

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028259号  
(P4028259)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

| (51) Int. Cl.  |               |                  | F I     |       |         |
|----------------|---------------|------------------|---------|-------|---------|
| <b>B 3 2 B</b> | <b>9/00</b>   | <b>(2006.01)</b> | B 3 2 B | 9/00  | A       |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>15/095</b> | <b>(2006.01)</b> | B 3 2 B | 15/08 | T       |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>15/09</b>  | <b>(2006.01)</b> | B 3 2 B | 15/08 | I O 4 A |
| <b>C 2 3 C</b> | <b>14/06</b>  | <b>(2006.01)</b> | C 2 3 C | 14/06 | Q       |
| <b>C 2 3 C</b> | <b>14/20</b>  | <b>(2006.01)</b> | C 2 3 C | 14/20 | A       |

請求項の数 1 (全 16 頁)

|           |                               |           |                    |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-59652 (P2002-59652)    | (73) 特許権者 | 000002897          |
| (22) 出願日  | 平成14年3月6日(2002.3.6)           |           | 大日本印刷株式会社          |
| (65) 公開番号 | 特開2003-251731 (P2003-251731A) |           | 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 |
| (43) 公開日  | 平成15年9月9日(2003.9.9)           | (74) 代理人  | 100111659          |
| 審査請求日     | 平成17年2月23日(2005.2.23)         |           | 弁理士 金山 聡           |
|           |                               | (72) 発明者  | 岸本 好弘              |
|           |                               |           | 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 |
|           |                               |           | 大日本印刷株式会社内         |
|           |                               | (72) 発明者  | 松井 茂樹              |
|           |                               |           | 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 |
|           |                               |           | 大日本印刷株式会社内         |
|           |                               | 審査官       | 深草 祐一              |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性蒸着積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック基材の少なくとも一方の面に、硝化綿とポリウレタン系樹脂、または、飽和ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とし、これに、イソシアネート系化合物からなる硬化剤を添加してなるコ-ティング組成物によるプライマ-コート層、アルミニウム蒸着膜、酸化アルミニウムの蒸着薄膜または酸化ケイ素の蒸着薄膜からなる金属または金属酸化物の蒸着薄膜層、および、合成ワックスからなる有機化合物蒸着薄膜層を順次に設けたことを特徴とするガスバリア性蒸着積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスバリア性蒸着積層体に関し、更に詳しくは、各層間の密着性に優れ、かつ、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性、防湿性に優れ、主に、包装用材料として有用なガスバリア性蒸着積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、飲食品、医薬品、化粧品、洗剤、雑貨品、その他等の種々の物品を充填包装するために、種々の包装用材料が開発され、提案されている。

而して、それらの一つとして、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性材料があり、このものは、包装用容器を製造するとき、常に、求められる材料であり、そのために、

従来から種々の形態からなるバリア性材料が開発され、提案されている。

現在、アルミニウム箔が、最も一般的なバリア性材料として使用され、更に、アルミニウム等の金属元素をプラスチックフィルムの片面に蒸着したアルミニウム蒸着フィルムも同様に一般的なバリア性材料として使用されている。

ところで、近年、バリア性材料においては、その性能を更に向上させるものとして、例えば、プラスチックフィルムの片面に酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明バリア性材料が開発され、提案されている。

更にまた、上記のアルミニウム蒸着フィルム、あるいは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明バリア性材料等においては、保護被膜として、その蒸着膜の上に、更に、有機化合物の蒸着薄膜を設けた構成からなるバリア性材料も開発され、提案されている。

10

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のようなバリア性材料において、アルミニウム箔は、バリア性等に極めて優れている材料であるが、透明性が劣ること、更に、環境対応に劣ること等の問題点があるものである。

次に、上記のアルミニウム蒸着フィルム、あるいは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明バリア性材料等においては、バリア性においては、基材としての単体のプラスチックフィルムと比較して格段に向上するものではあるが、上記のアルミニウム箔のそれには程遠く到底に及ぶべきものではないものである。

20

例えば、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)あるいはポリエチレンフィルム等にアルミニウムを蒸着したアルミニウム蒸着フィルムにおいては、バリア性、特に、酸素ガスバリア性において劣り、具体的に、厚さ25 $\mu$ mの未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)にアルミニウムを蒸着したアルミニウム蒸着フィルムにおいては、酸素透過率が、通常、30cc位が一般的である。

また、上記の保護被膜として、蒸着膜の上に、更に、有機化合物の蒸着薄膜を設けた構成からなるバリア性材料においては、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性、防湿性等を改善するものではあるが、基材としてのプラスチックフィルムと蒸着膜との間の密着性においてしばしば問題を起こし、プラスチックフィルムに対する蒸着膜の密着性が劣ると、その密着強度が低下し、その層間において剥離現象を起こし、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性、防湿性等を著しく損なってしまうという問題点があるものである。

30

そこで本発明は、基材としてのプラスチックフィルムと蒸着膜との密着強度に優れ、かつ、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性、防湿性等に優れ、主に、包装用材料として有用なバリア性材料を提供することである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究の結果、基材としてのプラスチック基材の表面に、有機化合物によるプライマ-コート層を設けることにより、プラスチック基材自身の耐熱性が向上し、更に、その表面の凹凸を覆ってその平滑性も向上し、また、その表面濡れ性、親和性等も向上し、金属または金属酸化物の蒸着薄膜層との密接着性を高め得ることに着目し、まず、プラスチック基材の少なくとも一方の面に、有機化合物によるプライマ-コート層を設け、次いで、該有機化合物によるプライマ-コート層面に、金属または金属酸化物の蒸着薄膜層を設け、更に、該金属または金属酸化物の蒸着薄膜層面に、有機化合物の蒸着薄膜層を順次に設けて蒸着積層体を製造したところ、プラスチック基材と金属または金属酸化物の蒸着薄膜層とが、有機化合物によるプライマ-コート層を介して強固に密接着し、その層間において層間剥離等の現象が認められず、更に、酸素透過率、水蒸気透過率等に優れ、極めて有用なバリア性蒸着積層体を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

40

#### 【0005】

すなわち、本発明は、プラスチック基材の少なくとも一方の面に、有機化合物によるプラ

50

イマ - コ - ト層、金属または金属酸化物の薄膜層、および、有機化合物薄膜層を順次に設けたことを特徴とするガスバリア性蒸着積層体に関するものである。

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。

まず、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体の構成について、その一例を例示して図面を用いて説明すると、図 1 は、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体についてその一例の層構成を示す概略的断面図であり、図 2 は、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体の製造法についてその一例の構成を示す概略的構成図である。

【 0 0 0 7 】

本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体についてその一例を例示して説明すると、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体 1 は、図 1 に示すように、基本的構成としては、プラスチック基材 2 の少なくとも一方の面に、少なくとも、有機化合物によるプライマ - コ - ト層 3、金属または金属酸化物の薄膜層 4、および、有機化合物薄膜層 5 を順次に設けた構成からなるものである。

而して、上記のような構成からなる本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体においては、まず、プラスチック基材の表面に有機化合物によるプライマ - コ - ト層を設けることにより、該プラスチック基材自身の耐熱性を向上させて、金属または金属酸化物の薄膜層を形成する際のプラスチック基材の熱劣化等を防止するものである。

また、本発明においては、プラスチック基材の表面に有機化合物によるプライマ - コ - ト層を設けることにより、該プラスチック基材の表面の凹凸を覆ってその平滑性を高め、更に、その表面の濡れ性、親和性等を向上させて、金属または金属酸化物の薄膜層との密着性を高め、その密着強度を強固にし、その層間剥離等を防止するものである。

また、本発明においては、金属または金属酸化物の薄膜層 4 の上に有機化合物薄膜層 5 を設けることにより、該有機化合物薄膜層 5 が金属または金属酸化物の薄膜層 4 を保護する保護薄膜として作用し、例えば、金属または金属酸化物の薄膜層 4 の表面の損傷、腐食等の保護作用を奏するものである。

【 0 0 0 8 】

次に、本発明において、上記の本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体の製造法についてその一例である巻き取り式真空蒸着機を例示して説明すると、図 2 に示すように、巻き取り式真空蒸着装置 11 の真空チャンバ - 12 の中に、巻き出し口 - ル 13 から繰り出す、予め、有機化合物によるプライマ - コ - ト層 ( 3 ) を設けたプラスチック基材 2 を、ガイドロ - ル 14、15 を介して、冷却したコ - ティングドラム 16 に案内し、而して、まず、該コ - ティングドラム 16 上において、プラスチック基材 2 の上に予め設けた有機化合物によるプライマ - コ - ト層 ( 3 ) の表面に、るつぼ 17 で蒸発源として熱せられた金属または金属酸化物 18 を蒸発させ ( 矢印 )、その際に、必要ならば、酸素吹き出し口等 ( 図示せず ) より酸素ガス等を噴出させながら、該プラスチック基材 2 の表面に予め形成されている有機化合物のプライマ - コ - ト層 ( 3 ) の表面に、マスク 19、19 を介して金属または金属酸化物の蒸着薄膜層 ( 4 ) を成膜化し、次いで、該金属または金属酸化物の蒸着薄膜層 ( 4 ) を成膜化したプラスチック基材 2 を、ガイドロ - ル 15'、14' を介して、巻き取り口 - ル 22 に巻き取る際に、ガイドロ - ル 15' とコ - ティングドラム 16 との間で、るつぼ 20 で蒸着源として熱せられた有機化合物 21 を蒸発させて ( 矢印 )、プラスチック基材 2 の表面に予め設けた有機化合物のプライマ - コ - ト層 ( 3 ) および金属または金属酸化物の蒸着薄膜層 ( 4 ) の上に、更に、有機化合物の蒸着薄膜層 ( 5 ) を形成して、プラスチック基材 2 の少なくとも一方の面に、少なくとも、有機化合物によるプライマ - コ - ト層 ( 3 )、金属または金属酸化物の薄膜層 ( 4 )、および、有機化合物薄膜層 ( 5 ) を順次に設けて構成した本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造することができるものである。

【 0 0 0 9 】

上記の本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体の製造法においては、上記の説明で明らか

10

20

30

40

50

なように、プラスチック基材の表面に、予め、有機化合物によるプライマ - コ - ト層を形成し、該プライマ - コ - ト層の表面に、金属または金属酸化物の薄膜層と有機化合物の蒸着薄膜層とを、真空蒸着機等を使用し、その同一チャンバ - 内で連続的に蒸着して蒸着薄膜層を形成してその生産性等を高めるものである。

具体的には、本発明においては、予め、有機化合物のプライマ - コ - ト層を設けたプラスチック基材の該プライマ - コ - ト層の表面に、真空蒸着機等の同一チャンバ - 内で、金属または金属酸化物の薄膜層を蒸着等により形成し、更にまた、該金属または金属酸化物の薄膜層を蒸着等により形成した直後に、該金属または金属酸化物の薄膜層の表面に、有機化合物薄膜層を蒸着等により形成することにより、その生産性を高めるものである。

特に、本発明においては、金属または金属酸化物の薄膜層、および、有機化合物薄膜層を順次に形成するとき、該金属または金属酸化物の薄膜層の表面は、他の異物、例えば、ガイドロ - ル等の表面が接触することを避けることが好ましく、蒸着直後の金属または金属酸化物の薄膜層の表面に、直接的に次の有機化合物の蒸着薄膜を形成し、その層間の密着性、保護薄膜性等を向上させることが好ましいものである。

すなわち、上記において、有機化合物薄膜層を形成するとき、金属または金属酸化物の薄膜層の表面に、例えば、ガイドロ - ル等の表面が接触することを避けることにより、その表面の損傷等の発生を確実に防止することができるという利点を有するものである。

上記の例示は、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体について、あるいは、その製造法について、その一例を例示したものであり、本発明は、これによって限定されるものではないことは言うまでもないことである。

#### 【 0 0 1 0 】

次に、本発明において、上記のような本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体、あるいは、その製造法等において使用する材料、その製造法等について説明すると、まず、本発明において、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を構成するプラスチック基材としては、プライマ - コ - ト層を保持し、かつ、各蒸着薄膜層を保持し得るプラスチックのフィルムないしシートであればいずれのものでも使用することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカ - ボネ - ト系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、その他等の各種の透明な樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

これらの樹脂のフィルムないしシートは、一軸ないし二軸方向に延伸されているものでもよく、また、その厚さとしては、10 ~ 200 μm位、好ましくは、10 ~ 100 μm位が望ましい。

また、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、必要ならば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理等の前処理等を任意に施すこともできる。

#### 【 0 0 1 1 】

次にまた、本発明において、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を構成する有機化合物によるプライマ - コ - ト層を形成する有機化合物としては、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノ - ル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、酸変性ポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ゴム系化合物、石油系樹脂、アルキルチタネ - ト系化合物、ポリエチレンイミン系化合物、イソシアネ - ト系化合物、澱粉、カゼイン、アラビアゴム、セルロ - ス誘導體、ワックス類、その他等の樹脂またはそのプレポリマ - もしくはモノマ - 等の一種ないしそれ以上の混合物を使用することができる。

本発明において、上記の樹脂またはそのプレポリマ - もしくはモノマ - としては、1液硬化型、あるいは、二液硬化型等のいずれのものでも使用することができる。

而して、本発明においては、上記のような樹脂またはそのプレポリマ - もしくはモノマ - 等の一種ないしそれ以上の混合物をビヒクルの主成分とし、これに、必要ならば、例えば、各種の安定剤、硬化剤ないし架橋剤、充填剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶剤

10

20

30

40

50

、希釈剤等で十分に混練して、コ-ティング剤組成物を調整し、該コ-ティング剤組成物を使用し、これを、例えば、ロ-ルコ-ト法、グラビアコ-ト法、スプレイコ-ト法、エアナイフコ-ト法、キスコ-ト法、その他等のコ-ティング法でプラスチック基材の表面にコ-ティングして、有機化合物によるプライマ-コ-ト層を形成することができる。本発明において、上記の有機化合物によるプライマ-コ-ト層の膜厚としては、500～5000位が好ましい。

また、本発明において、上記のコ-ティング法としては、生産性、膜厚の均一性等の観点から、グラビアコ-ト法を用いることが最も望ましいものである。

#### 【0012】

次にまた、本発明において、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を構成する金属または金属酸化物の薄膜層を形成する金属または金属酸化物としては、基本的には、蒸着等により、金属または金属酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜層を形成し得るものであればいずれのものでも使用可能であり、例えば、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、スズ（Sn）、ナトリウム（Na）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、鉛（Pb）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）等の金属、あるいは、その金属酸化物を使用することができる。

而して、包装用材料等に適するものとしては、アルミニウム、ケイ素またはアルミニウム等の金属酸化物を挙げることができる。

なお、本発明において、金属酸化物は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等のように、その表記は、例えば、 $SiO_x$ 、 $AlO_x$ 、 $MgO_x$  等のように  $MO_x$ （ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。）で表される。

而して、上記の式中のXの値の範囲としては、ケイ素（Si）は、0～2、アルミニウム（Al）は、0～1.5、マグネシウム（Mg）は、0～1、カルシウム（Ca）は、0～1、カリウム（K）は、0～0.5、スズ（Sn）は、0～2、ナトリウム（Na）は、0～0.5、ホウ素（B）は、0～1.5、チタン（Ti）は、0～2、鉛（Pb）は、0～1、ジルコニウム（Zr）は0～2、イットリウム（Y）は、0～1.5の範囲の値をとることができる。

上記において、 $X=0$ の場合、完全な金属であり、また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。

本発明において、包装用材料としては、一般的に、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）以外は、使用される例に乏しく、ケイ素（Si）は、1.0～2.0、アルミニウム（Al）は、0.5～1.5の範囲の値のものを使用することができる。

#### 【0013】

次にまた、本発明において、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を構成する有機化合物薄膜を形成する有機化合物としては、主として、炭素と水素とからなる化合物であり、更に、その他、例えば、酸素、窒素等の元素を含んでもよく、更に、微量の金属元素等も含んでもよく、更に、蒸着薄膜層を形成する上で常温において液状ないし固体状である有機化合物を使用することができる。

上記の有機化合物としては、例えば、天然ないし合成樹脂、天然ないし合成ゴム、または、天然ないし合成ワックスの1種ないしそれ以上の混合物、更には、潤滑剤の1種ないしそれ以上の混合物も使用することができる。

具体的には、例えば、ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、メチルペンテン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリカ-ボネ-ト系樹脂、フェノ-ル系樹脂、フラン系樹脂、ケトン系樹脂、キシレン系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アニリン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、その他等の合成樹脂類、ロジン、シェラック、その他等の天然樹脂類、エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、その他等の合成ゴム類、生ゴム等の天然ゴム類、パラフィンワックス、微結晶ワックス、キャンデリラワックス、

10

20

30

40

50

カルナウバワックス、モンタンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、その他等の天然ないし合成ワックス類、シリコン系オイル、フッ素系オイル、ポリアルキルナフタレンオイル、ポリアルキルフタレートオイルポリフェニルエテルオイル、石油留分、鉱物油、その他等の潤滑剤類を使用することができる。

本発明において、上記の有機化合物は、単独あるいは２種以上の混合物で使用することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

上記において、潤滑剤の１種ないし２種以上の混合物は、有機化合物薄膜層を構成する有機化合物とし、それだけで単独で使用することができるが、本発明では、天然ないし合成樹脂、天然ないし合成ゴム、または、天然ないし合成ワックスの１種ないしそれ以上の混合物に、更に、潤滑剤の１種ないしそれ以上の混合物を添加してなる有機化合物組成物による蒸着膜を形成して、有機化合物薄膜層を構成することが望ましい。

而して、上記のように潤滑剤を使用することにより、有機化合物薄膜層の滑り易さを向上させることができ、特に、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を巻き取る際に、ブロッキングの発生等を防止することができるという利点を有するものである。

#### 【 0 0 1 5 】

次に、本発明において、プラスチック基材の少なくとも一方の面に、予め、有機化合物によるプライマ-コート層を設けた後、金属または金属酸化物の薄膜層、および、第２の有機化合物薄膜層を順次に設ける方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレ-ティング法等の物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition法、PVD法)、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition法、CVD法)等を挙げることができる。

勿論、本発明において、一部を、真空蒸着法等の物理気相成長法で行い、他をプラズマ化学気相成長法等の化学気相成長法で行うことは可能である。

また、本発明において、上記の真空蒸着法における蒸着方式は、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、電子ビ-ム加熱方式等を必要に応じて適宜選択して採用することができる。

また、本発明において、金属または金属酸化物の薄膜層を形成するに際し、上記のプラズマ化学蒸着法を採用し、例えば、テトラメチレンジシロキサン、ヘキサメチレンジシロキサン等の有機珪素化合物ガスを原料としてプラズマ活性化化学蒸着を行うことができる。

#### 【 0 0 1 6 】

ところで、本発明において、金属または金属酸化物の薄膜層、および、第２の有機化合物薄膜層等の各層の厚さとしては、まず、金属または金属酸化物の薄膜層の厚さとしては、使用する金属、または金属酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50～3000位、好ましくは、100～1000位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。

また、本発明において、有機化合物薄膜層の厚さとしては、500～5000位、好ましくは、1000～2000位が望ましい。

次に、本発明においては、金属または金属酸化物の薄膜層としては、１層だけではなく、２層あるいはそれ以上を積層した積層体の状態でもよく、また、使用する金属、または、金属酸化物としては、１種または２種以上の混合物で使用し、異種の材質で混合した材料による薄膜層を構成することもできる。

#### 【 0 0 1 7 】

以上の説明で明らかなように、本発明は、プラスチック基材の少なくとも一方の面に、有機化合物によるプライマ-コート層、金属または金属酸化物の薄膜層、および、有機化合物薄膜層を順次に設けたことを特徴とするガスバリア性蒸着積層体に関するものである。

而して、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体は、プラスチック基材と金属または金属酸化物の蒸着薄膜層とが、有機化合物によるプライマ-コート層を介して強固に密接着し、その層間において層間剥離等の現象が認められず、また、金属または金属酸化物の蒸着薄膜層を保護する保護薄膜として、有機化合物の蒸着薄膜層が作用し、該金属または金属

10

20

30

40

50

酸化物の蒸着薄膜層の損傷等によるバリア性の低下等を防止し、更に、透明性に優れ、また、酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性に優れ、従来の蒸着膜からなるガスバリア - 性フィルムでは得られないガスバリア - 性を得ることができるものであり、ガスバリア - 性材料として、各種の包装用容器を製造する包装材料として有用なものである。

また、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体は、可撓性に欠ける金属または金属酸化物の蒸着薄膜層の両面に、有機化合物の薄膜層を設けていることから、該金属または金属酸化物の蒸着薄膜層の保護層として作用し、例えば、製造工程間の巻き返し、あるいは、スリット加工、更には、印刷、ラミネ - ト、製袋等の後加工等において、金属または金属酸化物の蒸着薄膜層にクラック等が発生することなく、極めて、その製造、あるいは、後加工適性に優れているものである。更に、本発明においては、蒸着等により、各薄膜層を連続的に形成することから、その生産性を向上させるものである。

10

#### 【 0 0 1 8 】

上記のようにして製造した本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体は、例えば、樹脂のフィルム、紙基材、金属素材、合成紙、セロハン、その他等の包装用容器を構成する包装用素材等と任意に組み合わせて、例えば、通常のリミネ - ト法によりラミネ - トして種々の積層体を製造し、種々の物品を充填包装するに適した包装用容器を製造可能とするものである。

上記の樹脂のフィルムとしては、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アイオノマ - 樹脂、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、酸変性ポリオレフィン系樹脂、メチルペンテンポリマ - 、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル - 塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体(A S系樹脂)、アクリロニトリル - ブタジェン - スチレン共重合体(A B S系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカ - ボネ - ト系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタ - ル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロ - ス、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。

20

30

本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。

また、その厚さは、任意であるが、数 $\mu\text{m}$ から300 $\mu\text{m}$ 位の範囲から選択して使用することができる。

更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コ - ティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

また、上記において、紙基材としては、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材、その他等を使用することができる。

上記において、紙層を構成する紙基材としては、坪量約80 ~ 600 $\text{g}/\text{m}^2$ 位のもの、好ましくは、坪量約100 ~ 450 $\text{g}/\text{m}^2$ 位のものを使用することが望ましい。

40

#### 【 0 0 1 9 】

次に、上記の本発明において、上記のような材料を使用して積層体を製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常包装材料をラミネ - トする方法、例えば、ウエットラミネ - ション法、ドライラミネ - ション法、無溶剤型ドライラミネ - ション法、押し出しラミネ - ション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネ - ション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法、その他等で行うことができる。

而して、本発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理、フレ - ム処理、その他等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、ポリエステル系、イソシアネ - ト系(ウレタン系)、ポリエチレンイミン系、ポリブ

50

タジェン系、有機チタン系等のアンカ - コ - ティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリ  
 アクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロ - ス系、その他等  
 のラミネ - ト用接着剤等の公知のアンカ - コ - ト剤、接着剤等を使用することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

次に、本発明において、上記のような積層体を使用して製袋ないし製函する方法について  
 説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上  
 記のような方法で製造した積層体を使用し、その内層のヒ - トシ - ル性樹脂層の面を対向  
 させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒ - ト  
 シ - ルしてシ - ル部を設けて袋体を構成することができる。

而して、その製袋方法としては、上記の積層体を、その内層の面を対向させて折り曲げる  
 か、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シ - ル型  
 、二方シ - ル型、三方シ - ル型、四方シ - ル型、封筒貼りシ - ル型、合掌貼りシ - ル型（  
 ピロ - シ - ル型）、ひだ付シ - ル型、平底シ - ル型、角底シ - ル型、その他等のヒ - トシ  
 - ル形態によりヒ - トシ - ルして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造するこ  
 とができる。

その他、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も製造することが可能であり  
 、更に、本発明においては、上記の積層材を使用してラミネ - トチュ - プ容器等も製造す  
 ることができる。

上記において、ヒ - トシ - ルの方法としては、例えば、バ - シ - ル、回転口 - ルシ - ル、  
 ベルトシ - ル、インパルスシ - ル、高周波シ - ル、超音波シ - ル等の公知の方法で行うこ  
 とができる。

なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピ - スタイプ、ツ  
 ウ - ピ - スタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパ - 等を任意に取り付けるこ  
 とができる。

#### 【 0 0 2 1 】

次にまた、包装用容器として、紙基材を含む液体充填用紙容器の場合、例えば、積層材と  
 して、紙基材を積層した積層材を製造し、これから所望の紙容器を製造するブランク板を  
 製造し、しかる後該ブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を製函して、例えば、プリ  
 ックタイプ、フラットタイプあるいはゲ - ベルトタイプ等の液体用紙容器等を製造する  
 ことができる。

また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造するこ  
 とができる。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、透明性、酸素、水蒸気等に対  
 するガスバリア性、耐衝撃性等に優れ、更に、ラミネ - ト加工、印刷加工、製袋ないし製  
 函加工等の後加工適性を有し、また、バリア性膜としての蒸着薄膜の剥離を防止し、かつ  
 、その熱的クラックの発生を阻止し、その劣化を防止して、バリア - 性膜として優れた耐  
 性を発揮し、例えば、飲食品、医薬品、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き、接着剤、粘  
 着剤等の化学品ないし化粧品、その他等の種々の物品の充填包装適性、保存適性等に優れ  
 ているものである。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

厚さ 25  $\mu$ m のキャストポリプロピレンフィルムの片面に、グラビアコ - ト法を用いて  
 、下記の条件で厚さ 1300 のプライマ - コ - ト層を形成した。

（コ - ティング剤組成物）：

主剤；硝化綿 / ポリウレタン系樹脂（固形分 25 %）

硬化剤；イソシアネ - ト系化合物（固形分 75 %）

混合比；主剤：硬化剤 = 100：5

溶剤；酢酸エチル

10

20

30

40

50



次に、上記でプライマ - コ - ト層を形成したキャストポリプロピレンフィルムのプライマ - コ - ト層面に、下記の条件で電子ビ - ム方式の真空蒸着法を用いて厚さ2000のアルミニウム蒸着膜を形成し、しかる後、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ2000の合成ワックスの蒸着薄膜を形成し、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造した。

(蒸着条件) :

巻取チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-2}$  m b a r

蒸着チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-4}$  m b a r

フィルム速度 : 200 m / 分

【0024】

実施例2

厚さ12 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムの片面に、上記の実施例1と同様にして、プライマ - コ - ト層を形成した。

次に、上記でプライマ - コ - ト層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムのプライマ - コ - ト層の面に、プラズマ化学蒸着機を用いて、フィルム搬送速度200m / 分で下記の2層を連続的に同一チャンバ - 内で蒸着形成した。

まず、プラズマ化学蒸着法を用い、ヘキサメチルジシロキサンを原料として厚さ150の酸化ケイ素の蒸着薄膜を形成し、しかる後、更に、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ2000の合成ワックスの蒸着薄膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造した。

【0025】

実施例3

厚さ12 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムの片面に、上記の実施例1と同様にして、プライマ - コ - ト層を形成した。

次に、上記でプライマ - コ - ト層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムのプライマ - コ - ト層面に、下記の条件で電子ビ - ム加熱方式を用い、アルミニウムを蒸着源として使用し、酸素ガスを供給しながら、厚さ200の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を形成し、しかる後、更に、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ2000の合成ワックスの蒸着薄膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造した。

(蒸着条件) :

巻取チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-2}$  m b a r

蒸着チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-4}$  m b a r

フィルム速度 : 400 m / 分

【0026】

実施例4

厚さ25 $\mu$ mのキャストポリプロピレンフィルムの片面に、グラビアコ - ト法を用いて、下記の条件で厚さ1300のプライマ - コ - ト層を形成した。

(コ - ティング剤組成物) :

主剤 ; 飽和ポリエステル系樹脂 (固形分 30%)

硬化剤 ; イソシアネ - ト系化合物 (固形分 70%)

混合比 ; 主剤 : 硬化剤 = 50 : 50

溶剤 ; 酢酸エチル

次に、上記でプライマ - コ - ト層を形成したキャストポリプロピレンフィルムのプライマ - コ - ト層面に、下記の条件で電子ビ - ム方式の真空蒸着法を用いて厚さ500のアルミニウム蒸着膜を形成し、しかる後、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ2000の合成ワックスの蒸着薄膜を形成し、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造した。

(蒸着条件) :

巻取チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-2}$  m b a r

蒸着チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-4}$  m b a r

フィルム速度 : 200 m / 分

【0027】

10

20

30

40

50

## 実施例 5

厚さ 12  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムの片面に、上記の実施例 4 と同様にして、プライマ - コ - ト層を形成した。

次に、上記でプライマ - コ - ト層を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムのプライマ - コ - ト層の面に、プラズマ化学蒸着機を用いて、フィルム搬送速度 200 m / 分で下記の 2 層を連続的に同一チャンバ - 内で蒸着形成した。

まず、プラズマ化学蒸着法を用い、ヘキサメチルジシロキサンを原料として厚さ 150 の酸化ケイ素の蒸着薄膜を形成し、しかる後、更に、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ 2000 の合成ワックスの蒸着薄膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造した。

【0028】

## 実施例 6

厚さ 12  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムの片面に、上記の実施例 4 と同様にして、プライマ - コ - ト層を形成した。

次に、上記でプライマ - コ - ト層を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムのプライマ - コ - ト層面に、下記の条件で電子ビ - ム加熱方式を用い、アルミニウムを蒸着源として使用し、酸素ガスを供給しながら、厚さ 200 の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を形成し、しかる後、更に、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ 2000 の合成ワックスの蒸着薄膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を製造した。

(蒸着条件) :

巻取チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-2}$  m b a r

蒸着チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-4}$  m b a r

フィルム速度 : 400 m / 分

【0029】

## 比較例 1

厚さ 25  $\mu\text{m}$  のキャストポリプロピレンフィルムの片面に、真空蒸着機を用い、上記の実施例 1 と同じ条件で電子ビ - ム加熱方式を用いて厚さ 200 のアルミニウム蒸着薄膜を形成し、次いで、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ 2000 の合成ワックスの蒸着薄膜を形成し、ガスバリア性蒸着積層体を製造した。

【0030】

## 比較例 2

厚さ 25  $\mu\text{m}$  のキャストポリプロピレンフィルムの片面に、実施例 1 と同じ条件で同様にして、電子ビ - ム方式の真空蒸着法を用いて厚さ 200 のアルミニウム蒸着膜を形成し、ガスバリア性蒸着積層体を製造した。

【0031】

## 比較例 3

厚さ 12  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムの片面に、プラズマ化学蒸着機を用い、フィルム搬送速度 200 m / 分で下記の 2 層を連続的に同一チャンバ - 内で蒸着形成した。

まず、プラズマ化学蒸着法を用い、ヘキサメチルジシロキサンを原料として厚さ 150 の酸化ケイ素の蒸着薄膜を形成し、しかる後、更に、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ 2000 の合成ワックスの蒸着薄膜を形成して、ガスバリア性蒸着積層体を製造した。

【0032】

## 比較例 4

厚さ 12  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレ - トフィルムの片面に、真空蒸着機を用いて、下記の条件で電子ビ - ム加熱方式を用い、アルミニウムを蒸着源として使用し、酸素ガスを供給しながら、厚さ 200 の酸化アルミニウムの蒸着薄膜層を形成し、しかる後、更に、連続的に同一チャンバ - 内で厚さ 2000 の合成ワックスの蒸着薄膜を形成して、ガスバリア性蒸着積層体を製造した。

(蒸着条件) :

10

20

30

40

50

巻取チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-2}$  m b a r

蒸着チャンバ - 内の真空度、 $2 \times 10^{-4}$  m b a r

フィルム速度：400 m / 分

【0033】

実験例 1

上記の実施例 1 ~ 6 で製造した本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体、および、比較例 1 ~ 4 で製造したガスバリア性蒸着積層体について、酸素透過度と水蒸気透過度を測定した。

(1) . 酸素透過度の測定

温度 23 、湿度 90 % R H の条件で、米国、モコン ( M O C O N ) 社製の測定機〔機種名、オクストラン ( O X T R A N 2 / 2 0 ) 〕を使用して測定した。 10

(2) . 水蒸気透過度の測定

温度 37 . 8 、湿度 100 % R H の条件で、米国、モコン ( M O C O N ) 社製の測定機〔機種名、パ - マトラン ( P E R M A T R A N 3 / 3 1 ) 〕を使用して測定した。

上記で測定した結果を下記の表 1 に示す。

【0034】

〔表 1〕

|       | 酸素透過度<br>( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ) | 水蒸気透過度<br>( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ) |
|-------|--|--|
| 実施例 1 | 0.5  | 0.1  |
| 実施例 2 | 2.0  | 1.0  |
| 実施例 3 | 1.0  | 0.8  |
| 実施例 4 | 0.2  | 0.1  |
| 実施例 5 | 1.8  | 1.0  |
| 実施例 6 | 1.2  | 0.7  |
| 比較例 1 | 17.0   | 0.2  |
| 比較例 2 | 45.0   | 0.2  |
| 比較例 3 | 31.5   | 23.8   |
| 比較例 4 | 4.0  | 12.5   |

10

20

30

## 【0035】

上記の表 1 に示す結果より明らかなように、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体は、酸素透過度および水蒸気透過度に優れ、ガスバリア性素材として有用なものであることが判明した。

## 【0036】

## 実験例 2

次に、上記の実施例 2、3、5、6 で製造した本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体、および、比較例 3～4 で製造したガスバリア性蒸着積層体を使用し、その蒸着薄膜面に、ウレタン系接着剤を使用して、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の 2 軸延伸ナイロンフィルムを積層し、更に、該 2 軸延伸ナイロンフィルム面に、上記と同様に、ウレタン系接着剤を使用して、厚さ  $30 \mu\text{m}$  の未延伸ポリプロピレンフィルムを貼り合わせて積層体を製造した。

次いで、上記の実施例 2、3、5、6 で製造した本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体、および、比較例 3～4 で製造したガスバリア性蒸着積層体を使用して製造した積層体を使用し、通常の方法で製袋して三方をヒートシールした包装用袋を製造し、しかる後、該包装用袋の開口部から内容物を充填し、次いで、その開口部をヒートシールして包装体を

40

50

製造した。

次に、上記で製造した包装体について、120、30minの条件でレトルト処理した。

上記のレトルト処理前とレトルト処理後の包装用袋について、酸素透過度を測定した。

(1) . 酸素透過度の測定

温度25、湿度90%RHの条件で、米国、モコン(MOC CON)社製の測定機〔機種名、オクストラン(OXTRAN 2/20)〕を使用して測定した。

上記で測定した結果を下記の表2に示す。

【0037】

〔表2〕

|      | 酸素透過度<br>(cc/m <sup>2</sup> ・day) |      |
|------|-----------------------------------|------|
|      | 処理前                               | 処理後  |
| 実施例2 | 2.0                               | 3.0  |
| 実施例3 | 1.0                               | 2.0  |
| 実施例5 | 2.0                               | 2.5  |
| 実施例6 | 1.5                               | 2.0  |
| 比較例3 | 29.0                              | 41.0 |
| 比較例4 | 4.5                               | 20.0 |

【0038】

上記の表2に示す結果より明らかなように、本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体を使用した積層体を使用して製袋した包装用袋は、酸素透過度に優れ、ガスバリア性素材として有用なものであることが判明した。

【0039】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明は、基材としてのプラスチック基材の表面に、有機化合物によるプライマ-コート層を設けることにより、プラスチック基材自身の耐熱性が向上し、更に、その表面の凹凸を覆ってその平滑性も向上し、また、その表面濡れ性、親和性等も向上し、金属または金属酸化物の蒸着薄膜層との密接着性を高め得ることに着目し、まず、プラスチック基材の少なくとも一方の面に、有機化合物によるプライマ-コート層を設け、次いで、該有機化合物によるプライマ-コート層面に、金属または金属酸化物の蒸着薄膜層を設け、更に、該金属または金属酸化物の蒸着薄膜層面に、有機化合物の

10

20

30

40

50

蒸着薄膜層を順次に設けて蒸着積層体を製造して、プラスチック基材と金属または金属酸化物の蒸着薄膜層とが、有機化合物によるプライマ - コ - ト層を介して強固に密接着し、その層間において層間剥離等の現象が認められず、更に、酸素透過率、水蒸気透過率等に優れ、極めて有用なバリア性蒸着積層体を製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体についてその一例の層構成を示す概略的断面図である。

【図 2】本発明にかかるガスバリア性蒸着積層体の製造法についてその一例の構成を示す概略的構成図である。

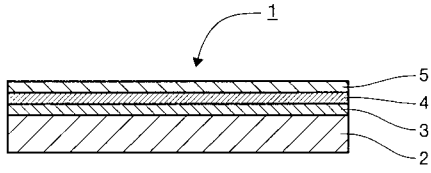
【符号の説明】

- 1 ガスバリア性蒸着積層体
- 2 プラスチック基材
- 3 有機化合物によるプライマ - コ - ト層
- 4 金属または金属酸化物の薄膜層
- 5 有機化合物薄膜層
- 1 1 巻き取り式真空蒸着装置
- 1 2 真空チャンバ -
- 1 3 巻き出し口 - ル
- 1 4 ガイドロ - ル
- 1 4 ' ガイドロ - ル
- 1 5 ガイドロ - ル
- 1 5 ' ガイドロ - ル
- 1 6 コ - ティングドラム
- 1 7 るつぼ
- 1 8 金属または金属酸化物
- 1 9 マスク
- 2 0 るつぼ
- 2 1 有機化合物
- 2 2 巻き取り口 - ル

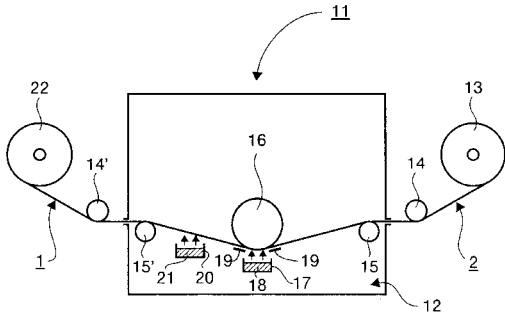
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 151240 (JP, A)  
特開2001 - 260266 (JP, A)  
特開2001 - 328202 (JP, A)  
特開平11 - 170432 (JP, A)  
特開平11 - 157008 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
B32B 1/00-43/00  
C23C 14/00-14/58