

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 4 月 17 日 (17.04.2008)

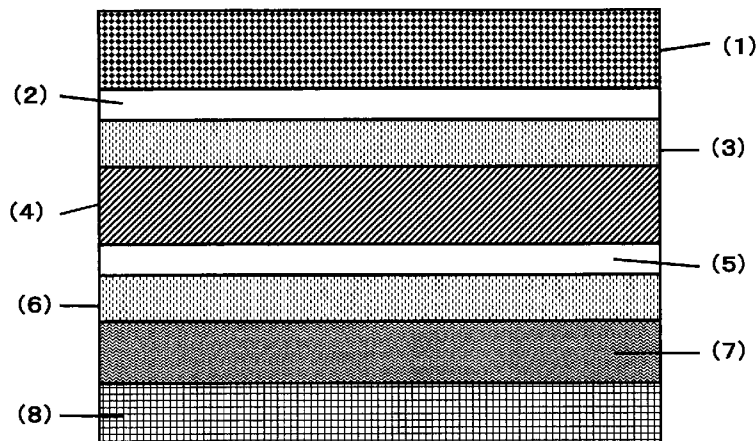
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/044549 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) E04B 1/80 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) F16L 59/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069288
- (22) 国際出願日: 2007 年 10 月 2 日 (02.10.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-274595 2006 年 10 月 6 日 (06.10.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細川 文彦 (HOSOKAWA, Fumihiko).
- (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO, Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: MULTILAYER FILM AND VACUUM INSULATING STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多層フィルム及び真空断熱構造体



(57) Abstract: Disclosed is a multilayer film which is excellent in gas barrier properties under high humidity conditions, while exhibiting excellent vacuum insulation. Also disclosed is a vacuum insulating structure. Specifically disclosed is a multilayer film comprising a gas-barrier film (A), a polyester film (B) and a polyolefin film (C) having a water vapor transmission rate of not more than $10 \text{ g/m}^2/\text{day}$. Also specifically disclosed is a vacuum insulating structure comprising such a multilayer film and a heat insulating material, wherein the multilayer film hermetically encloses the heat insulating material.

(57) 要約: 高湿度下においてもガスバリア性に優れ、断熱性能にも優れた多層フィルム及び真空断熱構造体を提供すること。ガスバリア性フィルム (A)、ポリエステル系フィルム (B)、及び水蒸気透過度が $10 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム (C) を含む多層フィルム、及び該多層フィルムと断熱性材料を含み、該多層フィルムが、断熱性材料を密封包装している真空断熱構造体。

WO 2008/044549 A1

明 細 書

多層フィルム及び真空断熱構造体

技術分野

- [0001] 本発明は、多層フィルム及びそれを用いた真空断熱構造体に関し、更に詳しくは、高湿度下においてもガスバリア性に優れ、断熱性能にも優れた多層フィルム及び真空断熱構造体に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、冷蔵庫や電気ポット等の断熱材、あるいは住宅用断熱壁用の断熱パネルとしては、ポリウレタンフォームを用いた断熱体が利用されてきたが、近年これに代わる、優れた材料として、グラスウール、酸化珪素、発泡樹脂などの断熱性材料を芯材とし、これをガスバリア性ラミネートフィルムで密封し、且つ内部を真空とした真空断熱構造体が用いられ始めている。
- [0003] かかる真空断熱構造体では、ガスバリア性ラミネートフィルムとして、ビニルアルコール系フィルムやアルミ箔を用いた多層構造体などが用いられており、またビニルアルコール系フィルムとしては、ポリビニルアルコール樹脂からなるプラスチックフィルムや、エチレンービニルアルコール共重合体からなるフィルムを用いた多層構造体などが用いられている。
- [0004] これらのビニルアルコール系フィルムやアルミ箔を用いた多層構造体を用いた真空断熱構造体としては、例えば、芯材と、前記芯材を外包する外被材とを備え、前記外被材が、蒸着層を有するラミネートフィルムとし、もしくは蒸着層を有するラミネートフィルムとアルミ箔を有するラミネートフィルムとを熱溶着によって袋状にしたものであり、前記蒸着層を有するラミネートフィルムが、熱溶着層とガスバリア層と最外層とからなり、前記ガスバリア層がビニルアルコール系樹脂からなるプラスチックフィルムの片側にアルミ蒸着を施したものであり、かつアルミ蒸着を施した面が熱溶着層側に設けられている真空断熱体(例えば、特許文献1参照)が提案されている。
- [0005] また、従来のビニルアルコール系フィルムを用いた真空断熱構造体では、ガスバリア層の外側に蒸着PETが積層され、更にその最外層には更なるガスバリア性を確保

するためナイロンフィルムが積層されることもある(例えば、特許文献2参照)。

[0006] 特許文献1:特開平10-122477号公報

特許文献2:WO 2007/020978

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、アルミ箔はアルミニウムが熱の良導体であることから、フィルム中のアルミニウム部分を通過する熱量が大きく、真空断熱構造体としては断熱性能が低下してしまうという欠点があった。他方、上記ナイロンフィルムを最外層とする層構成では、高湿度下でのガスバリア性が不十分であるという欠点を有していた。そして、このような真空断熱構造体は、冷蔵庫や住宅用断熱壁用の断熱パネルに用いられており、外気の影響を受けやすい環境で使用されることから、高湿度下での使用にも十分なガスバリア性を有する真空断熱構造体が求められていた。

[0008] そこで、本発明ではこのような背景下において、高湿度下での使用においてもガスバリア性に優れ、断熱性能に優れた多層フィルム及び真空断熱構造体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] しかるに、本発明者は、かかる事情を鑑み鋭意研究を重ねた結果、断熱性材料を密封包装するにあたり、ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、及び水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を含む多層フィルムを用いることにより、高湿度下においてもガスバリア性に優れ、断熱性能にも優れた真空断熱構造体を得られることを見出し、本発明を完成した。

[0010] 即ち、本発明の要旨を以下に示す。

(1) ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、及び水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を含む多層フィルムと断熱性材料とを含み、該多層フィルムが、該断熱性材料を密封包装していることを特徴とする真空断熱構造体。

(2) 該多層フィルムが、ガスバリア性フィルム(A)/ポリエステル系フィルム(B)/水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)の層構成を有し、

該多層フィルムが、ガスバリア性フィルム(A)を内側にして断熱性材料を密封包装していることを特徴とする上記(1)記載の真空断熱構造体。

(3)ガスバリア性フィルム(A)が、ビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記(1)または(2)記載の真空断熱構造体。

(4)ビニルアルコール系フィルムが、アルミ蒸着されたビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記(3)記載の真空断熱構造体。

(5)ビニルアルコール系フィルムが、二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記(3)または(4)に記載の真空断熱構造体。

(6)ポリエステル系フィルム(B)が、アルミ蒸着されたポリエチレンテレフタレート系フィルムであることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の真空断熱構造体。

(7)ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、及び水蒸気透過度が $10\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を含むことを特徴とする多層フィルム。

(8)ガスバリア性フィルム(A)／ポリエステル系フィルム(B)／水蒸気透過度が $10\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)の層構成を有することを特徴とする上記(7)記載の多層フィルム。

(9)ガスバリア性フィルム(A)が、ビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記(7)または(8)記載の多層フィルム。

(10)ビニルアルコール系フィルムが、アルミ蒸着されたビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記(9)記載の多層フィルム。

(11)ビニルアルコール系フィルムが、二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする上記(9)または(10)に記載の多層フィルム。

(12)ポリエステル系フィルム(B)が、アルミ蒸着されたポリエチレンテレフタレート系フィルムであることを特徴とする上記(7)～(11)のいずれかに記載の多層フィルム。

発明の効果

[0011] 本発明の多層フィルム及び真空断熱構造体は、断熱性材料を多層フィルムを用いて密封包装するにあたり、水蒸気透過度が $10\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を用いることにより、高湿度下におけるガスバリア性に優れ、更には、断熱

性、防湿性にも優れた効果を示すのである。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1で得られた多層フィルムの層構成の図である。

符号の説明

- [0013] 1. 二軸延伸ポリプロピレンフィルム
2. 接着剤層
3. アルミ蒸着層
4. PETフィルム
5. 接着剤層
6. アルミ蒸着層
7. 二軸延伸PVAフィルム
8. ポリエチレン層(シール層)

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下に、本発明を詳細に説明する。

[0015] 本発明で用いられるガスバリア性フィルム(A)は、特に限定されるものではなく、ガスバリア性を有するフィルムであればよく、通常、かかるガスバリア性フィルムの中でも、23℃－50%RHの条件でJIS K 7126(等圧法)に記載の方法に準じて測定した際の酸素透過量が、 $1\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下(好ましくは、 $0.1\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下)のフィルムを用いることが好ましい。具体的には、ビニルアルコール系フィルムであることが高いガスバリア性を得るという点で特に好ましい。

[0016] かかるビニルアルコール系フィルムは、ビニルアルコール系樹脂より製膜されてなるものであり、ビニルアルコール系樹脂とは、ビニルエステル単位がケン化されてなるビニルアルコール単位を有するものであればよく、ビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂(以下、PVA系樹脂と略記することがある)や、エチレンービニルアルコール系共重合体(以下、EVOHと略記することがある)を挙げることができる。更に、PVA系樹脂としては、酢酸ビニルを単独重合し、それをケン化したPVAと、変性PVAを挙げることができ、かかる変性PVAとしては、共重合変性品と後変性品とを挙げることができる。

以下、各ビニルアルコール系フィルムについて詳細に説明する

[0017] まず、PVA系樹脂について説明する。

[0018] PVA系樹脂としては、上記の通りPVAや変性PVAが挙げられ、PVAは、酢酸ビニルを単独重合し、更にそれをケン化して製造される。また変性PVAは、酢酸ビニルと酢酸ビニルと共重合可能な不飽和単量体を共重合させた後ケン化して製造されるものであり、その変性量としては通常10モル%未満である。

[0019] 上記酢酸ビニルと共重合可能な不飽和単量体としては、例えばエチレンやプロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類およびそのアシル化物などの誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、モノエステル、あるいはジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、2, 2-ジアルキル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン、グリセリンモノアリルエーテル、3, 4-ジアセトキシ-1-ブテン、等のビニル化合物、酢酸イソプロペニル、1-メトキシビニルアセテート等の置換酢酸ビニル類、塩化ビニリデン、1, 4-ジアセトキシ-2-ブテン、ビニレンカーボネート、等が挙げられる。

[0020] また、変性PVAとしては、PVAを後変性することにより製造することもできる。かかる後変性の方法としては、PVAをアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等が挙げられる。

[0021] 本発明においては、上記PVA系樹脂の重合度が1100以上、平均ケン化度90モル%以上であることが好ましく、重合度の更に好ましい範囲は1100~4000、特に好ましい範囲は1200~2600である。かかる重合度が低すぎると得られるフィルムとしたときの機械強度が低下する傾向にある。なお、重合度が高すぎると製膜および延

伸時の加工性が低下する傾向にある。平均ケン化度の更に好ましい範囲は95～100モル%、特に好ましい範囲は99～100モル%である。かかる平均ケン化度が低すぎると耐水性が低下し、ガスバリア性の湿度による変化が著しくなる傾向にある。

[0022] また、上記PVA系樹脂の4重量%水溶液の粘度としては、2.5～100mPa・s(20℃)が好ましく、更には2.5～70mPa・s(20℃)、特に2.5～60mPa・s(20℃)が好ましい。該粘度が低すぎるとフィルム強度等の機械的物性が劣る傾向があり、高すぎるとフィルムへの製膜性が悪くなる傾向がある。

尚、上記粘度はJIS K6726に準じて測定されるものである。

[0023] これらのPVA系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

[0024] 次に、EVOHについて説明する。

本発明において、EVOHとしては、エチレンとビニルエステルとの共重合体をケン化して得られるものであればよく、かかるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。また、EVOHには、加熱溶融時の安定性向上のために共重合成分としてビニルシラン化合物を0.0002～0.2モル%含有させることもできる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共重合性単量体、例えば、プロピレン、ブチレン; (メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル; N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドン等を共重合することもできる。

[0025] 本発明において、EVOHのエチレン含有量は10～60モル%であり、良好な延伸性を得る観点からは、エチレン含有量は15モル%以上であることが好ましく、さらには25モル%以上であることが特に好ましい。また、ガスバリア性の観点からは、エチレン含有量は55モル%以下であることが好ましく、さらには50モル%以下であることが特に好ましい。エチレン含有量が少なすぎると溶融成形性が悪化する傾向があり、多

すぎるとガスバリア性が不足する傾向がある。

なお、かかるEVOHのエチレン含有量は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

[0026] また、かかるEVOHのケン化度は、好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、更に好適には99%以上である。ケン化度が低すぎると、高湿度下でのガスバリア性が低下する傾向がある。

なお、ここで、EVOHが、ケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をケン化度とする。

[0027] さらに、本発明の目的を阻外しない範囲内で加熱溶融時の安定性を向上させるためにEVOHにホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸(以下、単にホウ酸と表示する場合がある)であることが好ましい。

[0028] EVOHにホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は、好ましくはホウ素元素換算で20～2000ppm、より好ましくは50～1000ppmである。この範囲内でホウ素化合物をブレンドすることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。ホウ素化合物の含有量が少なすぎると添加効果が小さく、多すぎるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

[0029] かかるEVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(230℃、2160g荷重下)は、通常1～50g/10分であり、より好適には3～40g/10分、更に好適には5～30g/10分である。これらのEVOHは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

[0030] 本発明では、上記ビニルアルコール系樹脂を用いてフィルム製膜するのであるが、かかる製膜方法は特に限定されず、例えば、ドラム、エンドレスベルト等の金属面上にビニルアルコール系樹脂溶液を流延してフィルムを形成したり、あるいは押出機に

より溶融押出したりして製膜される。

- [0031] かくして、本発明において、ガスバリア性フィルム(A)として用いるビニルアルコール系フィルムが製造されるのである。該ビニルアルコール系フィルムは、そのまま用いてもよいが、延伸処理を施し、一軸延伸或いは二軸延伸ビニルアルコール系フィルムとして用いることも好ましく、ガスバリア性の点から、二軸延伸ビニルアルコール系フィルムが特に好ましく用いられる。
- [0032] かかる延伸処理方法については、通常行われる一軸延伸方法や、同時二軸延伸、逐次二軸延伸など、公知方法に従い行うことが可能である。
- [0033] 本発明においては、かかる二軸延伸ビニルアルコール系フィルムの中でも、二軸延伸PVA系フィルム、二軸延伸EVOH系フィルムが、特に好ましく用いられる。
- [0034] まず、二軸延伸PVA系フィルムについて説明する。
- [0035] 上記PVA系樹脂を用いて、PVA系フィルム(延伸前PVA系フィルム)を製膜するわけであるが、通常は、製膜用の原液として、PVA系樹脂濃度が5～70重量%、好ましくは10～60重量%のPVA系樹脂－水の組成物を調製する。
- [0036] かかるPVA系樹脂－水組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でエチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコール類の可塑剤やフェノール系、アミン系等の抗酸化剤、リン酸エステル類等の安定剤、着色料、香料、増量剤、消包剤、剥離剤、紫外線吸収剤、無機粉体、界面活性剤等の通常の添加剤を適宜配合しても差し支えない。また、澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のPVA系樹脂以外の他の水溶性樹脂を混合してもよい。
- [0037] PVA系フィルムの製膜法については、特に限定されないが、上記PVA系樹脂－水組成物を押出機に供給して溶融混練した後、Tダイ法、インフレーション法により押出し製膜し、乾燥する方法が好ましい。
- [0038] かかる方法における押出機内での溶融混練温度は、55～160℃が好ましい。かかる温度が低すぎるとフィルム肌の不良を招き、高すぎると発泡現象を招く傾向にある。また、製膜後のフィルムの乾燥については、70～120℃で行うことが好ましく、更には80～100℃で行うことが好ましい。

[0039] 上記で得られたPVA系フィルムに対して、更に二軸延伸を施すことにより、本発明で好ましく用いられる二軸延伸PVA系フィルムとなる。

かかる二軸延伸については、機械の流れ方向(MD方向)の延伸倍率が2.5～5倍、幅方向(TD方向)の延伸倍率が2～4.5倍であることが好ましく、特に好ましくはMD方向の延伸倍率が3～5倍、TD方向の延伸倍率が2.5～4.5倍である。該MD方向の延伸倍率が低すぎると延伸による物性向上が得難くかつ耐熱性が損なわれる傾向があり、高すぎるとフィルムがMD方向へ裂けやすくなる傾向がある。また、TD方向の延伸倍率が低すぎると延伸による物性向上が得難く、かつ耐熱性が損なわれる傾向があり、高すぎると工業的にフィルムを製造する際に延伸時の破断が多発する傾向がある。

[0040] かかる逐次二軸延伸あるいは同時二軸延伸を行うにあたっては、PVA系フィルムの含水率を5～30重量%、特に20～30重量%に調整しておくことが好ましい。含水率の調整は、乾燥前のPVA系フィルムを引き続き乾燥する方法、含水率5重量%未満のPVA系フィルムを水に浸漬あるいは調湿等を施す方法等により行うことができる。かかる含水率が低すぎても、高すぎても延伸工程でMD方向、TD方向の延伸倍率を高めることができない傾向がある。

[0041] 更に、二軸延伸を施した後は、熱固定を行うことが好ましく、かかる熱固定の温度は、PVA系樹脂の融点より低い温度を選択することが好ましく、特に140～250℃であることが好ましい。熱固定温度が、融点より80℃以上低い温度の場合は、寸法安定性が悪く収縮率が大きくなる傾向があり、一方、融点より高い場合は、フィルムの厚み変動が大きくなる傾向がある。また、熱固定時間は1～30秒間であることが好ましく、より好ましくは5～10秒間である。

[0042] また、必要に応じて、熱変形性をさらに減少させる目的で、かかる二軸延伸PVA系フィルムに、水溶液への接触および乾燥の加工を施すことも可能である。水溶液との接触においては、通常5～60℃、好ましくは10～50℃の水溶液が用いられ、水溶液との接触時間は、水溶液の温度に応じて適宜選択されるが、工業的には10～60秒であることが好ましい。

[0043] かかる水溶液との接触方法については、特に限定されないが、例えば、水溶液へ

の浸漬や水溶液の噴霧、水溶液の塗布、スチーム処理などが挙げられ、これらを併用することもできる。水溶液との接触の後、工業的には、エアーシャワー等で非接触的に表面の付着水を取り除き、次いでニップロール等で接触的な水分除去を次に行うことが好ましい。また、乾燥機の種類としては、特に限定されないが、例えば、金属ロールやセラミックロール等に直接接触して乾燥する方法、あるいは非接触型の乾燥機を用いる方法などが挙げられる。

- [0044] かかる水溶液との接触と乾燥の後に、得られた二軸延伸PVA系フィルムを再度巻き取ってロール状とする場合は、フィルムの水分量を通常3重量%以下、好ましくは0.1～2重量%にすることが望まれる。かかる水分量が多すぎるとフィルムロールの中でフィルム同士が密着してしまう傾向があり、再度加工のための巻き出しを行う際にフィルムが破損するなどの問題を発生するおそれがある。

かくして本発明で好適に用いられる二軸延伸PVA系フィルムが得られる。

- [0045] 次に、二軸延伸EVOH系フィルムについて説明する。

上記EVOHを用いて、EVOH系フィルム(延伸前EVOH系フィルム)を製膜するわけである。

- [0046] かかるEVOHには、本発明の目的を阻外しない範囲内で、酸化防止剤、色剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、可塑剤、硼酸等の架橋剤、無機充填剤、無機乾燥剤等の各種添加剤、ポリアミド、ポリオレフィン、高吸水性樹脂等の各種樹脂を配合してもよい。

- [0047] 上記EVOHを用いて、EVOH系フィルムを製膜する際には、主に溶融成形が用いられる。以下に溶融成形方法について説明する。

かかる溶融成形時の条件としては、特に限定されないが、通常はノンベント、スクリュタイプ押出機を用い、溶融温度190～250℃で押出製膜される。通常、圧縮比2.0～4.5のスクリュを用い、Tダイス、または丸ダイスを用いて製膜される。

- [0048] かくしてEVOH系フィルムが得られるわけであるが、該フィルムに対しては、更に、二軸延伸、好ましくは逐次二軸延伸を施すことにより、二軸延伸EVOH系フィルムとすることができる。

- [0049] かかる二軸延伸の面積倍率については、好ましくは3倍以上、より好ましくは6倍以

上、特に好ましくは9倍以上であることが、ガスバリア性および機械強度の観点から重要である。延伸する方法としては、ダブルバブル法、テンター法、ロール法等の一軸または二軸延伸する方法等公知の延伸方法を採用することができ、二軸延伸の場合は、同時延伸、逐次延伸のいずれの方式も採用出来る。

[0050] また、延伸前の原反フィルムに予め含水させておくことで容易な連続延伸が可能となり、延伸前の原反フィルムの水分率としては、2～30重量%が好ましく、特に5～30重量%が好ましく、更には10～30重量%が好ましい。水分率が少なすぎると、延伸斑が残りやすく、また特にテンターで延伸する場合、グリップに近い部分の延伸倍率が高くなるために、グリップ近辺での破れが生じやすくなることがある。一方、水分率が高すぎると、延伸された部分の弾性率が低く、未延伸部分との差が十分でなく、延伸斑が残りやすくなることがある。

[0051] かかる延伸温度に関しては、延伸前の原反フィルムの水分率によって多少異なるが、一般に50～130℃の範囲が適応可能である。特に同時二軸延伸においては、70～100℃の範囲において、厚み斑の少ない二軸延伸EVOH系フィルムが得られやすく、逐次二軸延伸においては、ロールでの長手方向の延伸において70～100℃、テンターでの幅方向の延伸において80～120℃の温度範囲で行うことにより、厚み斑の少ない二軸延伸EVOH系フィルムが得られやすい。

[0052] そして、二軸延伸EVOH系フィルムの製造に関するさらに重要な因子としては、延伸後の熱処理と、その熱処理の結果として得られる二軸延伸EVOH系フィルムの密度および水分率がある。熱処理は、EVOHの融点より5℃～40℃低い温度で、5～20秒間行われることが好ましい。熱処理温度が低すぎると、熱処理が不十分なため、蒸着工程に耐えるだけの耐熱性および十分なガスバリア性が得られないことがある。一方、熱処理温度が高すぎると、部分的に延伸効果が低減されることがある。

かくして本発明で好適に用いられる二軸延伸EVOH系フィルムが得られる。

[0053] 本発明で用いられるガスバリア性フィルム(A)の厚みとしては、通常5～100 μm 、好ましくは8～50 μm 、特に好ましくは8～30 μm であることが、工業的な生産性の面で有利である。

[0054] 上記ガスバリア性フィルム(A)は、単独でも十分な低熱伝導性と高ガスバリア性お

よび耐熱性を有するので、ガスバリア層としても充分使用可能であるが、さらにアルミホイルに匹敵する熱放射性を付与する目的で、金属あるいは金属酸化物を蒸着したり、塗料層を付与したりすることが好ましい。もちろん、蒸着層と塗料層を併用することもできる。

[0055] かかるガスバリア性フィルム(A)に蒸着層を付与する場合、該蒸着層に用いられる金属或いは金属酸化物としては、特に限定されることなく、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、クロム、スズなどの金属、或いはこれらの金属酸化物を用いることができる。それらのなかでも、アルミニウム、金、銀、スズが好ましく用いられ、特にアルミニウムが、コストの面から好ましく用いられる。

[0056] 上記金属あるいは金属酸化物を蒸着する方法としては、例えば、ガスバリア性フィルム(A)に対し、より均一な厚みの蒸着層を得るために連続的に蒸着加工を施すことが好ましい。この連続的な蒸着加工では、走行する該フィルムが冷却ドラムに対し全幅に渡って均一な密着を常に保ち、1000℃以上に加熱された金属あるいは金属酸化物の蒸着層原料を瞬時に受け取るという工程があるが、そのような過酷な製造条件下においてもフィルムの形状安定性が保たれていることが重要である。

[0057] かかるガスバリア性フィルム(A)の表面に形成される蒸着層の厚みとしては200～1200 Å (オングストローム)が好ましく、さらに好ましくは350～1000 Åである。蒸着層の厚みが薄すぎると熱放射特性が得られにくい傾向があり、厚すぎるとその厚みを得るための蒸着時間が長すぎて、蒸着時の熱的な影響が大きくなりすぎる傾向があり、工業的に好ましくない。

[0058] また、ガスバリア性フィルム(A)の表面に蒸着を施すに当たり、より蒸着層との密着性を向上する目的で、該ガスバリア性フィルム(A)の表面に前処理を行うこともできる。前処理としてはコロナ処理等の基材そのものの活性化を促す方法と、ポリエチレンやポリエーテルを主剤としウレタン系硬化剤を用いるようなコーティング剤で薄膜層を形成する方法などが例示できる。

[0059] 一方、塗料層を付与する場合においては、任意の塗料を選ぶことができるが、熱放射特性の点から、その塗料層の反射率が60%以上、特には80%以上であることが好ましく、色として白色、白銀色、銀色等が好適に用いられる。塗料層の形成方法と

しては特に制限されないが、市販の塗料をグラビア印刷、オフセット印刷あるいはフレキソ印刷等の印刷法によって付与する方法が実用的である。

ガスバリア性フィルム(A)と塗料層とのバインダーについても、特に限定されないが、バインダーにウレタン系硬化剤を配合しておく方が密着性の点から好ましい。

[0060] また、ガスバリア性フィルム(A)の表面に塗料層を施すにあたり、より塗料層との密着性を向上する目的で、該ビニルアルコール系フィルム(A)の表面に前処理を行うこともできる。前処理としてはコロナ処理等の基材そのものの活性化を促す方法と、ポリエチレンやポリエーテルを主剤としウレタン系硬化剤を用いるようなコーティング剤で薄膜層を形成する方法が例示できる。

[0061] 本発明で用いられるポリエステル系フィルム(B)は、ポリエステル系樹脂からなるフィルムであり、該ポリエステル系樹脂は、酸成分とグリコール成分から構成される。

[0062] かかる酸成分としては、特に限定されるものではなく、例えば、テレフタル酸、シュウ酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などのジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラクトン、乳酸などのオキシカルボン酸などが挙げられる。

[0063] かかるグリコール成分としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサレンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのグリコールが挙げられる。

[0064] 上記、酸(成分)とグリコール(成分)とを共重合させることで、本発明で用いられるポリエステル系樹脂が得られる。両成分の組合せについては特には限定されず、任意の組合せで共重合させたものを用いることができるが、中でも、ポリエステルとしては、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、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートが好ましく用いられ、更には、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましく用いられる。

[0065] 本発明で用いられるポリエステル系フィルム(B)は、上記ポリエステル系樹脂を2種以上混合してなるものでもよく、更には他の熱可塑性樹脂を混合したものであってもよい。

[0066] また、かかるポリエステル系フィルム(B)は、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、蛍光増白剤等、さらにシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル酸、スチレンなどを構成成分とする有機粒子も必要に応じて適宜含有していてもよい。

[0067] かかるポリエステル系フィルム(B)の製造方法に関しては、特に限定されることはなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとからのエステル交換反応法、あるいは、テレフタル酸とエチレングリコールとからの直接エステル化法によりオリゴマーを得た後、熔融重合、あるいはさらに固相重合する方法等を挙げることができる。

[0068] かくして得られるポリエステル系フィルム(B)に関しては、このまま用いてもよいが、延伸処理を施し、一軸延伸或いは二軸延伸ポリエステル系フィルムとして用いることも好ましく、特に水蒸気のバリア性およびガスバリア性の点から、二軸延伸ポリエステル系フィルムが好ましく用いられる。

[0069] かかる二軸延伸ポリエステル系フィルムの製造方法に関しては、公知公用の方法を用いることができ、例えば、次のような方法を挙げることができる。

まず、ポリエステルチップを押出機に投入し、加熱溶融した後、Tダイのダイオリフィスからシート状に押し出し、静電印加キャスト法などにより冷却ドラムに密着して巻きつけて冷却し、未延伸シートを製造する。引き続き、温度85～140℃で、縦横にそれぞれ2.5～5.0倍の倍率で延伸し、さらに温度200～245℃で熱処理し、二軸延伸フィルムとする。延伸温度が低すぎると、均質な延伸フィルムを得ることができない傾向があり、高すぎると、ポリエステルの結晶化が促進されて、透明性が悪くなる傾向がある。延伸倍率が低すぎると、得られる延伸フィルムの強度が低くなり、延伸倍率が大きすぎると延伸が困難となる傾向がある。また、熱処理温度が低すぎると、得られる延伸フィルムの熱収縮率が大きくなり、寸法安定性が悪化する傾向があり、また、熱処理温度がより高すぎるとフィルムの溶断が発生する場合がある。

- [0070] なお、二軸延伸方法としては、テンター同時二軸延伸法、ロールとテンターによる逐次二軸延伸法のいずれでもよい。また、チューブラー法で二軸延伸フィルムを製造してもよい。また、かかる二軸延伸フィルムには、コロナ放電処理、表面硬化処理、メッキ処理、着色処理、あるいは各種のコーティング処理による表面処理を付与することができる。
- [0071] かかるポリエステル系フィルム(B)の厚みは特に限定されないが、通常5～200 μm 、特には10～100 μm であることが好ましい。厚みが薄すぎると加工時に破れ等が生じやすい傾向があり、一方厚みが厚すぎると、加工性が悪くなるばかりでなく不経済となる傾向がある。
- [0072] さらに本発明で用いられるポリエステル系フィルム(B)には、水蒸気のバリア性およびガスバリア性を向上させる目的で、金属あるいは金属酸化物を蒸着することが好ましい。該蒸着層に用いられる金属或いは金属酸化物としては、特に限定されることなく、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、クロム、スズなどの金属或いは金属酸化物を用いることができる。それらのなかでも、アルミニウム、金、銀、スズが好ましく用いられ、特にアルミニウムが、コストの面から好ましく用いられる。かかる蒸着層の厚みは特に限定されないが、通常50～1000 Å、特には200～1000 Åが好ましい。ポリエステル系フィルム(B)の蒸着方法に関しては、上記したビニルアルコール系フィルム(A)に蒸着を施す方法に準じて行えばよい。
- [0073] 本発明で用いられるポリオレフィン系フィルム(C)は、ポリオレフィン系樹脂を含むフィルムであり、水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが必要であり、特に好ましい範囲は $8\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下である。水蒸気透過度が高すぎると高湿度下でのガスバリア性が悪くなり、断熱性能の低下を招く傾向がある。
- [0074] なお、かかる水蒸気透過度は、 $40^\circ\text{C}-\Delta 90\%\text{RH}$ の条件で、JIS K7129(A法)に記載の方法に準じて測定したものである。
- [0075] かかるポリオレフィン系フィルム(C)の水蒸気透過度が低いことが、本発明の目的である高湿度下におけるガスバリア性を改善し、断熱性能を向上させるための重要な要因となっているのである。
- [0076] かかるポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されることなく、例えば、ポリプロピレ

ン、ポリブテン-1、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などのホモポリマーが挙げられる他、プロピレンを主成分とする、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、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、スチレンなどとの共重合体、さらには該共重合体が無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されたもの、ブテン-1を主成分とする、エチレン、プロピレン、ブテン-2、イソブチレン、ブタジエン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などとの共重合体、さらには該共重合体が無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されたもの、エチレンを主成分とする、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシディルなどとの共重合体、さらには該共重合体が無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されたもの等を挙げられる。これらの中でも、特にポリプロピレンを用いることが防湿性および工業的な生産性の点で好ましい。

[0077] 前記共重合体のうちアクリル酸やメタクリル酸との共重合体は、ナトリウム、亜鉛、アルミニウムなどで架橋されていても良いし、また酢酸ビニルとの共重合体は、酢酸ビニル成分の一部または全てがケン化されていても良い。またポリエチレンは、無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されていても良い。

[0078] また、かかるポリオレフィン系フィルム(C)には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、充填剤などを必要に応じて配合することができる。

[0079] 本発明で用いるポリオレフィン系フィルム(C)の製造方法に関しては、特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂組成物を押出機で熔融した後、Tダイよりシート状に押出し、冷却ロールで冷却固化し、未延伸シートを製造する方法などが挙げられる。

[0080] かくして得られるポリオレフィン系フィルム(C)に関しては、このまま用いても良いが

、延伸処理を施し、一軸延伸或いは二軸延伸ポリオレフィン系フィルムとして用いることが好ましく、特には、より薄膜でより高いガスバリア性を得るという点から、二軸延伸ポリオレフィン系フィルムが好ましく用いられる。

[0081] かかる二軸延伸ポリオレフィン系フィルムの製造方法に関しては、公知の方法を用いることができる。延伸倍率に関しては、縦方向に1.5～6倍延伸することが好ましく、横方向に1.5～10倍延伸することが好ましい。また、縦方向と横方向の延伸は同時に行なってもよいし、別々に行なってもよく、別々に行なう場合には、縦延伸は温度110～130℃で行なうことが好ましく、横延伸は温度150～165℃で行なうことが好ましい。

[0082] なお、二軸延伸方法としては、テンター同時二軸延伸法、ロールとテンターによる逐次二軸延伸法のいずれでもよい。また、チューブラー法で二軸延伸フィルムを製造してもよい。

[0083] また、かかるポリオレフィン系フィルム(C)には、必要に応じて、コロナ放電処理、表面硬化処理、メッキ処理、着色処理、あるいは各種のコーティング処理による表面処理を付与することができる。

[0084] かかるポリオレフィン系フィルム(C)の厚みに関しては、特に限定されないが、通常5～200 μm 、特には10～100 μm であることが好ましい。フィルム厚みが薄すぎると、加工時に破れ等が生じやすくなり、厚すぎると、加工性が悪くなるばかりでなく不経済となる傾向がある。

[0085] 本発明における多層フィルムは、上記の、ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、および透湿度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)の少なくとも3層を含むものであればよい。これら3層の積層順序は、特に限定されるものではなく、(A)/(B)/(C)、(A)/(C)/(B)、(B)/(A)/(C)、のいずれであつてもよいが、中でも(C)/(B)/(A)、(B)/(C)/(A)であることが好ましく、更には(C)/(B)/(A)であることが、高湿度下でのガスバリア性の点から特に好ましい。

[0086] 上記の多層フィルムにおいて、ガスバリア性フィルム(A)、及びポリエステル系フィルム(B)、ポリオレフィン系フィルム(C)の各層間の膜厚割合については、ビニルアル

コール系フィルム(A)の厚みに対して、ポリエステル系フィルム(B)の厚みが通常0.5～3、好ましくは0.8～2であり、ポリオレフィン系フィルム(C)の厚みが通常0.5～8、好ましくは0.5～5である。

[0087] また、これら3層は、かかる順序で連続して積層されてもよいし、各層の間もしくは外側に、粘着剤層、シール層等、他の層を有していてもよい。

[0088] かかる多層フィルムにおける、各層の貼り合わせ方法に関しては、有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法(ドライラミネート法)が好ましく用いられる。ただし、これら方法に限定されるものではない。

[0089] 本発明においては、このようにして得られる多層フィルムを用いて、断熱性材料を密封包装して真空断熱構造体を形成する。

断熱性材料を包装するに当たって、その包装方法は特に限定されないが、例えば、多層フィルムを袋状に加工した外装袋を形成し、その中に断熱性材料を入れる方法を用いることができる。

[0090] このように、多層フィルムによって外装袋を形成する際には、多層フィルムが、外装袋の内側となる面に、シール層を有することが好ましい。シール層として特に限定されないが、シール強度の観点からポリオレフィン系樹脂層が好ましく、中でもポリプロピレンや高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレンあるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体などが好適に用いられる。シール層については、上記樹脂より別途フィルムを作製しておき、外装袋の内側となる面に更に積層することもでき、また、外装袋の内側となる面に直接押し出して積層することもできる。シール層をフィルムとして積層する場合は、無延伸フィルムとして積層する方がシール性を得る点で有利である。シール層の厚みは特に限定されないが、通常は10～100 μm 、特には20～80 μm が好ましい。

本発明における多層フィルム全体の厚みは特に限定されないが、通常は20～800 μm 、特には50～500 μm が好ましい。

[0091] 本発明の多層フィルムを用いて断熱性材料を密封包装する際の好ましい層構成としては、ガスバリア性および防湿性の点から、外層側(断熱性材料とは逆側)から、

(1):二軸延伸ポリプロピレンフィルム//接着剤層//アルミ蒸着層/PETフィルム//接着剤層//アルミ蒸着層/二軸延伸PVAフィルム//(接着剤層)//ポリエチレン層(シール層))

(2):二軸延伸ポリプロピレンフィルム//接着剤層//PETフィルム/アルミ蒸着層//接着剤層//アルミ蒸着層/二軸延伸PVAフィルム//(接着剤層)//ポリエチレン層(シール層))

(3):二軸延伸ポリプロピレンフィルム//接着剤層//アルミ蒸着層/PETフィルム//接着剤層//アルミ蒸着層/二軸延伸EVOHフィルム//(接着剤層)//ポリエチレン層(シール層))

(4):二軸延伸ポリプロピレンフィルム//接着剤層//PETフィルム/アルミ蒸着層//接着剤層//アルミ蒸着層/二軸延伸EVOH//(接着剤層)//ポリエチレン層(シール層))

等を挙げることができるが、かかる層構成に限定されるものではない。

[0092] 多層フィルムからなる外装袋に入れる断熱性材料としては特に限定されないが、内部に連続気泡を有する高分子、あるいは無機物や金属の微粉末が好ましく用いられ、多層フィルムからなる外装袋内部を真空引きしても形状を保持できるものである。多層フィルムからなる外装袋内部を真空引きし、開口部を封止して用いるにあたり、断熱性材料の高分子が気泡を有していない、あるいは独立気泡を有するものであると、真空断熱構造体の断熱効果が低減し好ましくない。

[0093] かかる断熱性材料としては、具体的に、アルミナ、シリカ、パーライトなどの微粉末、グラスウール、ロックウール、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム成形体、連続気泡を有するウレタンフォーム、カーボンフォーム、フェノールフォーム、フェノールーウレタンフォームなどを挙げることができる。なかでも連続気泡を有する高分子が好ましく用いられる。

[0094] また、かかる断熱性材料には、使用しているガスバリア性フィルム(A)が含有する水分により真空度の低下をまねく場合があるため、シリカゲルや塩化カルシウム等の乾燥剤を混合して使用することも好ましい。

[0095] かかる断熱性材料を多層フィルムからなる外装袋に入れ、減圧し、最後に袋の開口

部をシールして閉じることで真空断熱構造体を得ることができる。該真空断熱構造体の真空度としては、特に制限されるわけではないが、1Torr以下が好ましく、さらには0.8Torr以下が好ましく、特には0.6Torr以下が好ましい。

[0096] 本発明においては、真空断熱構造体の形状、大きさは特に限定されるものではなく、目的に応じて決めればよい。例えば、かかる真空断熱構造体形状については、一つの真空断熱構造体に対し、多層フィルムからなる外装袋が一つ含まれる形状でもよいし、一つの真空断熱構造体に対し、外装袋が複数個含まれる形状のものでもよい。

[0097] かかる外装袋が複数個含まれる形状である場合においては、外装袋部同士のつなぎ目になるシール部分が真空断熱構造体の中で厚みの薄い部分となり、真空断熱構造体を変形させた場合の変形の中心部となるため、真空断熱構造体が容易に変形することが可能となり好ましい。

更には、外的要因によって穴等が発生し、真空断熱構造体の真空性が失われてしまう場合にも、外装袋が複数個含まれる形状であると、断熱性の減少を最小限に留めることができ好ましい。

[0098] かかる真空断熱構造体の大きさに関しては、一般的に厚み5～100mmで、縦と横が100～1000mmの範囲の直方体状に加工される場合が多い。真空断熱構造体の体積が不必要に大きいと、多層フィルムの袋に穴等の欠陥が発生した場合に性能を失う面積が大きくなり、真空断熱構造体を利用した最終商品の性能を低下させるおそれがあるため、適当な大きさとすることが好ましい。

[0099] かくして本発明では、断熱性能に優れ、熱による収縮が小さく変形の発生が生じない真空断熱構造体を得られる。かかる真空断熱構造体は、クーラーボックス、ボトルケース等の生活用品、冷蔵庫、ジャーポット、炊飯器等の生活家電、温水器、浴槽、ユニットバス、便座等の住宅設備、床暖房、太陽光屋根、低温輻射板等の住宅システム、外壁用断熱パネル等の住宅建材、等の断熱材として有効に用いることができるが、これらの中でも、特に冷蔵庫用の断熱材として特に好適に用いることができる。

実施例

[0100] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超

えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0101] <実施例1>

ジャケット温度を60～150℃に設定した二軸押出機型混練機(スクルーL/D=40)のホッパーからPVA(重合度1700、4重量%水溶液の粘度40mPa・s、ケン化度99.7モル%、酢酸ナトリウム含有量0.3%、日本合成化学工業社製「ゴーセノールNH-17Q」と水をPVA/水の重量比40/60にて、定量ポンプにより供給し、混練し、吐出量500kg/hrの条件で吐出した。

この吐出物を直ちに一軸押出機(スクルーL/D=30)に圧送し、温度85～140℃にて混練した後、Tダイより5℃のキャストロールに押出し、90℃の熱風乾燥機で30秒間乾燥し、含水率25%のPVAフィルム(厚み150 μ m)を作製した。引き続き、かかるPVAフィルムをMD方向に3.8倍延伸した後、テンターでTD方向に3.8倍延伸し、次いで180℃で8秒間熱固定し、二軸延伸PVAフィルム(厚み12 μ m)を得た。

[0102] 得られた二軸延伸PVAフィルムの片面に、電子線加熱方式による真空蒸着装置により金属アルミニウムを蒸発させ、厚さ700Åのアルミニウムを蒸着してアルミ蒸着二軸延伸PVAフィルムを得た。

[0103] 得られたアルミ蒸着二軸延伸PVAフィルムのアルミ蒸着面側と、アルミ蒸着ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東洋メタライジング社製「VM-PET1510」;厚み12 μ m)の非蒸着面側とを、ポリエステル系/イソシアネート二液型ポリウレタン系接着剤(武田薬品社製「タケラックA-3210」/武田薬品社製「タケネートA-3072」=3/1(重量比))により70℃で貼合した後、40℃の環境で2日間エージングして積層体を得た。

さらに積層したアルミ蒸着PETフィルムの蒸着面に、市販の二軸延伸ポリプロピレン(東セロ社製「OP U-1 #20」水蒸気透過度=5.38g/m²/day;厚み20 μ m)を同様にして貼合し、また、二軸延伸PVAフィルムの露出した面側に、熱溶融した高密度ポリエチレン(日本ポリエチレン社製「ノバテックHD LY20」)をTダイコーターから315℃の設定で押出しながらコート厚40 μ mとなるように積層し、多層フィ

ルムを得た。(層構成＝二軸延伸ポリプロピレンフィルム(1)／／接着剤層(2)／／アルミ蒸着層(3)／PETフィルム(4)／／接着剤層(5)／／アルミ蒸着層(6)／二軸延伸PVAフィルム(7)／／ポリエチレン層(8)(シール層)であり、図1に模式図を示した。)

- [0104] 得られた多層フィルムを縦20cm、横20cmの正方形に成形し、これを積層した高密度ポリエチレン層同士が合わせられるように重ね合わせ、その周囲3方の周辺部を幅1cmでシールして貼り合わせ(シール温度140℃)、得られた袋状多層構造体の内部に縦17cm、横17cmに裁断した厚さ25mmのグラスウール片(マグ社製「マグロールRR2425」)を入れて、これを真空包装装置内で0.01Torrの真空度にした状態で、残る1方の開口部を先と同じ条件で熱融着し、真空断熱構造体を得た。

[0105] <実施例2>

実施例1において、アルミ蒸着PETフィルムのアルミ蒸着面にアルミ蒸着二軸延伸PVAフィルムのアルミ蒸着面を、アルミ蒸着PETフィルムの非蒸着面にポリプロピレンを、それぞれ接着剤により貼合した以外は同様にして積層することで多層フィルムを得た。(層構成＝二軸延伸ポリプロピレンフィルム／／接着剤層／／PETフィルム／アルミ蒸着層／／接着剤層／／アルミ蒸着層／二軸延伸PVAフィルム／／ポリエチレン層(シール層))

[0106] <実施例3>

実施例1において、アルミ蒸着二軸延伸PVAフィルムの代わりに、市販のアルミ蒸着二軸延伸EVOHフィルム(東洋メタライジング社製「VM-EVOH」;厚み12 μ m)を使用した以外は、実施例1と同様に行い、多層フィルムを得た。(層構成＝二軸延伸ポリプロピレンフィルム／／接着剤層／／アルミ蒸着層／PETフィルム／／接着剤層／／アルミ蒸着層／二軸延伸EVOHフィルム／／ポリエチレン層(シール層))

[0107] <比較例1>

実施例1において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの代わりに、市販のナイロンフィルム(三菱樹脂社製「スーパーニールSPR」、水蒸気透過度 200g/m²/day;厚み15 μ m)を使用した以外は、実施例1と同様に行い、多層フィルムを得た。(層構成＝ナイロンフィルム／／接着剤層／／アルミ蒸着層／PETフィルム／／接着剤層／

／アルミ蒸着層／二軸延伸PVAフィルム／／ポリエチレン層(シール層))

[0108] <比較例2>

実施例1において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの変わりに、市販の直鎖状低密度ポリエチレン(東セロ社製「T. U. X FCD #25」 水蒸気透過度 $=22.4\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$;厚み $25\mu\text{m}$)を使用した以外は、実施例1と同様に行い、多層フィルムを得た。(層構成＝ポリエチレンフィルム／／接着剤層／／アルミ蒸着層／PETフィルム／／接着剤層／／アルミ蒸着層／二軸延伸PVAフィルム／／ポリエチレン層(シール層))

[0109] 上記実施例及び比較例で得られた多層フィルム及び真空断熱構造体について、以下の評価を行った。評価結果は表1に示す。

[0110] <酸素透過度>

上記多層フィルムの酸素透過度を、MODERN CONTROLS. INK製 酸素透過度測定装置「MOCON OX-TRAN 2/20型」(検出限界値 $0.01\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$)を用い、 $23^\circ\text{C}-50\%\text{RH}$ の条件で、JIS K 7126(等圧法)に記載の方法に準じて測定した。なお、本発明でいう酸素透過度は、任意の膜厚で測定した透過度($\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$)である。また、該酸素透過量が上記した装置の検出限界値以下であった場合は ≤ 0.01 と記載する。

[0111] <水蒸気透過度>

上記多層フィルムを、L80-5000型水蒸気透過度計(検出限界値 $0.01\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)(Lyssy社製)を用い、 $40^\circ\text{C}-\Delta 90\%\text{RH}$ の条件で、JIS K7129(A法)に記載の方法に準じて測定した。なお、本発明でいう透湿度は、任意の膜厚で測定した値($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)である。また、該水蒸気透過度が上記した装置の検出限界値以下であった場合は ≤ 0.01 と記載する。

[0112] <断熱効果>

上記で得られた実施例1、2および比較例1、2の真空断熱構造体を、 $40^\circ\text{C}\times 90\%\text{r. h.}$ の恒温槽内に1ヶ月間放置したものを、厚さ3mmのアルミニウム板で、一辺20cmの一面だけ開閉可能とした立方体(アルミニウム箱)の中に、各面(6面)の内側を覆うようにして敷き詰め、内部に温度記録計を入れた。開閉可能にした面を開放した

状態で、5℃に保持した恒温装置の中に24時間放置した後、開閉可能にした面を閉じて真空断熱構造体とともに密閉して、このアルミニウム箱を40℃の恒温装置の中に入れ、30分後の内部温度を測定し、断熱効果を評価した。

[0113] [表1]

	酸素透過度 ($\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$)	水蒸気透過度 ($\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$)	断熱性能 30分後
実施例 1	≤ 0.01	≤ 0.01	11℃
実施例 2	≤ 0.01	≤ 0.01	9℃
実施例 3	≤ 0.01	≤ 0.01	12℃
比較例 1	0.06	0.24	15℃
比較例 2	0.05	0.12	14℃

[0114] 上記表1で示されるように、実施例で得られた多層フィルムは、優れた酸素バリア性、水蒸気バリア性を有しており、更には、該多層フィルムを用いた真空断熱構造体は優れた断熱性能を示すものであるのに対して、比較例で得られた多層フィルムは、酸素バリア性及び水蒸気バリア性共に劣るものであり、更に、該多層フィルムを用いた真空断熱構造体の断熱性能も不充分であった。

[0115] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2006年10月6日出願の日本特許出願(特願2006-274595号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

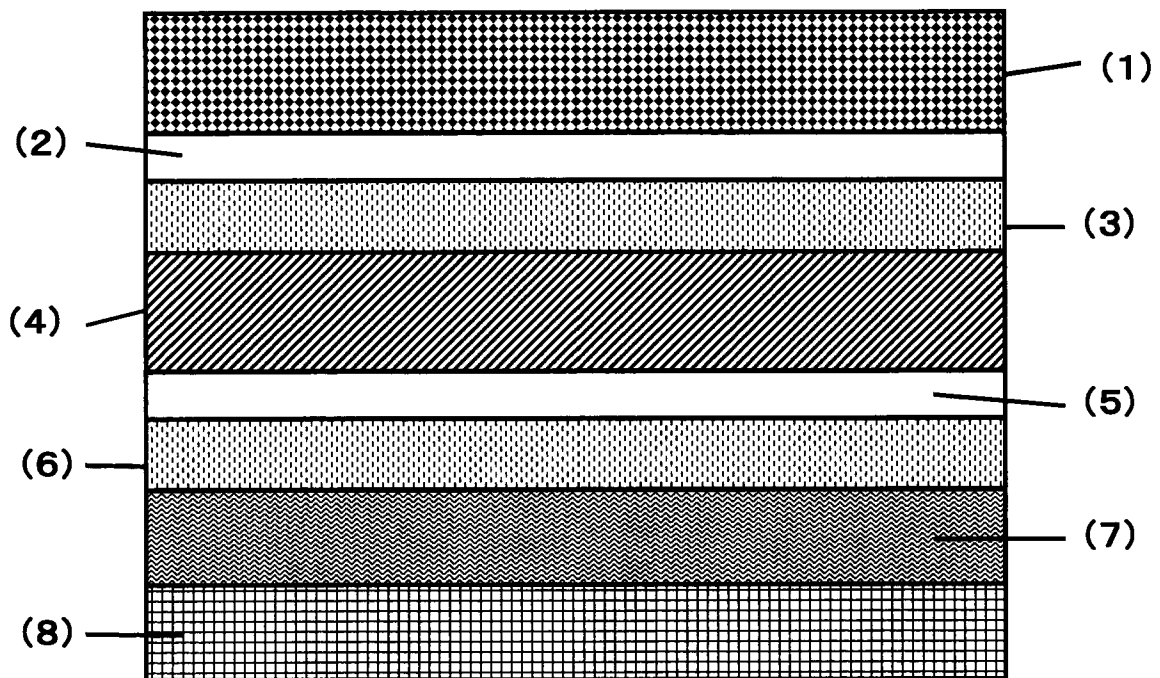
[0116] 本発明の多層フィルムは、高湿度下での使用においてもガスバリア性に優れ、断熱性能に優れる。本発明の真空断熱構造体は、ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、及び水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を含む多層フィルムを用いて、断熱性材料を密封包装してなるため、真空性が長期間維持されることは勿論のこと、高湿度下においてもガスバリア性、断熱性能に優れるため、クーラーボックス、ボトルケース等の生活用品、冷蔵庫、ジャーポット、

炊飯器等の生活家電、温水器、浴槽、ユニットバス、便座等の住宅設備、床暖房、太陽光屋根、低温輻射板等の住宅システム、外壁用断熱パネル等の住宅建材、等の断熱材として有効に用いることができるが、これらの中でも、特に冷蔵庫用の断熱材として特に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [1] ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、及び水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を含む多層フィルムと断熱性材料とを含み、該多層フィルムが、該断熱性材料を密封包装していることを特徴とする真空断熱構造体。
- [2] 該多層フィルムが、ガスバリア性フィルム(A)／ポリエステル系フィルム(B)／水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)の層構成を有し、該多層フィルムが、ガスバリア性フィルム(A)を内側にして断熱性材料を密封包装していることを特徴とする請求項1記載の真空断熱構造体。
- [3] ガスバリア性フィルム(A)が、ビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする請求項1または2記載の真空断熱構造体。
- [4] ビニルアルコール系フィルムが、アルミ蒸着されたビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする請求項3記載の真空断熱構造体。
- [5] ビニルアルコール系フィルムが、二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルムであることを特徴とする請求項3または4に記載の真空断熱構造体。
- [6] ポリエステル系フィルム(B)が、アルミ蒸着されたポリエチレンテレフタレート系フィルムであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の真空断熱構造体。
- [7] ガスバリア性フィルム(A)、ポリエステル系フィルム(B)、及び水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)を含むことを特徴とする多層フィルム。
- [8] ガスバリア性フィルム(A)／ポリエステル系フィルム(B)／水蒸気透過度が $10\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下のポリオレフィン系フィルム(C)の層構成を有することを特徴とする請求項7記載の多層フィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/36(2006.01) i, B32B27/32(2006.01) i, E04B1/80(2006.01) i, F16L59/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, E04B1/80, F16L59/00-59/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-210858 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims 1, 8; Par. Nos. [0010], [0029] (Family: none)	1-3, 5, 7, 8
Y	JP 10-156998 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0021] (Family: none)	1-3, 5, 7, 8
Y	JP 08-118552 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 14 May, 1996 (14.05.96), Claims 1, 5; Par. No. [0015] (Family: none)	1-3, 5, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2007 (28.12.07)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2008 (15.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 01-278344 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 08 November, 1989 (08.11.89), Page 2, upper left column, lines 3 to 7; upper right column, line 17 to lower left column, line 3 & US 5153038 A & EP 0367835 A1 & WO 1989/10261 A1	1-3, 5, 7, 8
Y	JP 2005-132004 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 May, 2005 (26.05.05), Claims 1, 8; Par. No. [0002]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2003-139291 A (Hitachi, Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-266348 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 October, 2006 (05.10.06), Claim 1; Par. No. [0002] (Family: none)	4, 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B27/36(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, E04B1/80(2006.01)i, F16L59/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, E04B1/80, F16L59/00-59/22			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2002-210858 A（大日本印刷株式会社）2002.07.31 請求項 1, 8, 段落【0010】、【0029】 （ファミリーなし）	1-3, 5, 7, 8	
Y	JP 10-156998 A（大日本印刷株式会社）1998.06.16 請求項 1, 段落【0012】、【0021】 （ファミリーなし）	1-3, 5, 7, 8	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 2 8 . 1 2 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 5 . 0 1 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 岸 進	4 S 3 5 4 9
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 08-118552 A (大日本印刷株式会社) 1996. 05. 14 請求項 1, 5, 段落【0015】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 8
Y	JP 01-278344 A (東洋製罐株式会社) 1989. 11. 08 第 2 頁左上欄第 3-7 行, 右上欄第 17 行-左下欄第 3 行 & US 5153038 A & EP 0367835 A1 & WO 1989/10261 A1	1-3, 5, 7, 8
Y	JP 2005-132004 A (凸版印刷株式会社) 2005. 05. 26 請求項 1, 8, 段落【0002】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2003-139291 A (株式会社日立製作所) 2003. 05. 14 特許請求の範囲, 段落【0005】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2006-266348 A (凸版印刷株式会社) 2006. 10. 05 請求項 1, 段落【0002】 (ファミリーなし)	4, 6