

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B32B 9/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/07815 (43) 国際公開日 1995年3月23日 (23.03.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01525 (22) 国際出願日 1994年9月16日 (16. 09. 94) (30) 優先権データ 特願平5/255084 1993年9月16日 (16. 09. 93) JP 特願平6/104613 1994年4月19日 (19. 04. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 村井孝明 (MURAI, Takaaki) [JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市玖波8-3-2 Hiroshima, (JP) 酒井泰正 (SAKAI, Yasumasa) [JP/JP] 〒666-01 兵庫県川西市清和台西4-2-72 Hyogo, (JP) 村上 禎 (MURAKAMI, Tadashi) [JP/JP] 〒661 兵庫県尼崎市次屋3-6-46 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 畠田先生, 外 (KUWATA, Mitsuo et al.) 〒530 大阪府大阪市北区天満6丁目3番19号 フヨウビル10階 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB) .		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : GAS-BARRIER FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 ガスバリア性フィルムおよびその製造方法 (57) Abstract A gas-barrier film is produced by covering at least one side of a base film, such as a polyester film, with a transparent inorganic layer such as a silicon oxide and then with a barrier resin coating layer such as a vinylidene chloride copolymer or an ethylene-vinyl alcohol copolymer. A heat-sealing layer may be formed on the barrier resin coating layer or the other side of the base film. The thickness (n1) of the inorganic layer is 0.01 - 0.5 μm and that (n2) of the coating layer is 0.05 - 15 μm , the ratio of n2 to n1 being 0.1 to 1,500. The obtained film withstand the lowering of the gas-barrier properties even when acted upon by an external mechanical force such as crumpling. The film is suitable for preserving food for long, because it can retain high transparency and gas-barrier properties even when it has a thin covering layer and is heated by retorting or in a microwave oven.		

(57) 要約

ポリエステルなどの基材フィルムの少なくとも一方の面を、ケイ素酸化物などの透明性を有する無機質層と、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体などのバリア性樹脂コーティング層とで順次被覆し、ガスバリア性フィルムを得る。前記バリア性樹脂コーティング層又は基材フィルムの他方の面には、ヒートシール層を形成してもよい。無機質層の厚さ n_1 は $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、バリア性樹脂コーティング層の厚さ n_2 は $0.05 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、厚さの割合 n_2 / n_1 は $0.1 \sim 1500$ である。得られたフィルムは、揉みなどの機械的外力が作用してもガスバリア性の低下を抑制できる。被覆層が薄いフィルムを、レトルト処理や電子レンジなどにより加熱しても、高い透明性やガスバリア性を維持するので、食品の長期保存に適する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明細書

ガスバリア性フィルムおよびその製造方法

技術分野

本発明は、透明性を有し、水蒸気や酸素などに対するガスバリア
5 性に優れ、食品のレトルト処理や電子レンジ加熱用フィルム、医薬
品、精密電子部品などの包装フィルムとして好適なガスバリア性フ
ィルムおよびその製造方法に関する。

背景技術

10 食品、医薬品、精密電子部品などに用いられる包装フィルムは、
内容物の視認性や美観性などのために、高い透明性が要求されると
共に、吸湿や酸化などによる内容物の変質などを防止するため、ガ
スバリア性が必要とされる。

近年、電子レンジの普及に伴ない、調理済みまたは半調理食品
15 （以下、調理食品と総称する）が、包装されたまま電子レンジで加
熱され、食前に供されている。また、前記調理食品は、包装後にレ
トルト処理される場合も多い。このような包装材料には、レトルト
処理及び電子レンジでの加熱に耐える必要がある。また、食品の品
質の劣化を防ぐために、水蒸気、酸素などに対する高いガスバリア
20 性を有するとともに、内容物の視認のための高い透明性が要求され
る。

そこで、特開昭55-59961号公報には、ポリエステルフィ
ルムやポリプロピレンフィルムなどの基材フィルムの表面に、塩化
ビニリデンやエチレンービニルアルコール共重合体などのガスバリ
25 ア性の優れたポリマーをコーティング又はラミネートしたフィルム
が開示されている。また、包装材料として、例えば、ガスバリア性
を有する塩化ビニリデン系ポリマーフィルム又は塩化ビニリデン系

ポリマーでコーティングしたフィルムなどと、ヒートシール性を有する無延伸ポリプロピレンフィルムなどとをラミネートした複合フィルムも提案されている。

ガスバリア性ポリマーを積層したフィルムは、透明性に優れ、内容物を透視できるものの、水蒸気、酸素などに対するガスバリア性が未だ十分でない。特に、高温においては、水蒸気、酸素ガスなどに対するガスバリア性が著しく低下する。そのため、調理食品の長期保存用には適さない。

また、ガスバリア性を向上させるため、塩化ビニリデン系ポリマー層の厚さを厚くすると、電子レンジで加熱する場合、フィルムでのマイクロ波の損失が増加し、加熱時間が長くなるだけでなく、フィルムコストが高くなる。特に、レトルト処理や電子レンジ加熱により高温（例えば、110℃以上の温度）に晒されると、塩化ビニリデン系ポリマーの耐熱性が小さいため、水蒸気、酸素ガスなどに対するガスバリア性が著しく低下する。そのため、レトルト食品包装や電子レンジ加熱用食品の包装には適さない。さらに、高温下で白化し、透明性が低下するため、内容物の視認性が低下する。

一方、特開昭62-152746号公報には、ポリエチレンテレフタレートなどの基材フィルムに、錫などの金属蒸着層を形成したフィルムや、アルミニウム箔とポリプロピレンフィルムなどとをラミネートした包装用フィルムが提案されている。金属層を積層したフィルムは、ガスバリア性に優れ、レトルト食品の包装に利用されているものの、透明性を有さず、しかも導電性を有するために電子レンジによる加熱を行なうことができない。

また、基材フィルムに無機質の薄膜を形成した複合フィルムも提案されている。例えば、特公昭53-12953号公報、特開平4-173137号公報には、酸化ケイ素を蒸着したフィルムが提案され、特開平1-297237号公報には、フッ化マグネシウムなどを真空蒸着したフィルムが提案されている。しかし、このような

複合フィルムにおいて、水蒸気、酸素などに対するガスバリア性を高めるために無機質層の膜厚を厚くすると、透明性が低下するとともに、可撓性が低下し亀裂や剥離が生じる。一方、透明性を確保するために膜厚を薄くすると、十分なガスバリア性が得られない。

- 5 前記特開平4-173137号公報には、ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレートにケイ素酸化物を蒸着した複合フィルムも開示されている。しかし、このようなフィルムでは、表層の無機質薄膜に、折曲、揉みなどにより機械的外力が作用すると、剥離や欠陥部を生じるため、ガスバリア性が大きく低下する。
- 10 特開昭63-237940号公報には、酸化インジウムや酸化スズなどをスパッタリングしたフィルムに、エチレン-プロピレン共重合体などのヒートシール層を形成した複合フィルムが開示されている。

- 特開平1-202435号公報や特開平1-202436号公報
- 15 には、基材フィルムの表面に、ケイ素酸化物の蒸着層と、ヒートシール層又は保護層とを形成した電子レンジ用包装材料やレトルト食品用包装材料が開示され、前記ヒートシール層は、ポリプロピレンなどのヒートシール性樹脂フィルムのラミネートにより形成され、保護層は、フィルムのラミネートや、熱硬化性樹脂のコーティング
- 20 により形成されている。しかし、無機酸化物層にヒートシール層や保護層を形成したフィルムは、未だガスバリア性が低く、酸素透過率 $1 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 、水蒸気透過率 $1 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 程度に過ぎない。そのため、長期保存が必要な食品の包装には未だ適さない。また、樹脂フィルムをラミネートしているため、フィルム
- 25 の厚みが大きくなる。

特開平4-89236号公報には、基材フィルム表面に、ケイ素酸化物の蒸着層を2層以上積層し、更にその表面を、前記先行文献と同様の保護層又はヒートシール層で被覆した包装材料が提案されている。しかし、このような包装材料の製造には、2回以上の蒸着

工程を要する。しかも、蒸着膜を酸素を含む雰囲気中に晒すため、蒸着工程毎に装置を常圧に戻して、フィルムを取り出す必要があり、製造工程が煩雑であるだけでなく、コスト高となる。

このように、従来のフィルムは、加工や使用に伴う機械的外力の作用によるガスバリア性の低下を抑制することが困難である。特に、可撓性や透明性に加えて、被覆層が薄くても優れたガスバリア性を有するフィルムを得ることができず、内容物の保護効果及び内容物の視認性が未だ不十分である。

従って、本発明の目的は、被覆層が薄くても、優れたガスバリア性及び透明性を有するガスバリア性フィルムおよびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高温においても高いガスバリア性を有するとともに、可撓性に優れ、折曲や揉みなどの機械的外力が作用しても、ガスバリア性の低下を抑制できるガスバリア性フィルムおよびその製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、高温に晒されても、透明性やガスバリア性の低下を抑制できるとともに、劣化や変質を抑制しつつ内容物を長期保存できるガスバリア性フィルムおよびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、電磁波加熱におけるマイクロ波の損失を抑制でき、電磁波加熱やレトルト処理などに供される食品などを包装する上で有用なガスバリア性フィルムおよびその製造方法を提供することにある。

25 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、基材フィルム層の表面に形成した無機質層を、ガスバリア性の高い樹脂でコーティングすると、透明性や可撓性だけでなく、被覆層が薄くても、ガスバリア性に優れ、しかも、機械的外力の作用や高温下

でもガスバリア性が低下しないフィルムが得られることを見だし、本発明を完成した。

- すなわち、本発明のガスバリア性フィルムは、基材フィルム層の少なくとも一方の面が、透明性を有する無機質層を介して、バリア性樹脂コーティング層で被覆されている。前記基材フィルム層は、種々のポリマー、例えば、オレフィン系ポリマー、ポリエステル、ポリアミドなどで形成できる。透明性を有する無機質層は、例えば、周期表 2 A 族元素、2 B 族元素、3 B 族元素、4 B 族元素、6 B 族元素などの種々の金属単体又はその無機化合物で構成できる。さらに、バリア性樹脂コーティング層は、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体などのガスバリア性樹脂を含む塗布液を塗布することにより形成できる。

前記基材フィルムの方の面またはバリア性樹脂コーティング層は、ヒートシール層で被覆してもよい。

- 前記無機質層の厚みは 100～5000 オングストローム程度、バリア性樹脂コーティング層の厚みは 0.05～15 μm 程度であってもよい。また、無機質層の厚さ n_1 (μm) に対するバリア性樹脂コーティング層の厚さ n_2 (μm) の割合 n_2 / n_1 は 0.1～1500 程度の範囲から選択できる。
- なお、本明細書において、「バリア性樹脂コーティング層」とは、厚さ 2 μm において、温度 25℃で酸素ガス透過率 20 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間以下、温度 40℃、90% 相対湿度で水蒸気透過率 20 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間以下のバリア性樹脂を含む層を意味する。また、「ヒートシール層」とは、ヒートシーラーによる熱接合に限らず、インパルスシール、高周波接合、超音波接合などの方法により熱接合可能な層を意味する。

発明の詳細な説明

基材フィルム層 (1) を構成するポリマーとしては、成膜可能な

種々のポリマー、例えば、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、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；ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン6/66、ナイロン66/610などのポリアミド；芳香族ポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などの塩化ビニリデン系樹脂；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのスチレン系樹脂；ポリビニルアルコール；ポリアミドイミド；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリアリレート；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンオキシド；ポリパラキシレン；ポリアクリロニトリル；ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体などのフッ素樹脂；セロハンなどのセルロース系ポリマー；塩酸ゴム；前記種々のポリマーの構成成分を含む共重合体などが例示される。これらのポリマーは、一種または二種以上を混合して用いることができる。

基材フィルム層の光線透過率は、適当に選択でき、包装内容物の視認性と美観のためには、白色光線での全光線透過率が、通常、40%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上であることが望ましい。

基材フィルム層(1)は、オレフィン系ポリマー(特にポリプロピレン系ポリマーなど)、ポリエステル(特にポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート)、ポリアミド、ス

チレン系ポリマー、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルなどで構成されているのが好ましい。オレフィン系ポリマー、ポリエステル、ポリアミドは、透明性、機械的強度及び包装適性に優れる。

- 5 レトルト処理、電磁波加熱用食品の包装材料には、透明性、機械的強度及び包装適性に優れる耐熱性の高いポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルなどが好ましい。特に好ましい基材フィルム層（1）を構成するポリマーに
10 は、ポリエステル、ポリアミドなどが含まれる。

基材フィルム層は、単層フィルムであってもよく、二種以上のポリマー層が積層された積層フィルムであってもよい。基材フィルム層の厚みは特に制限されず、包装適性、機械的強度、可撓性などを考慮して適宜選択される。基材フィルム層の厚みは、通常、3～2
15 00 μm 、好ましくは5～100 μm 、さらに好ましくは10～50 μm 程度である。

基材フィルム層は、慣用のフィルム成形方法、例えば、インフレーション法、Tダイ法などの熔融成形法や、溶液を用いたキャスト
20 法などで形成できる。また、基材フィルム層は、未延伸であってもよく、一軸または二軸延伸処理されていてもよい。延伸法としては、例えば、ロール延伸、圧延延伸、ベルト延伸、テンター延伸、チューブ延伸や、これらを組み合わせた延伸などの慣用の延伸法が適用できる。延伸倍率は、所望するフィルムの特性に応じて適宜設定でき、例えば、少なくとも一方の方向に1.5～20倍、好
25 ましくは2～15倍程度である。

基材フィルム層の少なくとも一方の面は、表面処理されていてもよい。表面処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、火炎処理、クロム酸処理、溶剤処理、粗面化処理などが例示される。尚、基材フィルム層のうち、表面処

理を施した面に、無機質層及びバリア性樹脂コーティング層を形成すると、密着性を高めることができる。

また、基材フィルム層の表面には、表面処理に代えて、又は表面処理とともに、下塗層が形成されていてもよい。下塗層は、種々の樹脂、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光線硬化性樹脂（電子線硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂など）や、カップリング剤で構成することができる。下塗層の成分の具体的としては、例えば、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ニトロセルロースやセルロースアセテートなどのセルロース系ポリマー、ロジン変性マレイン酸樹脂などの熱可塑性樹脂；ウレタン系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、尿素-メラミン系樹脂；エポキシ系樹脂、アルキッド系樹脂、アミノアルキッド系樹脂などの熱硬化性樹脂；エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートなどの光硬化性樹脂；シランカップリング剤などが挙げられる。これらは、一種または二種以上用いることができる。

下塗層は、汎用の染料または顔料などの着色剤を含有していてもよい。着色剤の含有量は、フィルムの透明性を損なわない範囲で適宜選択され、前記下塗層を構成する樹脂に対して、通常、1～30重量％程度である。下塗り層の厚さは、特に制限されず、通常、0.1～5 μ m程度である。

下塗層の形成方法は特に限定されず、前記下塗層の成分を含む有機又は水性コーティング剤を、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、リバースコーティング法、スプレーコーティング法などの慣用のコーティング法により塗布し、乾燥または硬化することによって行なわれる。なお、光硬化性樹脂を用いる場合には、活性光線を照射すればよい。

本発明の主たる特色は、透明性を有する無機質層（2）と、バリア性樹脂コーティング層（3）とを組み合わせ、基材フィルム

(1) の表面を特定の順序で被覆する点にある。この複合構成により、機械的外力の作用時や高温において、透明性及びガスバリア性の低下を抑制でき、高い可撓性ととも、前記被覆層が薄くても、優れたガスバリア性を有するフィルムが得られる。特に、前記構成
5 のフィルムは、基材フィルム層に、被覆順序を異にして、バリア性樹脂コーティング層と無機質層とを形成したフィルムに比べて各段に高い性能を示す。基材フィルム層にこのことは、次のように考えられる。

すなわち、本発明のフィルムは、透明性を有する無機質層 (2)
10 とバリア性樹脂コーティング層 (3) との親和性が高い。そのため、無機質層が単一層であり、かつ被覆層が極めて薄くても、高いガスバリア性が得られるとともに、透明性に優れる。また、可撓性が低下したり、外力によりガスバリア性の低下をもたらす剥離や欠陥が生成することがない。さらに、バリア性樹脂コーティング層と無機
15 質層とを組み合わせることにより、高温においても透明性及びガスバリア性の低下を抑制できる。例えば、無機質層とバリア性樹脂コーティング層との組み合わせにより、レトルト処理や電磁波加熱などにより高温に晒されても、例えば、酸素透過率 $1 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下 (好ましくは $0.5 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下)、水蒸
20 気透過率 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下という高いガスバリア性を維持できる。しかも、バリア性樹脂コーティング層は、塗布液を塗布するという簡単な操作で容易に形成できる。さらに、電子レンジなどの電磁波加熱時のマイクロ波の損失が少ないとともに、レトルト処理などの高温においても、白化が生じない。従って、本発明の
25 フィルムは、例えばフィルムの加工や使用の際に、折曲や揉みなどの機械的外力が作用しても、ガスバリア性の低下を抑制できると共に、高温においても高いガスバリア性を発揮でき、長期間に亘り、優れたガスバリア性を維持できる。

無機質層 (2) を構成する無機物としては、透明性薄膜を形成で

- きる無機物であれば、特に制限されず、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの周期表 2 A 族元素；チタン、ジルコニウム、ルテニウム、ハフニウム、タンタルなどの周期表遷移元素；亜鉛などの周期表 2 B 族元素；アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムなどの周期表 3 B 族元素；ケイ素、ゲルマニウム、錫などの周期表 4 B 族元素；セレン、テルルなどの周期表 6 B 族元素などの単体、これらの元素を含む無機化合物、例えば、酸化物、ハロゲン化物、炭化物、窒化物などが挙げられる。これらは、一種または二種以上用いることができる。
- 10 好ましい無機物には、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどの周期表 2 A 族元素；チタン、ジルコニウム、タンタル、ルテニウムなどの周期表遷移元素；亜鉛などの周期表 2 B 族元素；アルミニウム、インジウム、タリウムなどの周期表 3 B 族元素；ケイ素、錫などの周期表 4 B 族元素；セレンなどの周期表 6 B 族元素
- 15 の単体、またはこれらを含む酸化物が含まれる。特に周期表 3 B 族元素又は 4 B 族元素の金属単体又はこれらの酸化物により、無機質層が形成されているのが好ましい。

- 前記無機物のなかでも、前記元素を含む酸化物（例えば、酸化錫、酸化インジウム又はこれらの複合酸化物やケイ素酸化物など）は透
- 20 明性やガスバリア性に優れている。特に、ケイ素酸化物は、前記特性に加えて、緻密な薄膜を形成でき、バリア性樹脂コーティング層を構成するポリマーとの親和性が高く、機械的外力が作用しても、無機質層に亀裂や欠陥が生成せず、高温においても高いガスバリア性を長期間に亘り維持できる。なお、ケイ素酸化物には、一酸化ケ
- 25 イ素や、二酸化ケイ素のみならず、組成式 SiO_x （式中、 $0 < x \leq 2$ ）で表されるケイ素酸化物が含まれる。

これらの無機物のうち、電磁波加熱用包装材料においては、導電率の低い無機化合物、例えば、酸化物、ハロゲン化物、炭化物、窒化物などの非導電性無機物が使用できる。好ましい非導電性無機物

には、酸化物、例えば、ケイ素酸化物などが含まれる。

無機質層の厚さは、通常、100～5000オングストローム
(0.01～0.5 μ m)、好ましくは200～3000オングストローム
(0.02～0.3 μ m)、さらに好ましくは300～1
5 500オングストローム(0.03～0.15 μ m)程度の範囲から
選択できる。厚さが100オングストローム未満では、十分なガ
スバリア性が得られず、5000オングストロームを越えても、バ
リア性はさほど向上せず、経済的に不利である。

バリア性樹脂コーティング層は、前記の如き高いガスバリア性を
10 示す樹脂、例えば、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンービニル
アルコール共重合体、ポリアミド系重合体、ポリビニルアルコール
系重合体、ポリアクリロニトリル系重合体、ウレタン系重合体など
を含んでいる。なお、ガスバリア性樹脂コーティング層のバリア性
樹脂には、前記ガスバリア特性を示さない樹脂、例えば、一般的
15 ウレタン系重合体などは含まれない。これらのバリア性樹脂は一種
又は二種以上混合して使用できる。

好ましいバリア性樹脂には、例えば、塩化ビニリデン系共重合体
およびエチレンービニルアルコール共重合体などが含まれる。塩化
ビニリデン系共重合体は、塩化ビニリデンと他の重合性モノマーと
20 の共重合体であり、このような共重合性モノマーとしては、例えば、
塩化ビニル、酢酸ビニル、クロトン酸、アクリル酸、メチルアクリ
レート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピ
ルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、
t e r t -ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシル
25 アクリレートなどの各種アクリレート、アクリロニトリル、メタク
リロニトリル、メタクリル酸や上記アクリレートに対応するメタク
リレートなどが例示される。これらの塩化ビニリデン系共重合体の
うち、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデ
ンーメタクリル酸共重合体、塩化ビニリデンーアクリレート共重合

体、塩化ビニリデン-メタクリレート共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体などが好ましい。塩化ビニリデン系共重合体における塩化ビニリデン含量は、通常、85~99重量%、好ましくは90~97重量%程度である。このような塩化ビニリデン系共重合体は、塩化ビニリデン含量が多いため、加熱処理しても、高い透明性とガスバリア性を維持できる。

エチレン-ビニルアルコール共重合体としては、溶媒可溶性のエチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましい。このようなエチレン-ビニルアルコール共重合体において、エチレン含量は、通常、5~50モル%、好ましくは10~45モル%、より好ましくは25~35モル%程度であり、分子量は、例えば、 $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 、好ましくは $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ 、好ましくは $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 程度である。ケン化度は99.5%以上であるのが好ましい。このような溶媒可溶性エチレン-ビニルアルコール共重合体は、水や、水とアルコールとの混合溶媒に可溶であり、塗布により薄膜を形成できる。

バリア性樹脂コーティング層は、所望のガスバリア性（酸素、水蒸気、二酸化炭素など）に応じて、前記バリア性樹脂（好ましくは塩化ビニリデン系共重合体およびエチレン-ビニルアルコール共重合体）の少なくとも一つの樹脂を含有してもよく、複数の樹脂を含有してもよい。また、バリア性樹脂コーティング層は、バリア性樹脂を含有する複数の層で構成されていてもよい。例えば、バリア性樹脂コーティング層は、塩化ビニリデン系共重合体を含有する層と、エチレン-ビニルアルコール共重合体を含有する層とを含む複数の層で構成されていてもよい。バリア性樹脂コーティング層中のバリア性樹脂の含有量は、50重量%以上、好ましくは75~100重量%、さらに好ましくは90~100重量%程度である。

バリア性樹脂コーティング層の厚さは、フィルムの特性を損なわない範囲で適宜選択でき、例えば、0.05~15 μm 、好ましく

は0.1～10 μm （例えば0.2～7 μm ）、より好ましくは0.25～5 μm （例えば0.3～3 μm ）程度である。コーティング層の厚さが0.05 μm 未満では高いガスバリア性を付与することが困難であり、15 μm を越えても、さほどガスバリア性が向上せず、経済的に不利であるとともに、電磁波加熱時のマイクロ波の損失が大きくなり易い。

無機質層（2）とバリア性樹脂コーティング層（3）との厚さの割合は、適宜設定することができるが、前記厚みの割合は、ガスバリア性に影響する。高いガスバリア性及び耐性を得るためには、無機質層の厚さ n_1 （ μm ）に対するバリア性樹脂コーティング層の厚さ n_2 （ μm ）の割合 n_2 / n_1 は、例えば、0.1～1500、好ましくは0.5～500（例えば、1～200程度）、さらに好ましくは1～100程度であり、2～50程度（例えば、5～50程度）である場合が多い。厚さの割合が前記範囲を外れると、高いガスバリア性を付与するのが困難となり、前記割合が0.1未満では、外力により無機質層に欠陥が生じ易く、1500を越えても、さほどガスバリア性などが向上せず、経済的でない。

バリア性樹脂コーティング層の表面には、必要に応じて、前記基材フィルム層において例示したような慣用の表面処理が施されていてもよい。

袋体を容易に形成するため、前記バリア性樹脂コーティング層（3）はヒートシール層（4）で被覆してもよい。また、ヒートシール層（4）は、基材フィルム層（1）の他方の面に形成してもよい。この場合、基材フィルム（1）の一方の面を、少なくとも前記無機質層（2）及びバリア性樹脂コーティング層（3）で被覆すればよい。

ヒートシール層を構成するポリマーとしては、熱接合性ポリマー、例えば、オレフィン系ポリマー、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ゴム系ポリマーなどが挙げられる。こ

これらの熱接合性ポリマーは一種又は二種以上混合して使用できる。

熱接合性オレフィン系ポリマーには、例えば、低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-(4-メチルペンテン-1)共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリレート共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレンや無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性ポリオレフィンなどが挙げられる。好ましいオレフィン系ポリマーには、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、非晶質ポリオレフィン（例えば、アモルファスポリプロピレンなど）などが含まれる。ラミネートによりヒートシール層を形成する場合、好ましい熱接合性フィルムには、無延伸ポリプロピレンフィルムが含まれる。

熱接合性ポリエステルには、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸のいずれか一方の成分を構成単位として含むポリエステル、特に、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を構成成分とする脂肪族ポリエステルが含まれる。好ましい熱接合性ポリエステルは、飽和脂肪族カルボン酸の単位を含む場合が多い。脂肪族ジオール成分には、例えば、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリメチレングリコールなどが含まれ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸

などが挙げられる。

熱接合性ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン616などや、これらのナイロン原料を用いた共重合ナイロン（例えばナイロン6/12など）などが例示される。好ましいポリアミドには、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/12などが含まれる。

ゴム系ポリマーには、例えば、ブチルゴム、イソブチレンゴム、クロロプレンゴム、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などが含まれる。

好ましいヒートシール層用のポリマーには、オレフィン系ポリマー、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミドなどが含まれる。

ヒートシール層の厚さは、包装材料の用途などに応じて、例えば、3～100 μm 程度の範囲で適宜選択でき、フィルムのラミネートによりヒートシール層を形成する場合には、例えば、20～100 μm 、好ましくは30～80 μm 程度である。

ヒートシール層は、バリア性樹脂コーティング層の表面の所定の部位、例えば、ヒートシールに供される部位に形成すればよいが、バリア性樹脂コーティング層の表面全体に形成する場合が多い。また、ヒートシール層は、前記のように、基材フィルム層の他方の面のヒートシール部位又は全体に形成してもよい。

なお、基材フィルム層は、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤；カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性帯電防止剤などの帯電防止剤；結晶核成長剤；スチレン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、クマロンインデン樹脂などのクマロン樹脂、フェノール樹脂、ロジンとその誘導体やそれらの水添樹脂などの炭化水素系重合体；

可塑剤；充填剤；高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸とその塩、高級脂肪酸エステル、鉱物系、植物系などの天然ワックス、ポリエチレンなどの合成ワックスなどのワックス；シリカ系微粉末、アルミナ系微粉末などの無機滑剤、ポリエチレン系微粉末、アクリル系微粉末などの有機滑剤などの微粉末状滑剤；着色剤などを含有していてもよい。

また、バリア性樹脂コーティング層は、他のポリマー、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのオレフィン系ポリマー；アクリル系ポリマー；スチレン系ポリマー；ポリエステル；ポリアセタール；ポリ酢酸ビニル；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリアミド；ウレタン系重合体；アクリロニトリル系重合体；ポリカーボネート；塩素化ポリオレフィン；セルロース系ポリマーなどを含有していてもよい。

15 バリア性樹脂コーティング層、ヒートシール層は、必要に応じて、前記添加剤を含んでいてもよく、バリア性樹脂コーティング層は、アンチブロッキング剤；ポリエチレンイミン、ポリイソシアネートなどの接着性向上剤などを含んでいてもよい。

本発明のバリア性フィルムは、基材フィルムの少なくとも一方の面を、透明性を有する無機質層とバリア性樹脂コーティング層とで順次被覆することによって得ることができる。

本発明の他のバリア性フィルムは、基材フィルムの少なくとも一方の面を、透明性を有する無機質層とバリア性樹脂コーティング層とヒートシール層とで順次被覆する方法、または基材フィルムの一
25 方の面を、透明性を有する無機質層とバリア性樹脂コーティング層とで順次被覆し、基材フィルムの他方の面をヒートシール層で被覆する方法により得ることができる。

無機質層は、慣用の方法、例えば、物理的方法（真空蒸着法、反応性蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオン

- プレーティング法、反応性イオンプレーティング法など）、化学的方法（CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法など）により、基材フィルムの表面を、前記無機物で被覆することにより形成できる。無機質層は蒸着などの物理的方法により形成する場合が多く、無機質層は基材フィルム層の片面又は両面に形成できる。

また、バリア性樹脂コーティング層は、前記無機質層の表面に、バリア性樹脂を含有する塗布液を塗布することにより形成できる。塗布液は、バリア性樹脂の種類に応じて、適当な溶媒を選択することにより調製でき、溶液又は分散液のいずれの形態であってもよい。

- 10 塩化ビニリデン系共重合体を含有する溶液状の塗布液の溶媒は、塩化ビニリデン系共重合体の種類に応じて適宜選択でき、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類やこれらの混合溶媒が含まれる。また、分散液は、通常、O/W型エマルジョンの形態で市販されている。

- エチレンービニルアルコール共重合体を含有する塗布液は、通常、水及びアルコールの混合溶媒を用いて調製できる。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどが例示される。

上記塗布液は、前記各種添加剤を含有していてもよく、また、塗布性を高めるため、例えば消泡剤、粘度調整剤などの慣用の添加剤を含有していてもよい。

- 25 塗布方法は、特に制限されず慣用の方法、例えば、エアナイフコート法、ロールコート法、グラビアコート法、ブレードコーター法、ディップコート法、スプレー法などが採用できる。前記塗布液を塗布した後、例えば、50～150℃程度の温度で乾燥することにより、バリア性樹脂コーティング層を形成できる。

ヒートシール層は、熱接合性ポリマーの種類などに応じて慣用の方法、例えば、ドライラミネート法、押出しラミネート法、塗布法などにより形成できる。

なお、本発明のガスバリア性フィルムには、フィルムの種類、用途に応じて、種々のコーティング層やラミネート層、例えば、滑性層、帯電防止層、装飾用印刷フィルム層や、ナイロンフィルムなどによる補強層などが形成されていてもよい。

本発明のガスバリア性フィルムは、基材フィルム層の表面を、透明性を有する無機質層とガスバリア性の高いバリア性樹脂コーティング層とで順次被覆しているので、透明性に優れると共に、被覆層が薄くても、ガスバリア性が高い。また、揉みなどの機械的外力が作用したり、高温においても、透明性やガスバリア性の低下を抑制でき、長期間に亘り優れたガスバリア性を発揮できる。

また、ヒートシール層を利用して袋を容易に形成できるとともに、高いガスバリア性により、内容物を長期保存できる。また、電磁波加熱時のマイクロ波の損失が小さく、電磁波加熱やレトルト処理などに供される食品などを、品質の劣化や変質を抑制しつつ、包装できる。

20 産業上の利用可能性

本発明のガスバリア性フィルムは、高温に晒されても、前記のように高いガスバリア性を示し、透明性が高いという特色がある。そのため、包装材料は、電子レンジ用食品、レトルト食品、冷凍食品、マイクロ波殺菌、フレーババリア、医薬品、精密電子部品などの各種包装用材料や、風船などのバルーン用形成材料などとして好適に用いることができる。また、食品などを包装すると、劣化や変質を抑制しつつ、内容物を長期間に亘り保存できる。

本発明のフィルムを用いた包装体の形態は特に制限されないが、例えば、ハンバーグ、シューマイ、ギョーザなどの固形物の包装袋、

- カレー、スープ、コーヒー、紅茶などの液状物の包装袋として用いることができる。これらの食品を収容した包装袋は、そのまま、レトルト処理また電子レンジ加熱できる。また、酒パックなどの紙製容器の内袋として使用することにより、電子レンジ加熱などにより、
- 5 内容物を加熱でき、例えば、いわゆるかんを行なうこともできる。

本発明の包装材料による包装形態としては、袋、カップ、チューブ、スタンディングバック、トレイなどの容器、フタ材や、酒、醤油、みりん、油、牛乳、ジュースなどの紙パックの内貼り材などが例示される。

10

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

比較例 1

- 15 厚さ $12\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の面に、 SiO_2 を蒸発源として、 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の真空下で、真空蒸着法により厚さ $1000\text{\AA}$ のケイ素酸化物蒸着層を無機質層として形成し、複合フィルムを得た。

実施例 1 及び 2

- 20 塩化ビニリデン系共重合体（旭化成工業（株）製、商品名サランレジン F216）を、トルエン／テトラヒドロフラン = 1／2（重量比）の混合溶媒に溶解し、樹脂濃度 15 重量％のバリア性樹脂コーティング層用の塗布液を調製した。

- この塗布液を、比較例 1 で得られたケイ素酸化物蒸着フィルムの
- 25 蒸着面に、バーコーターを用いて乾燥後の厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ （実施例 1）および $2.5\ \mu\text{m}$ （実施例 2）になるように塗布した後、 105°C のオーブンで 30 秒間乾燥し、バリア性樹脂コーティング層を形成して、複合フィルムを得た。

実施例 3

エチレンービニルアルコール共重合体（日本合成化学工業（株）製、商品名：ソアノール 30 L）を、水／イソプロパノール＝1／1（重量比）の混合溶媒に溶解し、樹脂濃度 12 重量％のバリア性樹脂コーティング層用の塗布液を調製した。

- 5 この塗布液を、比較例 1 で得られたケイ素酸化物蒸着フィルムの蒸着面に、バーコーターを用いて、乾燥後の厚さ 4.0 μm になるように塗布した後、115℃のオーブンで 1 分間乾燥して、バリア性樹脂コーティング層を形成し、複合フィルムを得た。

比較例 2 及び 3

- 10 ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、直接、厚さ 0.5 μm （比較例 2）、又は 2.5 μm （比較例 3）のバリア性樹脂コーティング層を形成した以外は、実施例 1 及び 2 と同様にして、複合フィルムを得た。

比較例 4

- 15 塩化ビニリデン系共重合体を含む塗布液に代えて、一般的なウレタン系樹脂溶液〔武田薬品工業（株）製、商品名タケラック A 6 1 5〕を用いて、無機質層の表面に厚さ 5.0 μm のコーティング層を形成した以外、実施例 1 と同様にして、複合フィルムを得た。

比較例 5

- 20 バリア性樹脂コーティング層に代えて、無機質層の表面に、ウレタン系接着剤〔東洋モートン（株）製、商品名 ADCOTE 333 E〕を乾燥後の厚さが約 2 μm となるように塗布し、ドライラミネート法により、厚さ 30 μm の未延伸エチレンープロピレン共重合体フィルムを積層する以外、実施例 1 と同様にして、複合フィルムを得た。
- 25

比較例 6

塩化ビニリデン系共重合体を含む塗布液に代えて、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体溶液〔電気化学工業（株）製、商品名デンカ 1000 C〕を用いて、無機質層の表面に厚さ 2.5 μm のコーティ

ング層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして、複合フィルムを得た。

比較例 7

厚さ $12\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の面に、実施例 2 のバリア性コーティング塗布液を用いて、厚さ $2.5\ \mu\text{m}$ のコーティング層を形成した。次いで、前記コーティング層の表面に、比較例 1 と同様にしてケイ素酸化物蒸着層を形成し、複合フィルムを得た。

そして、実施例及び比較例で得られたガスバリア性フィルムの酸素ガス透過率、及び水蒸気透過率を次のようにして評価した。

酸素ガス透過率：

同圧法（測定器：Morcon社 OXTRAN TWIN）により、 20°C 、相対湿度 65% の条件で測定した。単位は $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ である。

水蒸気透過率：

測定器（Morcon社 PERMATRAN W200）を用い、 40°C 、相対湿度 90% の条件で測定した。単位は、 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ である。

また、手でフィルムを 1 回揉み、その前後の酸素ガス透過率及び水蒸気透過率を測定し、機械的外力の作用によるガスバリア性の変化を評価した。

結果を表 1 に示す。なお、実施例 3 のフィルムにおいて、手揉み前の酸素透過率は、測定限界以下であった。

表 1 から明らかなように、比較例 1～7 のフィルムは、ガスバリア性が十分でなく、比較例 1, 6 及び 7 のフィルムは、手揉みによるガスバリア性の低下が著しい。これに対して、実施例 1～3 のフィルムは、ガスバリア性が極めて高いだけでなく、手揉みなどの機械的外力が作用しても、優れたガスバリア性を維持できる。特に、比較例 1～3 との対比から明らかなように、無機質層およびバリア性樹脂コーティング層とを組合せることにより、被覆層の厚みが小さくても極めて高いガスバリア性を示す。

表 1

	ポリア性樹脂 コーティング層 (μm)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)		水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	
		手揉み前	手揉み後	手揉み前	手揉み後
実施例 1	0.5	0.05	0.2	0.7	2.6
実施例 2	2.5	0.01	0.3	0.3	1.9
実施例 3	4.0	<0.01	0.3	0.2	2.0
比較例 1	—	2.3	15.2	2.8	16.0
比較例 2	0.5	13.2	13.2	10.8	10.8
比較例 3	2.5	10.5	10.5	8.8	8.8
比較例 4	5.0	2.3	3.9	2.6	4.8
比較例 5	30	1.5	1.6	1.3	3.5
比較例 6	2.5	2.0	5.3	2.0	4.8
比較例 7	2.5	0.8	5.2	1.2	6.2

実施例 4

厚さ $12\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の表面に、 SiO を蒸発源として、 $5 \times 10^{-5}\ \text{Torr}$ の真空下で、真空蒸着法により厚さ 1000 オングストロームのケイ素酸
5 化物蒸着層を形成した。

塩化ビニリデン系共重合体（旭化成工業（株）製、商品名サランレジン F 216）を、トルエン／テトラヒドロフラン = $1/2$ （重量比）の混合溶媒に、樹脂濃度が 15 重量％になるように溶解し、
10 バリア性樹脂コーティング層塗布液を調製した。この塗布液を、前記蒸着面に、乾燥後の厚さ $1\ \mu\text{m}$ になるように塗布した後、乾燥し、バリア性樹脂コーティング層を形成した。

さらに、バリア性樹脂コーティング層の表面に、ポリエステル系接着剤を $3\ \mu\text{m}$ の厚さに塗布し、 80°C で 20 秒間乾燥した後、 $2\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下で 100°C 、 1 秒間の条件で、厚さ $40\ \mu\text{m}$
15 の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、包装用フィルムを作製した。

実施例 5

エチレンービニルアルコール共重合体（日本合成化学工業（株）製、商品名：ソアノール 30 L）を、水／イソプロパノール = $1/$
20 1 （重量比）の混合溶媒に溶解し、樹脂濃度 12 重量％のバリア性樹脂コーティング層用塗布液を調製した。実施例 4 の塗布液に代えて、エチレンービニルアルコール共重合体を含む前記塗布液を用いる以外、実施例 4 と同様にして、包装用フィルムを作製した。

実施例 6

25 基材フィルムとして厚さ $20\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロンフィルムを用い、このフィルムの一方の表面に、 SiO を蒸発源として、 $5 \times 10^{-5}\ \text{Torr}$ の真空下で、真空蒸着法により厚さ 600 オングストロームのケイ素酸化物蒸着層を形成する以外、実施例 4 と同様にして、包装用フィルムを作製した。

実施例 7

実施例 4 と同様にして形成したケイ素酸化物蒸着面に、バリア性樹脂コーティング層塗布液を乾燥後の厚さ $0.5 \mu\text{m}$ となるように塗布する以外、実施例 4 と同様にして、包装用フィルムを作製した。

5 実施例 8

実施例 4 と同様にして基材フィルム的一方の面に形成したバリア性樹脂コーティング層の表面に、二液型ウレタン系接着剤を $2 \mu\text{m}$ の厚さに塗布し 80°C で 10 秒間乾燥した後、 2.5 kg/cm^2 の加圧下で、厚さ $50 \mu\text{m}$ の直鎖低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートする以外、実施例 4 と同様にして、包装用フィルムを作製した。

比較例 8

バリア性樹脂コーティング層を形成することなく、無機質層の表面に、実施例 4 と同様にして、ポリエステル系接着剤により、厚さ $40 \mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートし、包装用フィルムを作製した。

比較例 9

ケイ素酸化物蒸着層を形成することなく、厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに、実施例 4 の塩化ビニリデン系重合体を含む塗布液を塗布し、乾燥後の厚さ $5 \mu\text{m}$ のバリア性樹脂コーティング層を形成した後、実施例 4 と同様にして、ポリエステル系接着剤により、厚さ $40 \mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートし、包装用フィルムを作製した。

比較例 10

25 厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに、厚さ $12 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔をドライラミネートした後、実施例 4 と同様にして、ポリエステル系接着剤により、厚さ $40 \mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートし、包装用フィルムを作製した。

得られた包装用フィルムのガスバリア性、透明性、電子レンジ適性を、次のようにして調べた。

ガスバリア性試験：酸素ガス透過率はM O C O N法、水蒸気透過率はJ I S - Z - 0 2 0 8に従って、酸素ガス、水蒸気の透過率を測定した。

透明性：130℃、20分間のレトルト処理の前後で目視により評価した。

電子レンジ適性：実施例4、5および比較例8～10の包装用フィルムを袋にし、各袋にスパゲティー用ミートソース200gを詰めて、家庭用電子レンジで加熱した。電子レンジ加熱の所要時間は、比較例9のフィルムが95秒程度であったのに対して、実施例4、5および比較例8のフィルムは75秒程度であった。なお、比較例10のフィルムは導電性のアルミニウム箔がスパークし、電子レンジによる加熱ができなかった。

電子レンジ適性は、これらの結果に基づいて、下記の基準により総合的に評価した。

優：電子レンジによる加熱が可能であり、かつ時間が短い

良：電子レンジによる加熱が可能であるが、時間が長い

不可：電子レンジによる加熱が不可能

得られた結果を表2に示す。

表2から明らかなように、実施例のフィルムは比較例のフィルムに比べて、高い透明性及びガスバリア性を有し、しかも加熱により、これらの特性がさほど低下しない。従って、実施例のフィルムは、レトルト処理及び電子レンジ加熱において、総合的に優れた適性を有する。

表 2

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例8	比較例9	比較例10
バリア性樹脂コーティング層の厚さ (μm)	1	1	1	0.5	1	—	5	—
酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	0.05	0.1	0.2	0.1	0.2	1.5	5	0.03
	0.5	0.8	0.7	0.5	0.6	1.5	30	0.03
水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	0.4	0.6	0.8	0.4	0.3	2.8	3	0.2
	0.9	1.0	0.9	0.5	0.6	3.2	20	0.2
透明性	優	優	優	優	優	優	優	不可
	優	優	優	優	優	優	良	不可
電子レンジ適性	優	優	優	優	優	優	良	不可

請求の範囲

1. 基材フィルム層の少なくとも一方の面が、透明性を有する無機質層を介して、バリア性樹脂コーティング層で被覆されているガスバリア性フィルム。
2. 基材フィルム層が、オレフィン系ポリマー、ポリエステル、
5 ポリアミド、スチレン系ポリマー、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリカーボネート又はポリアクリロニトリルで構成されている請求項1記載のガスバリア性フィルム。
3. 基材フィルム層が、ポリプロピレン、ポリアルキレンテレフタレート又はポリアミドで構成されている請求項1記載のガス
10 バリア性フィルム。
4. 無機質層が、周期表2A族元素、遷移元素、2B族元素、3B族元素、4B族元素および6B族元素から選ばれた少なくとも1つの金属単体又はその無機化合物で構成されている請求項1記載のガスバリア性フィルム。
- 15 5. 無機化合物が、無機酸化物である請求項4記載のガスバリア性フィルム。
6. 無機質層が、周期表3B族元素又は4B族元素の酸化物で構成されている請求項1記載のガスバリア性フィルム。
7. 透明性を有する無機質層が、ケイ素酸化物で構成されて
20 いる請求項1記載のガスバリア性フィルム。
8. 無機質層の厚みが、100～5000オングストロームである請求項1記載のガスバリア性フィルム。
9. バリア性樹脂コーティング層が、塩化ビニリデン系共重合体又はエチレンービニルアルコール共重合体を含む請求項1記載
25 のガスバリア性フィルム。
10. 塩化ビニリデン系共重合体が、塩化ビニリデンーアクリロニロリル共重合体、塩化ビニリデンーメタクリル酸共重合体、塩

化ビニリデンーアクリレート共重合体、塩化ビニリデンーメタクリレート共重合体、または塩化ビニリデンー酢酸ビニル共重合体である請求項9記載のガスバリア性フィルム。

11. エチレンービニルアルコール共重合体が、エチレン含量55～50モル%の溶媒可溶性エチレンービニルアルコール共重合体である請求項9記載のガスバリア性フィルム。

12. バリア性樹脂コーティング層の厚さが0.05～15 μ mである請求項1記載のガスバリア性フィルム。

13. 透明性を有する無機質層の厚さ n_1 (μ m) に対するバリア性樹脂コーティング層の厚さ n_2 (μ m) の割合 n_2 / n_1 が、0.1～1500である請求項1記載のガスバリア性フィルム。

14. 透明性を有する無機質層の厚さ n_1 が100～5000オングストローム、バリア性樹脂コーティング層の厚さ n_2 が0.1～10 μ mであり、前記無機質層の厚さ n_1 (μ m) に対するコーティング層の厚さ n_2 (μ m) の割合 n_2 / n_1 が1～200である請求項1記載のガスバリア性フィルム。

15. ポリプロピレン、ポリアルキレンテレフタレート又はポリアミドで構成された基材フィルム層の少なくとも一方の面に、組成式 SiO_x (式中、 $0 < x \leq 2$) で表されるケイ素酸化物で構成され、かつ厚み200～3000オングストロームの無機質層と、塩化ビニリデン系共重合体又はエチレンービニルアルコール共重合体で構成されたバリア性樹脂コーティング層とがこの順に形成されているとともに、前記無機質層の厚さ n_1 (μ m) に対するバリア性樹脂コーティング層の厚さ n_2 (μ m) の割合 n_2 / n_1 が1～100である請求項1記載のガスバリア性フィルム。

16. 基材フィルムの他方の面またはバリア性樹脂コーティング層が、ヒートシール層で被覆されている請求項1記載のガスバリア性フィルム。

17. ヒートシール層が、オレフィン系ポリマー、酢酸ビニル

ー塩化ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド及びゴム系ポリマーから選択された熱接合性ポリマーで構成されている請求項16記載のガスバリア性フィルム。

18. ポリアルキレンテレフタレート又はポリアミドで構成された基材フィルム層の少なくとも一方の面に、非導電性無機物で構成され、かつ厚み200～3000オングストロームの無機質層、厚み0.1～10 μ mのバリア性樹脂コーティング層、およびヒートシール層がこの順に形成され、レトルト処理または電磁波加熱用食品を包装するための請求項16記載のガスバリア性フィルム。

19. ポリアルキレンテレフタレート又はポリアミドで構成された基材フィルム層の少なくとも一方の面に、非導電性無機物で構成され、かつ厚み200～3000オングストロームの無機質層、および厚み0.1～10 μ mのバリア性樹脂コーティング層がこの順に形成され、前記基材フィルムの方の面に、ヒートシール層が形成され、レトルト処理または電磁波加熱用食品を包装するための請求項16記載のガスバリア性フィルム。

20. 基材フィルムの方の面に、透明性を有する無機物の被膜を形成した後、厚さ2 μ mにおいて、温度25℃で酸素ガス透過率が20cc/m²・24時間以下、温度40℃及び90%相対湿度で水蒸気透過率が20g/m²・24時間以下のバリア性樹脂を含む塗布液を塗布し、コーティング層を形成するガスバリア性フィルムの製造方法。

21. ケイ素酸化物を用いて無機質層を形成するとともに、塩化ビニリデン系共重合体又はエチレンービニルアルコール共重合体を含む溶液又は分散液を用いてコーティング層を形成する請求項20記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

22. コーティング層又は基材フィルムの方の面に、厚み3～100 μ mのヒートシール層を形成する請求項20記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B32B9/04

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)

Int. Cl⁵ B32B9/00, 9/04, 27/06, 27/28, 27/30

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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.
X Y	JP, A, 2-58023 (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.), February 27, 1990 (27. 02. 90), (Family: none)	16, 17, 22 1-15, 18-21
X, Y	US, A, 5100720 (MITSUBISHI MONSANTO KK), March 31, 1992 (31. 03. 92) & JP, A, 2-34328 & JP, A, 1-184127 & JP, A, 1-95038 & EP, A, 311432	1-22
X, Y	JP, A, 1-283135 (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.), November 14, 1989 (14. 11. 89), (Family: none)	1-22
X, Y	JP, A, 1-267032 (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.), October 24, 1989 (24. 10. 89), (Family: none)	1-22
X, Y	JP, A, 1-165434 (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.), June 29, 1989 (29. 06. 89), (Family: none)	

☒ 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 document 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
November 30, 1994 (30. 11. 94)

Date of mailing of the international search report
December 20, 1994 (20. 12. 94)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01525

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 60-244540 (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.), December 4, 1985 (04. 12. 85), (Family: none)	1-15, 20, 21
Y		16-19, 22
Y	JP, A, 1-202436 (Onoike Kogyo K.K.), August 15, 1989 (15. 08. 89), (Family: none)	18, 19
Y	JP, A, 1-202435 (Onoike Kogyo K.K.), August 15, 1989 (15. 08. 89), (Family: none)	18, 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ B 3 2 B 9 / 0 4

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 (IPC))

Int. Cl⁵ B 3 2 B 9 / 0 0 , 9 / 0 4 , 2 7 / 0 6 , 2 7 / 2 8 , 2 7 / 3 0

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の

日本国実用新案公報 1926—1994年
日本国公開実用新案公報 1971—1994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
X Y	JP, A, 2-58023 (三菱モンサント化成株式会社), 27. 2月. 1990 (27. 02. 90) (ファミリーなし)	16, 17, 22 1-15, 18-21
X, Y	US, A, 5100720 (MITSUBISHI MONSANTO KK), 31. 3月. 1992 (31. 03. 92) & JP, A, 2-34328 & JP, A, 1-184127 & JP, A, 1-95038 & EP, A, 311432	1-22

☒ 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」 先行文献ではあるが、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

30. 11. 94

国際調査報告の発送日

20. 12. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100
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)

穴 吹 智 子 印

4 F 8 4 1 3

電話番号 03-3581-1101 内線

3431

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
X, Y	JP, A, 1-283135 (三菱モンサント化成株式会社), 14. 11月. 1989 (14. 11. 89) (ファミリーなし)	1-22
X, Y	JP, A, 1-267032 (三菱モンサント化成株式会社), 24. 10月. 1989 (24. 10. 89) (ファミリーなし)	1-22
X, Y	JP, A, 1-165434 (三菱モンサント化成株式会社), 29. 6月. 1989 (29. 06. 89) (ファミリーなし)	
X Y	JP, A, 60-244540 (東洋インキ製造株式会社), 4. 12月. 1985 (04. 12. 85) (ファミリーなし)	1-15, 20, 21 16-19, 22
Y	JP, A, 1-202436 (尾池工業株式会社), 15. 8月. 1989 (15. 08. 89) (ファミリーなし)	18, 19
Y	JP, A, 1-202435 (尾池工業株式会社), 15. 8月. 1989 (15. 08. 89) (ファミリーなし)	18, 19