

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4868706号
(P4868706)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 7/04 (2006.01) C O 8 J 7/04 C F D P
B 3 2 B 27/36 (2006.01) B 3 2 B 27/36

請求項の数 25 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-543818 (P2003-543818)	(73) 特許権者	598053374
(86) (22) 出願日	平成14年11月13日(2002.11.13)		ミツビシ ポリエステル フィルム イン
(65) 公表番号	特表2005-509057 (P2005-509057A)		ク
(43) 公表日	平成17年4月7日(2005.4.7)		アメリカ合衆国、サウスカロライナ州・2
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/036343		9 6 4 0、グリア、フード ロード、2 0
(87) 国際公開番号	W02003/041955		0 1
(87) 国際公開日	平成15年5月22日(2003.5.22)	(74) 代理人	100097928
審査請求日	平成17年10月20日(2005.10.20)		弁理士 岡田 数彦
(31) 優先権主張番号	60/332,742	(72) 発明者	ロバート・ジー・ボゼイ
(32) 優先日	平成13年11月14日(2001.11.14)		アメリカ合衆国、サウスカロライナ州 2
(33) 優先権主張国	米国 (US)		9 3 3 4、ダンカン、ベリーズポンドドラ
(31) 優先権主張番号	10/292,783		イヴ、1 5 7
(32) 優先日	平成14年11月12日(2002.11.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素ガスバリア性塗布および塗布フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステルベースフィルムと、当該ポリエステルベースフィルム上に塗布形成された厚さは1 μ m未満のガスバリア性塗布層とから成る塗布フィルムであって、上記ガスバリア性塗布層は、ポリビニルアルコールと、重量平均分子量が1500～15000のマレイン酸/アクリル酸共重合体とから成り、23、相対湿度0%の条件でASTM D 3985に準じて測定した上記塗布フィルムの酸素ガス透過量は0.3cc・ミル/100インチ²/日/atm(4.65mL・0.0254mm/m²/日/0.1MPa)未満であり、上記ガスバリア性塗布層がリンのオキソ酸の塩を含有する場合および上記マレイン酸/アクリル酸共重合体のカルボキシル基が金属イオンでイオン架橋されている場合を除くことを特徴とする塗布フィルム。

10

【請求項 2】

マレイン酸/アクリル酸共重合体の重量平均分子量が3700～4700である請求項1に記載の塗布フィルム。

【請求項 3】

マレイン酸/アクリル酸共重合体中に、マレイン酸単位およびアクリル酸単位の交互共重合構造を有する請求項1に記載の塗布フィルム。

【請求項 4】

ガスバリア性塗布層中のマレイン酸/アクリル酸共重合体の含有量が50～95重量%である請求項1に記載の塗布フィルム。

20

【請求項 5】

ガスバリア性塗布層中のポリビニルアルコールが、実質的に加水分解されたものである請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 6】

ガスバリア性塗布層中のポリビニルアルコールの含有量が 5 ~ 50 重量%である請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 7】

ガスバリア性塗布層の厚さが 0.04 ~ 0.12 μm である請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 8】

塗布フィルムの酸素ガス透過量は $0.2 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日} / \text{atm} (3.10 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm} / \text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa})$ 以下である請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 9】

塗布フィルムの酸素ガス透過量は $0.1 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日} / \text{atm} (1.55 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm} / \text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa})$ 以下である請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 10】

相対湿度が 60% から 70% に増加した際に、酸素ガス透過量が $0.1 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日} / \text{atm} (1.55 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm} / \text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa})$ を超えて増加しない請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 11】

相対湿度が 60% から 80% に増加した際に、酸素ガス透過量が $0.1 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 / \text{日} / \text{atm} (1.55 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm} / \text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa})$ を超えて増加しない請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 12】

さらにメタル層を有する請求項 1 に記載の塗布フィルム。

【請求項 13】

ガスバリア性塗布層の厚さが 0.001 ~ 0.07 μm である請求項 12 に記載の塗布フィルム。

【請求項 14】

メタル層の光学密度が 0.1 ~ 2.0 である請求項 12 に記載の塗布フィルム。

【請求項 15】

ポリマーから成るベースフィルムと、当該ベースフィルム上に塗布形成されたガスバリア性塗布層と、メタル層とから成る塗布フィルムであって、ガスバリア性塗布層がマレイン酸/アクリル酸共重合体と塗布層を形成するポリマーとから成り、上記マレイン酸/アクリル酸共重合体のカルボキシル基が金属イオンでイオン架橋されている場合を除くことを特徴とする塗布フィルム。

【請求項 16】

ガスバリア性塗布層を形成するポリマーがポリビニルアルコールである請求項 15 に記載の塗布フィルム。

【請求項 17】

ガスバリア性塗布層中のポリビニルアルコールが、実質的に加水分解されたものである請求項 16 に記載の塗布フィルム。

【請求項 18】

ベースフィルムを構成するポリマーがポリエステルである請求項 15 に記載の塗布フィルム。

【請求項 19】

高酸素ガスバリア性フィルムの製造方法であって、フィルム上に塗布剤を塗布する工程を有し、塗布剤は、ポリビニルアルコールとマレイン酸/アクリル酸共重合体とから成り

10

20

30

40

50

、低分子量留分を除外する工程を含み、上記塗布剤がリンのオキソ酸の塩を含有する場合および上記マレイン酸/アクリル酸共重合体のカルボキシル基が金属イオンでイオン架橋されている場合を除くことを特徴とする高酸素ガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項 2 0】

塗布が、フィルム製造工程においてインライン法で行われる請求項 1 9 に記載の製造方法。

【請求項 2 1】

さらにメタル化工程を有する請求項 1 9 に記載の製造方法。

【請求項 2 2】

さらにフィルムの加熱工程を有する請求項 1 9 に記載の製造方法。

10

【請求項 2 3】

フィルムの加熱温度が 1 9 0 ~ 2 4 0 である請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 2 4】

フィルムの加熱時間が 1 ~ 2 0 秒である請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 2 5】

結晶化装置内で加熱される請求項 2 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリビニルアルコール等のフィルム形成材と、マレイン酸/アクリル酸共重合体とを含有する塗布液を塗布してガスバリア性塗布層を形成することによる、酸素ガスバリア性フィルム、特にポリマーフィルムの製造方法に関する。さらに、本発明は、好ましくは透明であるガスバリア性塗布にも関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

ガスバリア性塗布は、食品包装や物品の包装などの種々の分野で好ましく使用されている。ガスバリア性塗布を介して、酸素ガス透過度および水蒸気の透過度を変化させ、その透過量を最小にすることが出来る。多くの末端使用において、ガスバリア性塗布が透明であることが望ましい。特に、基材となるフィルムが透明なポリマーフィルムである場合、ガスバリア性塗布によって基材フィルムの透明性が損なわれないことが望ましい。

30

【0 0 0 3】

しかしながら、従来公知のガスバリア性塗布は、高価である、透明性が不十分である、ガスバリア性に限界がある等の種々の制限を受ける。そのため、ガスバリア性塗布について、これらの問題の 1 つ以上を解決する必要がある。さらに、ガスバリア性塗布の基材フィルムへの塗布適合性も必要とする。すなわち、基材フィルムの製造中に行われるインライン塗布に適応できることが望ましい。

【0 0 0 4】

一般的に使用されているガスバリア性塗布としては、塩化ビニリデンを含有するガスバリア性塗布が知られている。このような塗布は、溶剤を使用するため、塗布工程において環境問題が生じる。さらに、溶剤の残留の可能性があるため、塩化ビニリデン含有塗布を食品包装に使用する場合、危険が伴う。また、塩化ビニリデン含有塗布は、リサイクルを試みると塩化水素ガスが発生するため、リサイクルには不向きである。さらに、塩化ビニリデン含有塗布は、基材フィルムの製造後にオフライン法で設けられる。そのため、別の工程を要することによるコスト高となり、また、塗布層が厚くなることからコスト高となる。

40

【0 0 0 5】

さらに、塩化ビニリデンを含有するガスバリア性塗布の他に、ポリビニルアルコール/ポリ(メタ)アクリル酸系ガスバリア性塗布も知られている。しかしながら、このガスバリア性塗布は、良好な酸素ガスバリア性を達成するために、十分な熱処理と十分な塗布厚みを必要とする。さらに、ポリビニルアルコール/ポリ(メタ)アクリル酸系ガスバリア

50

性塗布も基材フィルムの延伸配向後にオフライン法で設けられる。そのため、別の工程を要することによるコスト高となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、基材ポリマーフィルムに対して良好に塗布形成できるガスバリア性塗布を提供することである。

【0007】

本発明の他の目的は、片面または両面にガスバリア性塗布を有する基材ポリマーフィルムを提供することである。

10

【0008】

本発明の他の目的は、特に基材ポリマーフィルムに塗布形成した際、実質的に縞やしみの無いガスバリア性塗布を提供することである。

【0009】

本発明の他の目的は、実質的に透明なガスバリア性塗布を提供することである。

【0010】

本発明の他の目的は、優れた酸素ガスバリア性を有するガスバリア性塗布を提供することである。

【0011】

本発明の他の目的は、低コストで塗布形成できるガスバリア性塗布を提供することである。

20

【0012】

本発明の他の目的は、食品包装に好適に使用できるガスバリア性塗布を提供することである。

【0013】

本発明の他の目的は、高湿状態でも優れた特性を示すガスバリア性塗布を提供することである。

【0014】

本発明の他の目的は、メタル化を施すことにより、更にガスバリア性が向上するガスバリア性塗布を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、マレイン酸/アクリル酸共重合体とポリビニルアルコールとを組合せた水性塗布剤をポリマーフィルムにインライン法で薄く塗布形成したガスバリア性塗布が酸素ガスバリア性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、上記課題は、マレイン酸/アクリル酸共重合体と、塗布層を形成するポリマー、好ましくはポリビニルアルコールとを含有するガスバリア性塗布層を有する塗布フィルムにより達成することが出来る。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明のガスバリア性塗布層は、好ましくはインライン法により、薄く塗布形成できる。そのため、優れた酸素ガスバリア性を有する薄いガスバリア性塗布を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の塗布フィルムは、ポリエステルフィルムと、当該ポリエステルフィルム上に塗布形成された厚さは1 μ m未満のガスバリア性塗布層とから成る。

【0019】

50

基材フィルム：

本発明の塗布層および製造方法は多くの好ましい態様のため、基材フィルムはポリマーフィルムが最も好ましい。ポリマーフィルムは、軽量で、実質的に透明であり、安価で、廃棄可能またはリサイクル可能であり、種々の末端使用に適合させることが出来る。さらに、塗布ポリマーフィルムは、熱接着や接着剤により、他の基材に容易に積層することが出来る。

【 0 0 2 0 】

本発明のガスバリア性塗布層およびその製造方法において、ガスバリア性塗布層用の基材フィルムとして種々のポリマーフィルムに適用できる。本発明で使用する基材フィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ナイロン等のポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネートなどが例示される。中でも、本発明において、ポリエステルが好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートが特に好ましい。また、ポリエチレンテレフタレート - イソフタレート等の共重合ポリエステルもポリマーフィルムに使用できる。

【 0 0 2 1 】

基材フィルムの製造方法については、カルバートソンらの米国特許第 5 3 5 0 6 0 1 号に記載されており、参照として本発明に引用する。本発明においては、グリコール又はジオールとジカルボン酸またはエステル誘導体との重縮合反応により得られるポリマーを主とするポリエステルフィルムが好ましい。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、マロン酸、アジピン酸、アゼライン酸、グルタル酸、スベリン酸、琥珀酸などが例示され、これらは 2 種以上組合せて使用してもよい。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール等のポリオール等が例示され、これらは 2 種以上組合せて使用してもよい。

【 0 0 2 2 】

基材ポリマーフィルムは、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、二酸化チタン等の充填剤、酸化防止剤、艶消し剤、顔料、帯電防止剤などの公知の添加剤を 1 種以上添加してもよい。

【 0 0 2 3 】

基材ポリマーフィルムは、積層体であってもよく、例えば、ポリエステル / ポリオレフィン積層体、ポリエステル / 接着層 / ポリオレフィン積層体などのポリマー / ポリマー積層体、ポリエステル / アルミニウム積層体などのポリマー / 金属積層体、ポリマー / 紙積層体、ポリマー / 接着層 / 紙積層体が例示できる。塗布層を有するポリマーフィルム又は積層フィルムも使用できる。当該塗布層としては湿潤性や塗布接着性を高めるための接着剤塗布層が好ましく使用される。

【 0 0 2 4 】

基材ポリマーフィルムの製造方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、鏡面回転キャストイングドラム上に、ポリエステルの溶融押出し、アモルファスポリマーシートを形成する。得られたシートを急冷し、1 軸以上に延伸してフィルムとし、強度およびタフネスを付与する。シートは、通常、1 軸または 2 軸に約 2 ~ 約 4 倍に延伸する。2 軸延伸が最も好ましく、次いで 1 軸延伸が好ましい。延伸は、通常、ポリマーの二次転移温度からポリマーの軟化および溶融温度より低い温度で行う。必要であれば、延伸後に、フィルムの結晶化によってフィルムの性質を保持させる（ロックイン）ために、熱処理を行う。フィルムの結晶化により、フィルムの安定性や引張特性を良好にする。ポリエステルフィルムの熱処理は、通常、約 1 9 0 ~ 約 2 4 0 で行われる。本発明の塗布フィルムは、約 2 1 5 ~ 2 2 5 で、約 1 ~ 約 2 0 秒間、好ましくは約 2 ~ 約 1 0 秒間熱処理を行うことが好ましい。フィルムの厚さが薄い場合は、熱処理の時間を約 5 秒以下にすることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の塗布フィルムはリサイクルが可能である。使用済の塗布フィルムはヴァージン

10

20

30

40

50

の材料に添加して押出することが出来る。

【 0 0 2 6 】

上述のように、塗布および酸素ガス透過の低減は、基材ポリマーフィルムによって制限を受けない。種々の基材に対し、本発明の塗布層を使用することが出来る。種々の酸素ガス透過性ポリマーフィルムに対し、本発明の塗布はガスバリア効果を達成できる。さらに、本発明の塗布は、不均一表面を含む種々の他の表面に対して塗布することが出来、ガスバリア性を付与することが出来る。フィルムは、他の表面に熱融着または接着することが出来、また、ファスナーやクリップ等で機械的に接着することも出来る。

【 0 0 2 7 】

塗布層：

本発明の塗布層は、マレイン酸／アクリル酸共重合体を含有する。マレイン酸／アクリル酸共重合体としては、重量平均分子量が1500～15000で、交互共重合構造を有する。ブロック共重合体では本発明の効果を達成できない。分子量が高すぎると塗布液のゲル化が生じる。マレイン酸／アクリル酸共重合体として特に好ましい市販品は、Sigma-Aldrich社（ミルウォーキー、ウィスコンシン州）製の製造番号41605-3のマレイン酸／アクリル酸共重合体である。マレイン酸／アクリル酸共重合体の使用量は、塗布液中の固形分（塗布層）に対し、好ましくは約50～約95重量％、より好ましくは約60～約90重量％、特に好ましくは約70～約80重量％である。

【 0 0 2 8 】

本発明の塗布層中のマレイン酸／アクリル酸共重合体の平均分子量は、本発明の硬化を達成する塗布層を形成する上で重要な因子である。マレイン酸モノマーは、テンター内における熱により無水物が形成され、塗布欠陥に影響を及ぼす。例えば上記Sigma-Aldrich社から入手できるマレイン酸／アクリル酸共重合体の代表的な平均分子量（特にことわらない限り重量平均分子量とする）は、約3000であり、分子量分布としては多量の低分子量成分が含まれる。しかしながら、本発明におけるマレイン酸／アクリル酸共重合体の平均分子量はより高い分子量であり、約3500～約5000、好ましくは約3700～約4700の共重合体を使用することにより、ガス透過を最小限とする塗布層を形成できる。

【 0 0 2 9 】

低分子量成分のほとんどは、水蒸気抽出、蒸留などの溶出プロセス、好ましくは共沸蒸留などにより除去できる。特に、上記のプロセスによって、分子量500以下の低分子量成分を除去することが好ましい。水蒸気抽出は、公知の方法が採用できる。また、塗布層のpHは約3以上に調節することが好ましい。上記の各プロセスを1つ以上採用することにより、低ガス透過性塗布層を形成することが出来る。

【 0 0 3 0 】

本発明の塗布層は、フィルムを形成することが出来る物質、好ましくは水性ポリマー系フィルム形成材を含有することが好ましい、フィルム形成材はマレイン酸／アクリル酸共重合体によるフィルムの脆弱性を最小とすることが出来る。フィルム形成材としては、好ましくは、ポリビニルアルコールであり、実質的に加水分解され、冷水に不溶であることが好ましい。ポリビニルアルコールの使用量は、塗布液中の固形分（塗布層）に対し、好ましくは約5～約50重量％、より好ましくは約10～約40重量％、特に好ましくは約20～約30重量％である。市販の好ましいポリビニルアルコールとしては、「Cello」(商標、セラニーズ(Celanesse)社製)が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

本発明の塗布液中（塗布層）には、他の成分を含有させてもよく、架橋剤が好ましく含有される。架橋剤としてはジアルデヒド系架橋剤が好ましく、具体的にはグリオキサール架橋剤が挙げられる。市販のグリオキサール架橋剤としては、「Glyoxal 40N」(Hoechst Celanesse社製)が挙げられる。架橋剤の含有量は、塗布層の固形分に対し、好ましくは約3～約6重量％、特に好ましくは約5重量％程度である。架橋剤の含有量が大きいとガスバリア性が悪化し、小さいと架橋が不完全なために耐湿性

10

20

30

40

50

を高めることが出来ない。

【0032】

塗布液中には消泡剤を含有させることが好ましい。消泡剤としては、非シリコン系の炭化水素系アルコールが好ましく、アセチレン系単成分消泡剤がより好ましい。市販の消泡剤としては、「Trans 280」(Transchemco社製)が挙げられる。消泡剤の含有量は少ない方が好ましく、塗布層の固形分に対し、通常50ppm程度である。

【0033】

塗布液中には界面活性剤を含有させることも出来る。さらに、澱粉を含有させてもよい。澱粉としては、冷水に可溶な澱粉が好ましい。また、トリクロサン、メチルパラベン等の抗菌剤を含有させることも出来る(本発明で使用する特に好ましいポリビニルアルコールには微量の細菌が存在するため)。さらに、グリセリン等の可塑剤を含有させてもよい。

【0034】

本発明のガスバリア性塗布フィルムは、厚さを大幅に薄くすることが出来、食品包装用、および、食品と接する又は薬剤のような摂取物接する物の包装用に好適に使用できる。本発明のガスバリア性塗布フィルムは、耐溶剤性および耐水性に優れている。予備試験によれば、121で2時間溶媒による抽出を行ったが、塗布層からの抽出物(溶出物)は確認されなかった。

【0035】

本願発明の塗布層を形成するのに使用する塗布液は、約2～約3重量%のポリビニルアルコール、約7～約8重量%のマレイン酸/アクリル酸共重合体を含有する。塗布液中の水分は約50～約99重量%、好ましくは約80～約95重量%である。

【0036】

ガスバリア性塗布層を形成する塗布液は、水または含水溶媒の分散液または溶液として調製される。さらに、アルコールや適当な有機溶媒を単独で、または水との混合溶媒として使用してもよい。塗布液中の固形分含有量は、50重量%以下、好ましくは0.01～30重量%、より好ましくは5～15重量%である。

【0037】

本発明の塗布フィルムは塗布層を薄くしながらかつ優れた酸素ガスバリア性を達成することが出来る。そのため、塗布量を低減することが出来、製造コストを低減し、透明性に優れ、包装用の塗布フィルム又は他の基材フィルムとして好適に使用できる。塗布層の厚さは、使用目的に応じてより厚くすることも出来るが、好ましくは約0.01～約1μm、より好ましくは約0.04～約0.12μmであり、本願発明で特に効果が顕著であるのは約0.06～約0.08μmである。

【0038】

酸素ガスバリア性塗布フィルムの酸素ガス透過量は、 $\text{cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$ ($1 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm} = \frac{15.5 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm}}{\text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa}}$) で表される。本発明の酸素ガスバリア性塗布フィルムの酸素ガス透過量は、約 $0.3 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$ ($\frac{4.65 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm}}{\text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa}}$) 以下であり、塗布層の厚さにもよるが、好ましくは約 $0.2 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$ ($\frac{3.10 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm}}{\text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa}}$) 以下であり、より好ましくは約 $0.1 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$ ($\frac{1.55 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm}}{\text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa}}$) 以下である。このように酸素ガス透過度が低減されることは、従来の塗布フィルムからは予期できぬ効果である。通常のポリビニルアルコール塗布層では、長時間の熱処理なしで、酸素ガス透過量を $0.24 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$ ($\frac{3.72 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm}}{\text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa}}$) 未満にすることが出来ない。したがって、本発明の塗布フィルムは、従来の塗布フィルムと比較して酸素ガスバリア性に優れ、塗布層の厚さも低減することが出来る。乾燥塗布量が約1～約50ポンド/100000フィート² (約0.005～約0.25g/m²) において、従来の塗布フィルムの酸素ガ

10

20

30

40

50

スバリア性を達成することが出来る。

【0039】

従来のポリビニルアルコール含有塗布フィルムは高湿度における性能が悪い。本発明の塗布層は、上述の様な構成を有するため、高湿度における性能が改良されている。従来のPVOH塗布層は相対湿度の上昇、特に相対湿度約60%を超えると、相対湿度の増加に伴い急激に酸素ガス透過量が増加する。本発明の塗布層は、非常に短い時間の加熱処理で、厚さがより薄いにもかかわらず、高湿度においての酸素ガスバリア性に優れており、90%以上のガスバリア性を保持できる。このような、高湿度における優れた酸素ガスバリア性は、驚くべき特性であり、種々の最終製品への応用が可能である。本発明の塗布フィルムの酸素ガス透過量は、相対湿度を60%から70%に増加させても、 $0.1 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm} (1.55 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm} / \text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa})$ 未満しか上昇しないことが好ましい。さらに、本発明の塗布フィルムの酸素ガス透過量は、相対湿度を60%から80%に増加させても、 $0.1 \text{ cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm} (1.55 \text{ mL} \cdot 0.0254 \text{ mm} / \text{m}^2 / \text{日} / 0.1 \text{ MPa})$ 未満しか上昇しないことが好ましい。

10

【0040】

本発明の塗布層は上述の様に薄いにもかかわらず、優れたガスバリア性を有し、基材ポリエステルフィルムとの適合性が良好で、公知の塗布方法によって形成出来ることは、予期せぬことである。本発明の塗布は驚くべきほど厚さが薄いにもかかわらず、優れた酸素ガスバリア性を有する。図1に、極めて薄い本発明の塗布の厚さと優れた酸素ガスバリア性との関係を示す。塗布液組成は、PMA-co-PAA:7%、PVOH:3%である。

20

【0041】

本発明の塗布は、金属蒸着層をさらに設けることにより、金属蒸着層による美的効果だけではなく、金属蒸着層との相乗効果でガスバリア性が驚くべきほど向上する。金属蒸着は公知の方法によって行うことが出来、通常、フィルムの光学密度が約2.4となる程度に蒸着を行う。金属蒸着としては、真空中でアルミニウム原子の蒸着を行うのが一般的であり、金属蒸着層としてアルミニウム層が形成される。

【0042】

本発明の塗布は金属蒸着層との相乗効果で優れたガスバリア性を示す。この効果は、塗布層を有しない金属蒸着層を有するフィルムや、公知の金属蒸着層用接着層を設けた金属蒸着フィルムのガスバリア性と比較して顕著である。その理由は明確では無いが、金属-酸素結合の形成が可能になり、酸素ガスバリア性が向上すると考えられる。

30

【0043】

本発明の塗布フィルム、好ましくは塗布ポリエステルフィルムは、水蒸気バリア性を付与するために、良好な水蒸気バリア性を有するポリエチレンフィルムに積層することが出来る。金属蒸着層を設けることにより、更に水蒸気バリア性を高めることが出来る。

【0044】

本発明の塗布フィルムは、好ましくは透明であるが、塗布層および/または基材フィルムが透明である必要は無く、不透明な実施態様も考えられる。しかしながら、多くの用途においては、透明塗布層およびフィルムが好ましい。本発明のポリビニルアルコールとマレイン酸/アクリル酸共重合体とから成る塗布層は透明である。ポリエステルフィルムの透明度は、総ヘーズを測定することにより評価でき、透明ガスバリア性フィルムとして適当であるか判断できる。フィルムのヘーズはASTM D1003-61 Procedure Aの「透明プラスチックのヘーズ及び光透過度(Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)」に準じ、「Haze Gard Plus」(BYK Gardner社製)装置を使用して測定できる。

40

【0045】

本発明のガスバリア性塗布には公知の添加剤を含有させることが出来る。塗布層に含有

50

させる添加剤としては、顔料、他の着色剤、安定剤、帯電防止剤、接着促進剤、酸化防止剤、艶消剤、フィラー、可塑剤が例示される。一般に、添加剤の含有量は低い方が好ましい。

【0046】

上述の様に、本発明の塗布は、塗布層の厚さを薄く出来ることにより低コストが達成でき、高いガスバリア性の用途に好適に使用でき、共押出にも好適に使用できる。

【0047】

本発明の塗布を形成するための塗布液は、各成分を単純に混合するだけで調製することが出来る。混合の際に攪拌することにより、均一な分散液または溶液を調製できる。

【0048】

塗布方法：

基材ポリマーフィルムへの塗布方法としては、フィルム製造工程で熱固定前に塗布を行うインラインコーティング法が好ましく使用される。例えば、基材ポリマーフィルムにコロナ処理をした後で且つフィルムの延伸前に塗布を行う方法（英国特許公報第1411564号に記載）、二軸延伸を行う場合の各延伸工程の間に塗布を行う方法（米国特許公報第4571363号公報に記載）、延伸後に塗布を行う方法（米国特許公報第3322553号公報に記載）などが例示される。

【0049】

上記のインラインコーティング法に加え、本発明のいくつかのフィルムにおいては、基材ポリマーフィルムの表面処理を行った後に、フィルム製造工程後で熱固定後に塗布を行うオフラインコーティングを採用することも出来る。また、本発明のいくつかのフィルムにおいては、基材ポリマーフィルムを製造後にオフラインコーティング法で塗布を行ってもよい。さらに、1つ以上の塗布をインラインコーティング法で行い、残りの塗布をオフラインコーティング法で行ってもよい。オフラインコーティング法としては、ロールコーティング、リヴァースロールコーティング、グラヴィアロールコーティング、リヴァースグラヴィアロールコーティング、ブラッシュコーティング、ワイヤーワウンドロッド（メイヤールロッド）コーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、メニスカスコーティング、浸析法などが挙げられる。

【0050】

塗布に先立ち基材ポリマーフィルムの表面改質を行うことは必ずしも必要では無いが、塗布に先立ち基材ポリマーフィルムの表面改質を行うことにより良好な結果が得られる。公知の表面改質法としては、最も一般的で、改質表面の塗布層との接着性を最も高めることが出来るコロナ処理が挙げられる。コロナ処理または他の表面改質処理により、基材ポリマーフィルムの表面の塗布液の濡れ性を十分高めることが出来る。コロナ処理は、通常、約1.0ワット/フィート²/分の強度で行うことにより、所望の十分な表面改質を行うことが出来る。さらに、基材ポリマーフィルムとガスバリア塗布層との間に、接着層または他の中間層を設けてもよい。

【0051】

上述の様に、ポリマーフィルムを介して酸素ガス透過量の制御を行うことが出来る。本発明の塗布フィルムは、基材ポリマーフィルムの片面または両面に上記のガスバリア性塗布層を形成してもよい。両面に塗布層を形成する場合、片面にガスバリア性塗布を行うのと同様、または前に、或いは後に他の面の塗布を行うことが出来る。

【実施例】

【0052】

実験例A群（比較例1～6、実施例1～3）：

基材二軸延伸ポリエステルフィルム上に、インラインコーティング法により、表1に示す組成を有する塗布液を塗布した。得られた塗布フィルムに対し、温度23℃、相対湿度0%において、ASTM D3985に準じて酸素ガス透過度を測定した。これらの比較例および実施例において、塗布層のガスバリア性が示された。しかしながら、これらの比較例および実施例は、相対湿度0%の条件で酸素ガス透過度を測定しているため、相対湿

10

20

30

40

50

度が高い条件で酸素ガス透過度を測定した場合にこれらの酸素ガス透過度が維持されるかを目的としていない(図1を参照)。

【0053】

実施例1～3における塗布フィルムは、比較例1～6における公知の塗布フィルムと同じ様な酸素ガスバリア性を有する。ポリビニルアルコール(PVOH)の含有量が低く、粘度が低いことは好都合であり、その様なポリビニルアルコールの使用量であっても酸素ガスバリア性を示す。

【0054】

【表1】

	塗布液組成 ¹⁾	乾燥塗布量 (ポンド×10 ⁻⁶ /フィート ²)	酸素ガス透過度 (cc・ミル/100 インチ ² /日/atm)	塗布液中の 固形分含有量 (重量%)
比較例1	塗布層無し	0	4.90	0
比較例2	PVOH(4%)	3.8	0.24	4
比較例3	PVOH(3%) + PAA(MW=250000)(1%)	6.2	0.20	4
比較例4	PVOH(3%) + PAA(MW=5000)(1%)	6.8	0.19	4
比較例5	PVOH(1%) + PAA(MW=5000)(3%)	20.6	1.12	4
比較例6	PVOH(4%) + PAA(MW=2000)(4%)	5.1	0.33	8
実施例1	PVOH(3%) + PMA-co-PAA (MW=3000)(1%)	6.7	0.26	4
実施例2	PVOH(1%) + PMA-co-PAA (MW=3000)(3%)	8.8	0.47	4
実施例3	PVOH(3%) + PMA-co-PAA (MW=3000)(7%)	7.7	0.23	10

1) PAA: ポリアクリル酸

PMA-co-PAA: マレイン酸/アクリル酸共重合体

【0055】

実験例B群:

48ゲージの基材ポリエステルフィルムに対し、本発明の塗布を行なった試料と、行わなかった試料をそれぞれ調製した。塗布液組成は、PMA-co-PAA: 7%、PVOH: 3%とした。これらのフィルムに対し、通常の包装用フィルムの光学密度である2.5となる様にアルミニウムの真空蒸着を行った。蒸着後のフィルムに対し、酸素ガス透過度を測定した。結果を以下の表2に示す。

【0056】

【表 2】

フィルム種	酸素ガス透過度の平均値 (cc・ミル/ <u>100</u> インチ ² /日/atm)
未塗布金属蒸着フィルム	0.080
塗布金属蒸着フィルム	0.014

【0057】

未塗布金属蒸着フィルムと、通常の金属蒸着が可能な塗布フィルム（本発明の塗布フィルムで、酸素ガス透過度が未塗布金属蒸着フィルムのそれと同等である）とを比較すると、本発明の塗布フィルムの酸素ガス透過度は、金属蒸着することによって大幅に減少する。

10

【0058】

実験例 C 群：

厚さ 12 μm のポリエステルフィルムに対し、種々の厚さの本発明の塗布層を形成した。塗布液組成は、PMA-co-PAA：7%、PVOH：3%とした。これらのフィルムに対し、通常の包装用フィルムの光学密度である 2.5 となる様にアルミニウムの真空蒸着を行った。蒸着後のフィルムに対し、酸素ガス透過度を測定した。結果を以下の表 3 に示す。なお、厚さ 12 μm のポリエステルフィルム（未塗布、未蒸着）の酸素ガス透過度は 9.60 cc・ミル/100インチ²/日/atm であり、塗布を行わないで蒸着のみ行った厚さ 12 μm のポリエステルフィルム（未塗布、蒸着）の酸素ガス透過度は 0.23 cc・ミル/100インチ²/日/atm であった。また、塗布液組成 = PMA-co-PAA：7%、PVOH：3%、グリオキサール架橋剤：4% である塗布液を乾燥厚みが 0.099 μm となる様に塗布した厚さ 12 μm のポリエステルフィルム（塗布、未蒸着）の酸素ガス透過度は 0.48 cc・ミル/100インチ²/日/atm であり、塗布液においてグリオキサール架橋剤を使用しない場合の酸素ガス透過度は 0.18 cc・ミル/100インチ²/日/atm であった。

20

【0059】

【表 3】

塗布層 (PMA-co-PAA/ PVOH) の厚さ (μm)	金属蒸着後の酸素ガス 透過度 ($\text{cc} \cdot \text{ミル} /$ $100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$)	金属蒸着前の酸素ガス 透過度 ($\text{cc} \cdot \text{ミル} /$ $100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$)
0.0108	0.118	8.38
0.0125	0.134	—
0.0162	0.134	—
0.0204	0.134	6.86
0.0292	0.080	—
0.0294	0.070	4.67
0.0366	0.068	—
0.0385	0.070	—
0.0411	0.060	—
0.0438	0.056	3.49
0.0462	0.050	—
0.0517	0.068	—
0.0586	0.048	—
0.0602	0.046	—
0.0612	0.049	—
0.0926	0.028	—

【0060】

上記の結果から明らかな様に、単独ではガスバリア性の改良が期待できないような極めて薄い（塗布量が小さい）塗布層であっても、金属蒸着層との相乗効果が認められる。また、厚い（塗布量が小さい）塗布層であっても、金属蒸着層との相乗効果が認められる。金属蒸着層を設ける場合、本発明の塗布層の厚さは、好ましくは約0.001～約0.07 μm 、より好ましくは約0.01～約0.05 μm 、特に好ましくは約0.02～約0.04 μm である。また、金属蒸着層は、好ましくは光学密度が約0.1～約20、より好ましくは約0.05～約10、特に好ましくは約1～約5となる様な厚さを有することが好ましい。

【0061】

実験例D群：

厚さ12 μm のポリエステルフィルムに対し、オフラインコーティング法により種々の厚さの本発明の塗布層を形成した。塗布液組成は、PMA-co-PAA：7%、PVOH：3%（架橋剤は使用せず）とした。得られたフィルムに対し、酸素ガス透過度を測定し、塗布層の厚さと酸素ガス透過度の関係を調べた。結果を以下の表4に示す。酸素ガスバリア性は、塗布液中に架橋剤を含有させない方が、架橋剤を含有させた方より若干良好であり、架橋剤を含有させることによる耐湿性の向上は、酸素ガスバリア性に若干悪影響を及ぼした。

【0062】

【表 4】

塗布層の厚さ (μm)	酸素ガス透過度 ($\text{cc} \cdot \text{ミル} / 100 \text{ インチ}^2 / \text{日} / \text{atm}$)
0.024	0.660
0.049	0.200
0.066	0.120
0.110	0.140
0.133	0.120
0.143	0.072
0.185	0.064
0.286	0.048

10

【0063】

本発明は上記の記載および好ましい実施態様により明らかであるが、本発明はその要旨を逸脱することなく、種々の修正と変更を行なうことが可能である。

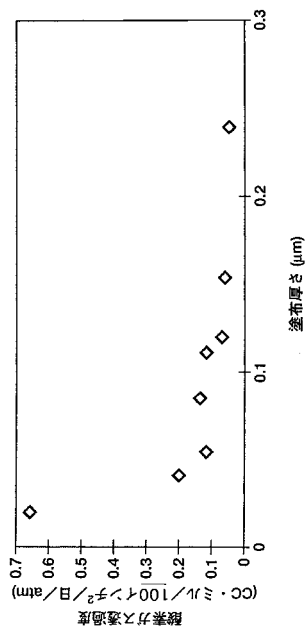
【図面の簡単な説明】

20

【0064】

【図 1】本発明の塗布の厚さと酸素ガス透過度との関係を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 エドウィン・チャールズ・カルバートソン

アメリカ合衆国、サウスカロライナ州 29650、グリア、シュガーミルロード、407

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平06-220221(JP,A)

特開平07-205379(JP,A)

特開平07-102083(JP,A)

特開2002-194265(JP,A)

国際公開第02/048265(WO,A1)

特開平10-237180(JP,A)

特開平07-102110(JP,A)

特開2001-239629(JP,A)

特表2001-510110(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/04-06

C09D

B32B

B05D

C08L