

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4300977号
(P4300977)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
B 3 2 B 1/02 (2006.01)	B 3 2 B 1/02	
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00	A
B 6 5 D 81/30 (2006.01)	B 6 5 D 81/30	B
C 2 3 C 16/30 (2006.01)	C 2 3 C 16/30	

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-368512 (P2003-368512)	(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
(22) 出願日	平成15年10月29日(2003.10.29)	(72) 発明者	辻野 学 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(65) 公開番号	特開2005-132393 (P2005-132393A)	(72) 発明者	掛村 敏明 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(43) 公開日	平成17年5月26日(2005.5.26)	(72) 発明者	鹿島 浩人 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
審査請求日	平成18年9月19日(2006.9.19)	審査官	市野 要助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア性プラスチック容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック材料からなり、容器の形状に成形されているプラスチック容器基体の内表面に、層厚が0.2nm以上20nm以下で、炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層と、層厚が10nm以上200nm以下で珪素酸化物からなるバリア層とがこの順序で積層されていると共に、前記両層の積層部分の全光線透過率が80%以上であることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリア性と透明性に優れるプラスチック容器、特に水分を含む内容物やその水分が容器の内表面に接触したり、付着しても当初のバリア性が低下しないようにしたことを特徴とするバリア性プラスチック容器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ここ最近、プラスチック容器は、その成形の容易性や軽量性、さらには低コスト性等の様々な特性から、食品分野や医薬品分野等の様々な分野において、包装容器として広く使用されている。しかしながら、プラスチック容器は、酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過する性質や、低分子有機化合物が内部に付着してしまうという性質、アセトアルデヒドの様な溶出成分があるという性質等を有しており、容器として改良しな

ればならない点が多々あった。

【0003】

これらの諸問題を解決するためにいろいろな方策がとられているが、どれもが様々な問題を抱えており、前記諸問題を完全に解決することが出来ていない。例えば、プラスチック容器のガス透過性を低減する方法の1つとして、複数のプラスチック材料を使用して積層構成の容器としたり、種々のプラスチック材料がブレンドされたプラスチック材料により容器を作製する方法等がある。しかし、これらの方法を用いると、ある程度まではガス透過性を低減することは出来るが、より高いバリア性を求める容器が満足するレベルまでにはガス透過性を低減することができていない。また、上記方法で使用するプラスチック材料のコストも非常に高いものである。

10

【0004】

一方、近年はプラスチック容器にセラミックの薄膜をプラズマCVD法等の真空プロセスを用いてコーティングする技術が様々開発されており、これらの技術によりセラミックの薄膜が形成されたプラスチック容器が広く出回っている。これらのほとんどは、単一のプラスチック材料からなるプラスチック成形品の表面にセラミックの薄膜を成膜し、バリア性を向上させているものであり、バリア性に優れた容器を安価に得ることができる(例えば、特許文献1参照)。しかし、これらのプラスチック容器は、薄膜を形成した面が水分または水分を含有する内容物に直接接触するとその薄膜が劣化して当初のバリア性が低下してしまうといった問題点を抱えていた。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、プラスチック容器の酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過するという性質を、プラスチック容器の骨格を構成するプラスチック容器基体の表面に所定の薄膜を形成することで確実に低減させ、かつ、内部に収納した水や水分を含有する内容物が容器内面に直接接触させたとしても当初のバリア性が低下せず、かつ透明度も高いバリア性プラスチック容器の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

このような課題を達成するためになされ、請求項1記載の発明は、プラスチック材料からなり、容器の形状に成形されているプラスチック容器基体の内表面に、層厚が0.2nm以上20nm以下で、炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層と、層厚が10nm以上200nm以下で珪素酸化物からなるバリア層とがこの順序で積層されていると共に、前記両層の積層部分の全光線透過率が80%以上であることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

30

【特許文献1】実開平5-35660号公報

【発明の効果】

【0007】

本発明のバリア性プラスチック容器は、バリア性と透明性に優れ、しかも水や水分を含有する内容物が容器の内表面に直接接触したとしても当初のバリア性が低下しない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を図面を参照にして詳細に説明する。

【0009】

図1は、本発明のバリア性プラスチック容器の一実施形態を示す一部断面構成説明図である。このバリア性プラスチック容器1は、その骨格を構成するプラスチック容器基体2の内表面に、層厚が0.2nm以上で20nm以下、炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層3と、珪素酸化物からなり、層厚が10nm以上で200nm以下のバリア層4とがこの順序で積層されている。また、上記各層の積層

50

部分における全光線透過率は80%以上となっている。

【0010】

一方、図2には従来のバリア性プラスチック容器11の一例が示してある。このバリア性プラスチック容器11は、その骨格を構成するプラスチック容器基体12の内表面側に珪素酸化物層14が積層して設けられていて、所期のバリア性が付与されている。しかし、このように珪素酸化物層14のみがプラスチック容器基体12の内表面に積層されているバリア性プラスチック容器11の場合は、例えば水分を含有する内容物がこの珪素酸化物層14に直接接触すると、水分が珪素酸化物層に移行、浸透し、プラスチック容器基体12と珪素酸化物層15との界面が劣化し、当初のバリア性が低下するといった問題点があった。

10

【0011】

しかし、本発明のバリア性プラスチック容器のように、バリア層とプラスチック容器基体との間に炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層を介在させ、しかも各層の層厚を上述のような範囲内に設定すると、バリア層とプラスチック容器基体との密着性が向上し、界面の劣化を防ぐことができるようになるため、例えば水分を含有する内容物がその内層に直接接触したとしても、初期のバリア性を維持し続けることができる。

【0012】

前記したプラスチック容器基体2はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド等のプラスチック材料からなり、これらのプラスチック材料をブロー成形、射出成形、押出成形等の成形方法により容器の形状に成形して得られるものである。

20

【0013】

また、柔軟性のより高いアンダーコート層3を形成するためには、炭素および水素を主成分とする構成材料にて構成し、その炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下とする。

【0014】

このような炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層3の形成方法としては、3次元形態に成形されたプラスチック容器基体2の内表面に、均一で、しかも低コストで薄層を形成できることから、アセチレン、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素ガスを使用したプラズマ助成式CVD法を用いることが望まれる。

30

【0015】

また、珪素酸化物からなるバリア層4の形成方法としても、同様の理由から、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、テトラエトキシシラン等の有機珪素化合物モノマーガスを使用したプラズマ助成式CVD法を用いることが望ましい。

【0016】

プラズマ助成式CVD法を用いてプラスチック容器基体2の内表面に炭素を主成分としてなるアンダーコート層3、珪素酸化物からなるバリア層4を順次に積層させるためには、例えば図3に示すような成膜装置を使用し、次のようにして成膜を行う。

【0017】

成膜に当たっては、まず、装置のチャンバー内を真空引きした後、そこに炭化水素ガスを導入する。次に、高周波電源24から外部電極25に高周波電力を印加して外部電極25と内部電極27の間にプラズマを発生させ、さらに高周波電力を印加し続けたまま、今度は有機珪素化合物モノマーガスを導入してプラズマを発生させ、プラスチック容器基体の内表面に、層厚が0.2nm以上20nm以下で、炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層3と珪素酸化物からなるバリア層4を順次積層して形成する。

40

【0018】

炭素および水素の組成を共に40%以上で55%以下としたアンダーコート層3は着色する場合が多く、高い光透過性の発現を考慮して層厚を薄くする必要がある。この層厚は

50

、容器の使用目的等にもよるが、前述したように、0.2 nm以上で20 nm以上の範囲とする。また、珪素酸化物からなるバリア層4の層厚は、10 nm以下では酸素や水蒸気等のバリア性が低下し、200 nm以上ではクラックが形成されるため、10 nm以上で200 nm以下の範囲に設定する。そして、アンダーコート層3とバリア層4との積層部分の全光線透過率を80%以上とする。

【0019】

以下、本発明のバリア性プラスチック容器を具体的な実施例を挙げてさらに説明する。

【実施例1】

【0020】

主要部構成が図3に示すような成膜装置を用い、下記のようにして、容量が500 mlのポリエチレンテレフタレート(PET)製容器基体の内表面に炭素を主成分とするアンダーコート層と珪素酸化物からなるバリア層とを順次に成膜した。

【0021】

まず、アセチレンをガス流量を10 cc/minにしてガス導入管を通して成膜装置のチャンパー内にセットしてあるPET製容器基体内に導入した後、成膜時圧力は0.5 torr、印加する高周波電力は250 wattとして成膜を行った。さらに250 wattの高周波電力を印加したまま前記工程に引き続き、今度はヘキサメチルジシロキサンと酸素の混合ガスをガス流量を500 cc/minにしてガス導入管を通して前記PET製容器基体内に導入し、引き続き容器の内表面に成膜を行い、実施例1に係る本発明のバリア性プラスチック容器を得た。このとき、第1層目の炭素および水素を主成分とする構成材料にて構成されるアンダーコート層の層厚は2 nmであり、第2層目の珪素酸化物からなるバリア層の層厚は50 nmであった。

【0022】

得られたバリア性プラスチック容器の、MOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータ、および日本電飾工業社製のHaze Meter NDH2000により測定した全光線透過率データを表1に示す。また、得られたバリア性プラスチック容器に水を充填して40℃で30日間保存した後のバリア性プラスチック容器のMOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータも同様に表1に示す。

【実施例2】

【0023】

バリア性プラスチック容器の一部を構成する、炭素および水素を主成分とする構成材料にて構成されるアンダーコート層の層厚が10 nmであったこと以外は実施例1と同様の条件で成膜を行い、実施例2に係る本発明のバリア性プラスチック容器を得た。

【0024】

得られたバリア性プラスチック容器の、MOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータ、および日本電飾工業社製のHaze Meter NDH2000により測定した全光線透過率データを表1に示す。また、得られたバリア性プラスチック容器に水を充填して40℃で30日間保存した後のバリア性プラスチック容器のMOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータも同様に表1に示す。

【実施例3】

【0025】

炭素および水素を主成分とする構成材料にて構成されるアンダーコート層の層厚が40 nmであったこと以外は実施例1と同様の条件で成膜を行い、実施例3に係る比較のためのプラスチック容器を得た。

【0026】

得られたプラスチック容器の、MOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータ、および日本電飾工業社製のHaze Meter NDH2000により測定した全光線透過率データを表1に示す。また、得られたプラスチック容器に水を充填して40℃で30日間保存した後のプラスチック容器のMOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータも同様に表1に示す。

10

20

30

40

50

【実施例 4】

【0027】

原料ガスにアセチレンは用いずに、ヘキサメチルジシロキサンと酸素の混合ガスのみを用いたこと以外は実施例 1 と同様の条件で成膜を行い、実施例 4 に係る比較のためのプラスチック容器を得た。このときの珪素酸化物からなるバリア層の層厚は 50 nm であった。

【0028】

得られたプラスチック容器の、MOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータ、および日本電飾工業社製のHaze Meter NDH2000により測定した全光線透過率データを表 1 に示す。また、得られたプラスチック容器に水を充填して 40 で 30 日間保存した後のプラスチック容器のMOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータも同様に表 1 に示す。

10

【実施例 5】

【0029】

珪素酸化物層の層厚が 10 nm であったこと以外は実施例 1 と同様の条件で成膜を行い、実施例 5 に係る比較のためのプラスチック容器を得た。

【0030】

得られたプラスチック容器の、MOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータ、および日本電飾工業社製のHaze Meter NDH2000により測定した全光線透過率データを表 1 に示す。また、得られたプラスチック容器に水を充填して 40 で 30 日間保存した後のプラスチック容器のMOC CON社製OXTRANにより測定した酸素バリア性のデータも同様に表 1 に示す。

20

【0031】

【表 1】

	酸素透過度 [fmol/pkg・s・Pa]		全光線透過率 [%]
	保存前	保存後	
実施例 1	0.0058	0.0057	98
実施例 2	0.0051	0.0058	92
実施例 3	0.0038	0.0041	68
実施例 4	0.0055	0.0832	98
実施例 5	0.0114	0.0125	93

30

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】本発明のバリア性プラスチック容器を示す一部断面構成説明図である。

【図 2】従来のバリア性プラスチック容器の一例を示す一部断面構成説明図である。

【図 3】本発明のバリア性プラスチック容器の作製に際して使用する成膜装置の構成の一例を示す説明図である。

40

【符号の説明】

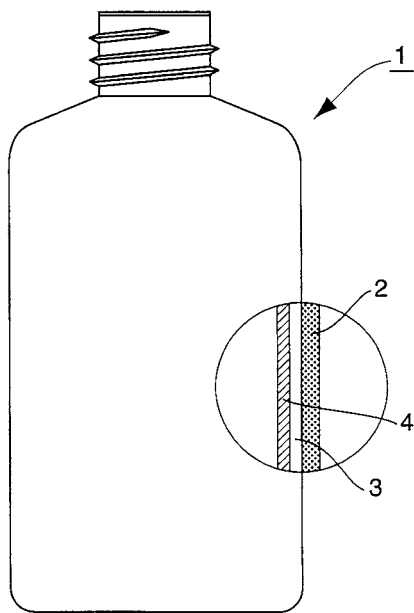
【0033】

- 1、11・・・バリア性プラスチック容器
- 2、12・・・プラスチック容器基体
- 3・・・アンダーコート層
- 4・・・バリア層
- 14・・・珪素酸化物層
- 24・・・高周波電源
- 25・・・外部電極

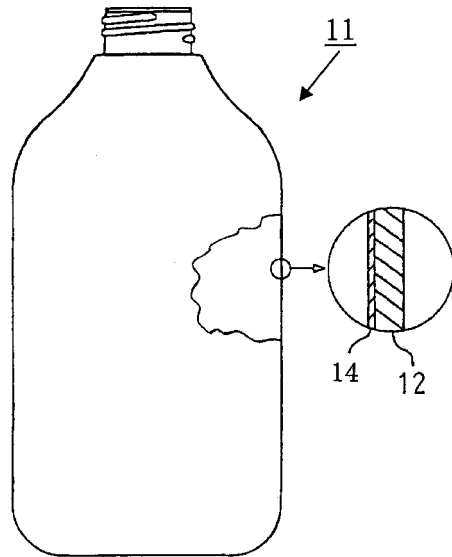
50

- 2 6 . . . 外部電極天蓋部
- 2 7 . . . 内部電極
- 2 8 . . . 絶縁板
- 2 9 . . . ガス供給孔

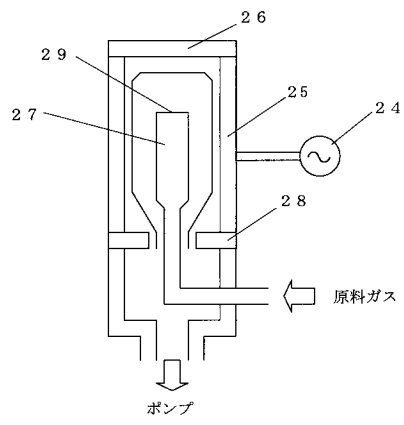
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-370722(JP,A)
特開2003-291247(JP,A)
特開2001-139075(JP,A)
特開2003-095273(JP,A)
特開2002-002649(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 6 5 D	6 5 / 4 0
B 3 2 B	1 / 0 2
B 3 2 B	9 / 0 0
B 6 5 D	8 1 / 3 0
C 2 3 C	1 6 / 3 0