素ガスの透過度、及び外観の状態、剥離強度、ヘーズを測定し、結果を表1に示した。

また、ドライラミネート適性評価結果について表2、押出しラミネート適性評価結果について表3に示した。

【0030】

実施例2

実施例1において、シリカ粒子を日産化学工業社製 オルガノシリカゾル TOL-STに変更した以外は実施例1と同様の方法でフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で70℃であった。

このフィルムを20-90%RHで48時間調湿した後、同条件で酸素ガスの透過度、及び外観の状態、剥離強度、ヘーズを測定し、結果を表1に示した。

【0031】

実施例3

実施例1において、延伸ナイロンフィルムにかえて延伸ポリプロピレンフィルム（二村化学社製 FOK-P）を用い、2液硬化型接着剤AD-76H5/CAT-60（東洋モートン社製）を濃度10.0重量%、固形分比がAD-76H5/CAT-60=3.20/1.00、接着剤固形分100重量部に対するシリカ粒子の添加量を20.0重量部に変更した以外は実施例1と同様の方法でフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で70℃であった。

このフィルムを20-90%RHで48時間調湿した後、同条件で酸素ガスの透過度、及び外観の状態、剥離強度、ヘーズを測定し、結果を表1に示した。

【0032】

実施例4

実施例1において、延伸ナイロンフィルムを延伸ポリエステルフィルム（三菱化学ポリエステル社製）に変更した以外は実施例1と同様の方法でフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で70℃であった。

このフィルムを20-90%RHで48時間調湿した後、同条件で酸素ガスの透過度、及び外観の状態、剥離強度、ヘーズを測定し、結果を表1に示した。

【0033】

比較例1

実施例1において、シリカ粒子の添加量を接着剤固形分100重量部に対して40重量部に変更した以外は実施例1と同様の方法でフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で70℃であった。

このフィルムの外観の状態、剥離強度、ヘーズを測定し、結果を表1に示した。

【0034】

比較例2

10

20

30

40

50

実施例 1 において、シリカ粒子の添加を行わなかった以外は実地例 1 と同様の方法でフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で 70 であつた。

このフィルムの外観の状態、剥離強度を測定し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 3 5 】

比較例 3

実施例 1 において、接着層を設けなかった以外は実地例 1 と同様の方法でフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で 70 であつた。

このフィルムを 20 - 90 % R H で 48 時間調湿した後、同条件で酸素ガスの透過度、及び外観の状態、剥離強度、ヘーズを測定し、結果を表 1 に示した。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	外観	酸素ガス透過度 (cc/m ² ·atm·24hr)	剥離強度 (gf/15mm)	ヘーズ (%)
実施例 1	良好	6.2	900	1.5
実施例 2	良好	6.4	850	1.3
実施例 3	良好	4.9	320	2.5
実施例 4	良好	5.8	400	3.0
比較例 1	良好	6.6	800	6.3
比較例 2	クラック	—	850	—
比較例 3	良好	4.2	150	1.0

【 0 0 3 7 】

本発明のガスバリアフィルムは、外観が良好で剥離強度も強く高湿度下でも酸素ガスの透過度が 10 cc / m² · 24 H r · a t m 以下を維持していた。一方、接着層に添加するシリカ粒子の量を増やした比較例 1 の場合は外観、酸素透過度、剥離強度については良好な結果が得られたものの透明性については大きく低下していることが分かる。また、接着層にシリカ粒子の添加を行わなかった比較例 2 の場合はバリアコート層にクラックが発生し外観の状態を著しく低下させていた。一方、接着層がない比較例 3 の場合は、外観、酸素透過度、透明性については良好な結果が得られたものの剥離強度については大きく低下しており実用上十分な強度が得られていないことが分かる。

【 0 0 3 8 】

比較例 4

実施例 1 において、シリカ粒子の添加を行わず、かつ、バリコート層乾燥時の乾燥条件を 80 で 15 秒に変更した以外は実地例 1 と同様の方法で外観の良好なフィルムを得た。バリアコート層乾燥時のフィルムの温度は赤外温度計で 46 であつた。

本フィルムのドライラミネート適性評価結果について表 2、押出しラミネート適性評価結果について表 3 に示した。

【 0 0 3 9 】

【表 2】

	各乾燥機設定温度下でのフィルムの外観						
	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
実施例 1	良好	良好	良好	良好	良好	良好	クラック
比較例 4	良好	良好	クラック	—	—	—	—

【 0 0 4 0 】

【表 3】

	押出しラミネート時の加重変化に於けるフィルムの外観		
	2. 0kg/m	2. 5kg/m	3. 0kg/m
実施例1	良好	良好	良好
比較例4	良好	クラック	クラック

【 0 0 4 1 】

本発明のガスバリアフィルムは、一定の張力下で高温に於いても良好な外観を維持することが出来ており、ドライラミネート加工を行う場合であってもその外観を損なうことなく加工でき、乾燥温度を高く設定できるため、生産性、残留溶剤の低減性等が優れた積層材が得られる事が分かる。

10

また、溶融樹脂に張り合わせる工程に於いて加重を増していても良好な外観を維持することが出来ており、押出しラミネート加工を行う場合であってもその外観を損なうことなく安定して加工できる事が分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 2 】

以上説明してきたように、本発明によると、ガスバリア性、特に酸素遮断性に優れ、かつ可撓性、透明性、耐湿性、耐溶剤性等に優れ、クラックの入らない外観のよいガスバリア層を有するガスバリアフィルム及びガスバリア積層材が提供されるため、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に好適に用いられる。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-277443(JP,A)
特開2001-129915(JP,A)
特開2004-203035(JP,A)
国際公開第96/031574(WO,A1)

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