

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5115027号  
(P5115027)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>B 3 2 B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	27/00	D
<b>B 2 9 C</b>	<b>47/88</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C	47/88	Z
<b>B 2 9 C</b>	<b>47/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C	47/02	
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L	7:00	
B 2 9 L	9/00	(2006.01)	B 2 9 L	9:00	

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-138777 (P2007-138777)  
 (22) 出願日 平成19年5月25日(2007.5.25)  
 (65) 公開番号 特開2008-290359 (P2008-290359A)  
 (43) 公開日 平成20年12月4日(2008.12.4)  
 審査請求日 平成22年4月23日(2010.4.23)

(73) 特許権者 000003193  
 凸版印刷株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号  
 (72) 発明者 本郷 忠志  
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
 刷株式会社内

審査官 長谷川 大輔

(56) 参考文献 特開2006-187908 (JP, A)  
 )  
 特開平06-115039 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック基材上に少なくとも接着層とシーラント層がこの順序で設けられていて、接着層の厚みが1 μm以下であって、接着層がイソシアネート化合物85重量%以上からなり、押出ラミネート法でシーラント層を形成して積層後、温度95 以上、湿度90% R . H . 以上の加熱加湿処理を施すことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】

前記イソシアネート化合物が、2官能のイソシアネートモノマー、またはアダクト、ビュレット、イソシアヌレートタイプの3官能化させたモノマーの誘導体であることを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック基材上に少なくとも接着層とシーラント層がこの順序で設けられてなる積層体の製造方法であって、特に、優れたラミネート強度を有し、かつ揮発性物質が含まれている各種強浸透性内容物が作用してもプラスチック基材とシーラント層間のラミネート強度が低下しない積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、食品や医薬品などを包装するための包装材料として、例えば、紙層/ポリエチレ

ン層/アルミ箔層/ポリエステル層/シーラント層のような、各層が積層されてなる積層体が広く使用されてきた。この積層体のポリエステル層(プラスチック基材)とシーラント層との貼り合わせは、通常はポリエステルフィルムからなるポリエステル層に接着層として二液硬化型ポリウレタン系などの接着剤(アンカーコート剤)を塗布してから、シーラント層を押し出ラミネートすることにより行っていた。そして、このような積層体は適度のラミネート強度やガスバリア性を有しており、食品や医薬品などを包装するための包装材料として広く使用されている。

【0003】

しかしながら、包装材料により包装される内容物には、例えば酸性物質、アルカリ性物質、香料、界面活性剤、有機溶剤などの揮発性物質が含まれている場合がある。前述した二液硬化型ポリウレタン系などの接着剤を使用して得られる積層体を包装材料として使用し、これらの内容物を包装した場合、揮発性物質の強い浸透力によって接着層が悪影響を受け、プラスチック基材とシーラント層間のラミネート強度が経時的に低下し、その結果デラミネーション(剥離)を引き起こすことがあった。

10

【0004】

このデラミネーションは、ポリエステルポリオールなどの主剤とイソシアネート化合物からなる硬化剤を配合した二液硬化型ポリウレタン系からなる接着層が、上記した強浸透性の揮発性内容物により、主剤樹脂成分の膨潤や分子量低下を招き、凝集力が低下することによって起きるものと考えられる。

【0005】

このような状況の下、プラスチック基材上に少なくとも接着層を介してシーラント層が設けられてなる積層体において、揮発性物質が含まれている各種強浸透性内容物が作用してもプラスチック基材とシーラント層間のラミネート強度が低下しない、包装材用途に好適に使用できる積層体の開発が強く望まれていた。

20

【0006】

特許文献1には、プラスチック基材上に少なくとも接着層とシーラント層がこの順序で設けられていて、その接着層がポリエステルポリオールなどの主剤とイソシアネート化合物からなる硬化剤を配合した二液硬化型ポリウレタン系からなり、その割合がイソシアネート化合物リッチである積層体であり、特に、優れたラミネート強度を有し、かつ揮発性物質が含まれている各種強浸透性内容物が作用しても基材とシーラント層間のラミネート強度が低下しない積層体が提案されている。

30

【0007】

しかし、接着層がイソシアネート化合物リッチな場合、ラミネート加工後も未反応のイソシアネート基が必ず残ることとなる。主剤由来の水酸基と硬化剤由来のイソシアネート基との反応によってできるウレタン結合は比較的形成速度が速いため、ラミネート加工後の短時間のエージングで安定したラミネート強度が発現する。しかしながら、イソシアネート基と水との反応によってできる尿素結合は形成速度が非常に遅いため、例えば、ラミネート加工後50で3日という長時間の加熱エージングが不可欠であった。なお、残った未反応のイソシアネート基は水と反応するのにその湿度環境に左右されるため、ラミネート加工後の加熱エージングを数日間行ってもラミネート強度にばらつきあり、更にエージング時間の延長を必要とする場合があった。

40

【特許文献1】特開2006-187908号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、プラスチック基材上に少なくとも接着層とシーラント層がこの順序で設けられてなる積層体の製造方法であって、優れたラミネート強度を有し、かつ揮発性物質が含まれている各種強浸透性内容物が作用してもプラスチック基材とシーラント層間のラミネート強度が低下せず、特にラミネート加工後の長時間のエージングが不要で、安定した十分な

50

ラミネート強度を有する積層体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するためのものであり、本発明の請求項1に係る発明は、プラスチック基材上に少なくとも接着層とシーラント層がこの順序で設けられていて、接着層の厚みが1  $\mu$ m以下であって、接着層がイソシアネート化合物85重量%以上からなり、押出ラミネート法でシーラント層を形成して積層後、温度95以上、湿度90% R.H.以上の加熱加湿処理を施すことを特徴とする積層体の製造方法である。

【0010】

本発明の請求項2に係る発明は、請求項1に記載の積層体の製造方法において、イソシアネート化合物が、2官能のイソシアネートモノマー、またはアダクト、ビューレット、イソシアヌレートタイプの3官能化させたモノマーの誘導体であることを特徴とする積層体の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の積層体の製造方法によれば、ラミネート加工後の長時間のエイジングが不要で、安定した十分なラミネート強度を有する積層体の製造が可能となった。

【0012】

本発明の製造方法による積層体は、プラスチック基材層と接着層とシーラント層の少なくとも三層により構成され、しかもその接着層が強浸透性内容物の影響を受けず、かつ非常に薄くて緻密な層を形成しているため、プラスチック基材に対して優れたラミネート強度を示す。例えば、酸性物質、アルカリ性物質、香料、界面活性剤、有機溶剤などの揮発性物質が含まれている各種強浸透性内容物を保存する包装材料として使用してもプラスチック基材とシーラント層間のラミネート強度が低下することがない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の製造方法を一実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0014】

本発明の積層体を構成するプラスチック基材としては、ポリエステルフィルムのノーマルタイプ、共重合タイプ、易接着タイプなど、ナイロンフィルムのノーマルタイプ、易接着タイプなど、ポリプロピレンフィルムの未静防タイプ、静防タイプなど、様々なタイプのものが使用可能である。また、脂肪族ポリエステルフィルム、脂肪族芳香族ポリエステルフィルムも使用可能である。その具体的な構成材料としては、乳酸を主成分とするポリマー、例えば、乳酸のみからなるホモポリマーや、乳酸を主成分とし乳酸以外のモノマー、例えばリンゴ酸、グリコール酸などのオキシ酸、3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシヴァリレート、カプロラクトン、およびコハク酸、アジピン酸などのジカルボン酸類とエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類などを共重合したコポリマー、あるいはこれらの混合物などが使用可能である。それに加えて、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸などのジカルボン酸類と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類との共重合体、例えばテレフタル酸を有するポリエチレンテレフタレート-サクシネート、ポリブチレンアジペート-テレフタレート、ポリテトラメチレンアジペート-テレフタレートなども使用可能である。それらの一方の面にコロナ処理などの表面処理がなされていて、それらの上に接着層が安定的に形成できるようになっていれば、いずれのタイプのフィルムでも基材として使用可能である。また、その厚みに関しても特に限定されるものではない。

【0015】

また、前記プラスチック基材上に無機酸化物からなる蒸着薄膜層を設けたフィルムも使用可能である。蒸着薄膜層は、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化錫あるいはそれらの混合物などの蒸着膜からなり、酸素や水蒸気などのガスバリア性を有するものであればよい。その中でも特に、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、および酸化マ

10

20

30

40

50

グネシウムが酸素透過率および水蒸気透過率が低く好ましい。

【0016】

前記プラスチック基材上に無機酸化物からなる蒸着薄膜層を設ける際には、蒸着薄膜層との密着性を良くするために前処理としてコロナ処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、フレイム処理、イオンボンバード処理などの表面処理を施しておいてもよく、さらに薬品処理、溶剤処理などの表面処理を施してもかまわない。また、必要に応じて無機化合物を有する蒸着用プライマーを各種プラスチック基材に応じて選定することが可能である。さらに、金属箔並の高度なガスバリア性を付与するために蒸着薄膜層上に無機化合物を有するガスバリア性被膜層を設けてもかまわない。

【0017】

前記プラスチック基材上に積層される接着層は、厚みが1 μm以下であって、イソシアネート化合物85重量%以上からなり、イソシアネート化合物単体であってもよい。混合物の場合、残りの15重量%以下は、イソシアネート基との反応性が高すぎてすぐにゲル化してしまう化合物でなく、かつイソシアネート化合物との相溶性の良好な化合物であればよく、好ましくは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオールのほかにこれらをベースとしたポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオールなどが使用できる。

【0018】

イソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加体などの各種ジイソシアネート系モノマーが具体的に挙げられる。また、これらのジイソシアネートモノマーを、トリメチロールプロパンやグリセロールなどの3官能の活性水素含有化合物と反応させたアダクトタイプや、水と反応させたビュレットタイプや、イソシアネート基の自己重合を利用したトリマー（イソシアヌレート）タイプなど3官能性の誘導体やそれ以上の多官能性の誘導体を使用することができる。

【0019】

前記接着層を構成するイソシアネート化合物の割合について、例えば、ポリエステルポリオール90重量%とイソシアネート化合物10重量%の混合物のようにポリエステルポリオールリッチな接着層を形成すると、強浸透性内容物が悪影響を及ぼしてポリエステルポリオールの膨潤や分子量低下を招き、その接着層の凝集力が低下するために基材とシーラント層間のラミネート強度が経時的に低下する。このために、イソシアネート化合物リッチな接着層を形成することが必要で、イソシアネート化合物の割合は85重量%以上、好ましくは90重量%以上により強浸透性内容物の影響を受けない接着層が得られる。

【0020】

この接着層の形成方法としては、プラスチック基材上に、イソシアネート化合物85重量%以上からなる単体または混合物をその固形分割合を0.05~5wt%、好ましくは0.1~2wt%の割合で含む塗工液を塗工して設ける。また、この接着層の厚みは薄い方が好ましく、具体的にはその乾燥時の厚みが1 μm以下の薄層となるように設ける。1 μm以上では、溶媒を飛ばすための乾燥に時間が掛かり乾燥不足で強浸透性内容物耐性の発現が思わしくなくなることがある。

【0021】

シーラント層としては、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂などからなる層である。具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、エチレン-オレフィン共重合体などのエチレン系樹脂や、ホモ・ブロック・ランダム of 各ポリプロピレン樹脂や、プロピレン-オレフィン共重合体などのプロピレン系樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体やエチレン-メタクリル酸共重合体などのエチレン-不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチルやエチレン-アクリル酸エチルやエチレン-メタクリル酸メチルやエチレン-メタクリル酸エチルなどのエチレン-不飽

10

20

30

40

50

和カルボン酸共重合体のエステル化物、カルボン酸部位をナトリウムイオン、亜鉛イオンで架橋した、エチレン-、不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレン-無水マレイン酸グラフト共重合体やエチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸のような三元共重合体に代表される酸無水物変性ポリオレフィン、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体などのエポキシ化合物変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる樹脂の単体あるいは2種以上のブレンド物などが具体的に挙げられる。

#### 【0022】

また、シーラント層として、脂肪族ポリエステルや脂肪族芳香族ポリエステルも使用可能である。その具体的な構成材料としては、コハク酸、アジピン酸などのジカルボン酸類と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類との共重合体（例えば、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート-アジペート）、微生物産生のポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレート-ヴァリレート、ポリヒドロキシブチレート-ヘキサノエート、乳酸、リンゴ酸、グリコール酸などのオキシ酸の重合体またはこれらの共重合体、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトン-ブチレンサクシネート、アミド結合を有するポリエステル、カーボネート結合を有するポリエステルなどの脂肪族ポリエステル、あるいはテレフタル酸を有するポリエチレンテレフタレート-サクシネート、ポリブチレンアジペート-テレフタレート、ポリテトラメチレンアジペート-テレフタレートなどの脂肪族芳香族ポリエステルから選ばれる樹脂の単体あるいは2種以上のブレンド物などが挙げられる。これらの構成材料には、必要に応じて各種添加剤（酸化防止剤、粘着付与剤、充填剤、各種フィラーなど）を添加しても構わない。

#### 【0023】

まず、プラスチック基材上に、イソシアネート化合物85重量%以上からなる単体または混合物をその固形分割合を0.05~5wt%、好ましくは0.1~2wt%の割合で含む塗工液を、接着層の乾燥後の厚みが1μm以下となるように押出ラミネートの塗工部において塗工して接着層を設ける。その後、この接着層上に、Tダイから押し出される例えばポリエチレンなどからなるシーラント層を積層し、その直後に加熱加湿室を通過させて、プラスチック基材/接着層/シーラント層の積層構成からなる積層体に加熱加湿処理を施す。

#### 【0024】

加熱加湿室は、温度95℃以上、湿度90%RH以上である。ヒーターと水を用いても水蒸気を用いても良く、圧力については常圧でかまわない。また、加圧水蒸気を用いて温度を100℃以上に上げることができるが、この場合の温度上限はシーラント層の融点以下である。加熱加湿時間については、概ね3分以上であれば良く、加工速度を上げたい場合は、必要に応じて加熱加湿ライン長を長くする。また、加熱加湿室を通過後は、積層体に付着した水分をエアで吹き飛ばす工程を設けた方が良い。

#### 【0025】

この積層体の接着層は、イソシアネート化合物85重量%以上からなるため、このイソシアネート基を95℃以上の温度の下、水と反応させることにより短時間で尿素結合が形成し、十分なラミネート強度が発現するのである。

#### 【0026】

以上のような製造方法によれば、プラスチック基材層と接着層間、および接着層とシーラント層間の初期強度が良好で、かつ揮発性物質が含まれている各種強浸透性内容物が作用してもプラスチック基材層と接着層間、および接着層とシーラント層間のラミネート強度が低下せず、さらには、ラミネート加工後の数日間のエージングが不要で、安定した十分なラミネート強度を有する積層体を製造することが可能となった。

#### 【実施例】

#### 【0027】

以下、本発明の具体的実施例を説明する。

#### 【0028】

## &lt; 実施例 1 &gt;

プラスチック基材として一方の面にコロナ処理を施した厚みが $12\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、このコロナ処理面に接着層としてトリレンジイソシアネートのアダクトタイプの固形分割率が $2\ \text{wt}\%$ の塗工液を使用して接着層を形成させた後、シーラント層として厚み $40\ \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンをダイ下温度 $320$ 、加工速度 $20\ \text{m}/\text{min}$ で押出ラミネート法により押し出して前記接着層とシーラント層を積層させた。その直後、 $95 - 90\ \text{RH}$ に調整した恒温恒湿室内を通過させ加熱加湿処理を施し、表面に付着した水滴をエアーで吹き飛ばし、実施例 1 に係る積層体を得た。接着層の乾燥後の厚みは $0.23\ \mu\text{m}$ 、恒温恒湿室内のライン長は約 $60\ \text{m}$ であった。

【0029】

10

## &lt; 実施例 2 &gt;

接着層としてキシリレンジイソシアネートのアダクトタイプとポリエステルポリオールを、 $90 : 10$ となるよう混合した塗工液を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 2 に係る積層体を得た。接着層の乾燥後の厚みは $0.21\ \mu\text{m}$ であった。

【0030】

## &lt; 実施例 3 &gt;

プラスチック基材として一方の面にコロナ処理を施した厚みが $15\ \mu\text{m}$ のナイロンフィルムを使用し、接着層としてヘキサメチレンジイソシアネートのアダクトタイプとポリエーテルポリオールを、 $85 : 15$ となるよう混合した塗工液を使用し、シーラント層としてエチレン-メタクリル酸共重合体を使用し、加熱加湿処理方法として $95 - 90\ \text{RH}$ に調整した水蒸気室内を通過させて加熱加湿処理を施した以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 3 に係る積層体を得た。接着層の乾燥後の厚みは $0.23\ \mu\text{m}$ 、このときのダイ下温度は $280$ 、水蒸気室内のライン長は約 $60\ \text{m}$ であった。

20

【0031】

以下に、本発明の比較例を説明する。

【0032】

## &lt; 比較例 1 &gt;

接着層としてキシリレンジイソシアネートのアダクトタイプとポリエステルポリオールを、 $75 : 25$ となるよう混合した塗工液を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 に係る積層体を得た。接着層の乾燥後の厚みは $0.22\ \mu\text{m}$ であった。

30

【0033】

## &lt; 比較例 2 &gt;

プラスチック基材として一方の面にコロナ処理を施した厚みが $15\ \mu\text{m}$ のナイロンフィルムを使用し、接着層としてトリレンジイソシアネートのアダクトタイプを使用し、シーラント層としてエチレン-メタクリル酸共重合体を使用し、加熱加湿処理は施さず、その後のエージングも行わなかった以外は実施例 1 と同様の方法で、比較例 2 に係る積層体を得た。接着層の乾燥後の厚みは $0.23\ \mu\text{m}$ 、このときのダイ下温度は $280$ であった。

【0034】

以上のような製造方法により得られた実施例 1 ~ 3 および、比較例 1 ~ 2 のそれぞれの積層体を用いてパウチを作製し、内容物として湿布薬（揮発性の強浸透性物質としてサリチル酸メチルとメントールを含有）と、浴用剤（揮発性の強浸透性物質として香料成分を含有）をそれぞれ充填、密封し、 $40$  の恒温室内に放置した。

40

【0035】

3ヶ月経過後にこれらのパウチを恒温室から取り出し、それぞれのパウチの各種プラスチック基材とシーラント層間のラミネート強度（単位： $\text{N}/15\ \text{mm}$ ）を測定し、恒温室に入れる前のパウチにおける初期のラミネート強度と比較した。このときのラミネート強度の測定条件は、試料幅 $15\ \text{mm}$ のT型剥離で、剥離速度 $300\ \text{mm}/\text{min}$ とした。恒温室投入前と後におけるラミネート強度の測定結果をまとめて表 1、表 2 に示す。

【0036】

50

【表 1】

	プラスチック基材	積層層			シーラント層	加熱加湿方法 温度-湿度条件	ラミネート強度 (N/15mm)		
		イソシアネート化合物	混合物	混合割合			初期	湿布薬	浴用剤
実施例1	PET	TDI7ダクト	-	100:0	LDPE	恒温恒湿室 95°C-90%RH	5.0(樹脂切れ)	4.9(樹脂切れ)	4.8(樹脂切れ)
実施例2	PET	XDI7ダクト	ポリエステルポリオール	90:10	LDPE	恒温恒湿室 95°C-90%RH	4.8(樹脂切れ)	4.7(樹脂切れ)	4.8(樹脂切れ)
実施例3	ONy	HDI7ダクト	ポリエーテルポリオール	85:15	EMAA	水蒸気室 95°C-90%RH	5.5(樹脂切れ)	5.4(樹脂切れ)	5.5(樹脂切れ)
比較例1	PET	XDI7ダクト	ポリエステルポリオール	75:25	LDPE	恒温恒湿室 95°C-90%RH	5.5(樹脂切れ)	2.3	2.1
比較例2	ONy	TDI7ダクト	-	100:0	EMAA	(工程なし)	<0.2	-	-

表1

表1からも明らかのように、実施例1～3に係る積層体の各種プラスチック基材とシーラント層間における初期のラミネート強度は、シーラント切れを示すほど強固であった。また、揮発性物質を含む湿布薬や浴用剤を入れて40で3ヶ月間保存したパウチにおいてもラミネート強度に変化はなく、初期のラミネート強度を十分に保っていた。

【0037】

これに対して、比較例1に係る積層体のプラスチック基材とシーラント層間における初

10

20

30

40

50

期のラミネート強度ではシーラント切れを示すほど強固であったが、揮発性物質を含む湿布薬や浴用剤を入れて40℃で3ヶ月間保存したパウチにおいては、ラミネート強度が著しく低下しており、湿布薬や浴用剤などの揮発性物質を含む内容物の包装材料への使用には適さないことが判明した。

【0038】

また、比較例2に係る積層体のプラスチック基材とシーラント層間における初期のラミネート強度は、加熱加湿処理を施していないため全くラミネート強度の発現がみられなかった。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 2 9 C	4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6
B 2 9 L	7 / 0 0
B 2 9 L	9 / 0 0