

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6106295号
(P6106295)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

(51) Int.Cl.	F 1		
C08J 7/04	(2006.01)	C08J	7/04 C F D P
B32B 27/30	(2006.01)	C08J	7/04 C F G
B32B 27/34	(2006.01)	B32B	27/30 Z
B65D 65/40	(2006.01)	B32B	27/34
		B65D	65/40 D

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2016-9055 (P2016-9055)
(22) 出願日	平成28年1月20日 (2016.1.20)
(62) 分割の表示	特願2011-144302 (P2011-144302) の分割
原出願日	平成23年6月29日 (2011.6.29)
(65) 公開番号	特開2016-112893 (P2016-112893A)
(43) 公開日	平成28年6月23日 (2016.6.23)
審査請求日	平成28年1月22日 (2016.1.22)

(73) 特許権者	313016820 興人フィルム&ケミカルズ株式会社 東京都港区芝公園二丁目6番15号
(72) 発明者	久保田 修壯 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 フィルム工場内
(72) 発明者	清田 基 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 フィルム工場内
(72) 発明者	浜田 和宏 熊本県八代市興国町1-1 株式会社興人 フィルム工場内

審査官 増田 亮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガスバリア性フィルム及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチックフィルムからなる基材の少なくとも片面に、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対し0.6当量以上塩基を添加したポリカルボン酸を使用し、ポリアミンとポリカルボン酸を重量比でポリアミン／ポリカルボン酸=12.5／87.5～27.5／72.5となるように混合してなる混合物が塗布されたフィルムであって、沸騰水によるボイル処理を30分行った直後の20×90%RHの酸素透過度が20cc/m²・atm・24h以下であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項 2】

前記ポリカルボン酸が、ポリアクリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のガスバリア性フィルム。 10

【請求項 3】

前記ポリアミンがポリアリルアミン、ポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1又は2のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 4】

プラスチックフィルムからなる基材の少なくとも片面に、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対し0.6当量以上塩基を添加したポリカルボン酸を使用し、ポリアミンとポリカルボン酸を重量比でポリアミン／ポリカルボン酸=12.5／87.5～27.5／72.5となるように混合してなる混合物が塗布する工程を有するフィルムであって、沸騰水によるボイル処理を30分行った直後の20×90%RHの酸素透過度が20cc/m² 20

・atm・24h以下であることを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野等に用いられる透明性を有するガスバリア性フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、食品、医薬品、精密電子部品等の包装分野に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては油脂の酸化や蛋白質の変質等を抑制して味や鮮度を保持するために、また医薬品においては有効成分の変質を抑制して効能を維持するために、さらに精密電子部品においては金属部分の腐食を抑制して絶縁不良等を防ぐために、包装材料を透過する酸素による影響を防止する必要があり、気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。10

【0003】

そのために、従来から塩化ビニリデン樹脂をコートしたポリプロピレン（KOP）やポリエチレンテレフタレート（KPET）或いはエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）など一般にガスバリア性が比較的高いと言われる高分子フィルムをガスバリア性フィルムとして用いた包装フィルム、あるいは酸化珪素（SiO_x）などの珪素酸化物薄膜を透明高分子からなる基材上に真空蒸着などの手段によって設けた蒸着フィルムをガスバリア性フィルムとして用いた包装フィルムが一般的に使用されてきた。20

【0004】

ところが、上述のEVOHを用いた包装フィルムは、温度や湿度の影響を受け易く、その変化によっては更にガスバリア性が低下することがあった。

さらにKOPやKPET等の塩化ビニリデン樹脂を用いた包装フィルムは、使用後の廃棄において焼却処理すると塩素ガスを発生するため、これが酸性雨の原因の一つになると言われ、最近では敬遠される傾向があった。

また、珪素酸化物薄膜を透明高分子からなる基材上に真空蒸着などの手段によって設けた蒸着フィルムは、屈曲等によって蒸着膜にクラックが入りやすく、結果としてガスバリア性が低下することがある。30

【0005】

よってこれらの課題の解決を目的として、塗膜上にポリアクリル酸とポリアクリルアミド等の窒素含有官能基を有するポリマーの混合物を塗布後、2価以上の金属イオンのアルカリ性水溶液に浸漬することを特徴とするガスバリアフィルム（特許文献1）。塗膜上での有機高分子の架橋反応を利用するポリアクリル酸と、ポリアミンおよび／またはポリオールから製膜されたガスバリア層を有し、ポリカルボン酸の架橋度が40%以上であるガスバリアフィルム（特許文献2）。これらのガスバリア性フィルムが提案されている。しかし、前者は金属イオン水酸化物による2段目の架橋工程を必要とし、また前者後者ともに沸騰水によるボイル処理を30分行った後も十分にガスバリア性を発揮するガスバリア性フィルムではなかった。レトルト包装に用いられることの多いガスバリアフィルムにおいては、ボイル処理後もガスバリア性が低下しないことが望ましい。40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-171468号公報

【特許文献2】特開2005-225940号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、焼却時に塩素ガスを発生せず、温度湿度の変化や屈曲によるガスバリア性の低50

下がなく、かつボイル処理後も高いガスバリア性を保持するガスバリアフィルムを、複雑な工程を経ることなく取得することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本願発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の組成のガスバリアコート剤を用いることで、目的とするガスバリアフィルムを得た。

すなわち本発明は、

(1) プラスチックフィルムからなる基材の少なくとも片面に、ポリアミンとポリカルボン酸を重量比でポリアミン／ポリカルボン酸 = 12.5 / 87.5 ~ 27.5 / 72.5 となるように混合してなる混合物が塗布されたフィルムであって、沸騰水によるボイル処理を30分行った直後の 20 × 90% RH の酸素透過度が 20 cc/m² · atm · 24 h 以下であることを特徴とするガスバリア性フィルム、
10

(2) 前記ポリカルボン酸が、ポリアクリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)記載のガスバリア性フィルム、

(3) 前記ポリカルボン酸の重量平均分子量が10,000~150,000であることを特徴とする、上記(1)または(2)に記載のガスバリア性フィルム、

(4) 前記ポリアミンがポリアリルアミン、ポリエチレンイミンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか一つに記載のガスバリア性フィルム、
20

(5) 前記プラスチックフィルムからなる基材が延伸ポリアミドフィルムもしくは、延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれか一つに記載のガスバリア性フィルム、

(6) 前記混合物の塗布の後に、140以上、前記プラスチックフィルムの融点以下の温度で熱処理されて得られたものであることを特徴とする、上記(1)~(5)のいずれか一つに記載のガスバリア性フィルム
に係るものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、ボイル処理後もガスバリア性、特に酸素遮断性に優れ、かつ可撓性、透明性、耐湿性、耐薬品性等に優れたガスバリア層を有し、また環境負荷も小さい包装用材料を、複雑な工程を経ることなく提供することができた。本発明の包装用材料は、あらゆる分野の包装用材料として利用可能である。
30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明で使用されるポリアミンは、分子中にアミノ基として第一級、第二級から選ばれる少なくとも1種のアミノ基を2個以上有しており、その具体例としては、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、分岐状ポリエチレンイミン、線状ポリエチレンイミン、ポリリジン、キトサンのように側鎖にアミノ基を有する多糖類、ポリアルギニンのように側鎖にアミノ基を有するポリアミド類などを例示することができる。分子量に関しては、重量平均分子量で5,000~150,000の範囲であることが好ましい。分子量が低すぎる場合は塗膜が脆弱になり、分子量が高すぎる場合はハンドリング性を損ない、場合によってはコート剤中で凝集しバリア性を損なう可能性がある。
40

【0011】

本発明で使用されるポリカルボン酸は、分子中にカルボキシル基を2個以上有しており、これらのカルボキシル基が無水物を形成していても良く、その具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ポリマレイン酸、エチレン-無水マレイン酸共重合体、アルギン酸のように側鎖にカルボキシル基を有する多糖類、カルボキシル基含有のポリアミドもしくはポリエステルなどを例示することができる。ポリカルボン酸が重合体の場合、その分子
50

量は、重量平均分子量で1,000～1,000,000が好ましく、より好ましくは10,000～150,000、さらに好ましくは15,000～110,000の範囲である。分子量が低すぎる場合は塗膜が脆弱になり、分子量が高すぎる場合はハンドリング性を損ない、場合によってはコート剤中で凝集しバリア性を損なう可能性がある。

本発明で使用するポリカルボン酸は、金属水酸化物による部分中和処理を行わなくてよい。

【0012】

本発明でポリアミンとポリカルボン酸の混合物であるガスバリアコート剤を作製する際、混合物のゲル化が起こる可能性があるため、ゲル化の抑制を目的として、ポリカルボン酸に塩基を添加しておくことが望ましい。この時、使用する塩基としては、ガスバリア性を阻害しなければ何れでも良く、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムのような無機物、アンモニア、メチルアミン、ジエタノールアミンのような有機物の中から少なくとも1種を選ぶことができる。乾燥、熱処理で揮発する物が好ましく、具体例としては、アンモニアを例示することができる。使用する塩基の量としてはポリカルボン酸のカルボキシル基に対し0.6当量以上、好ましくは0.7当量以上、より好ましくは0.8当量以上である。添加するアンモニアが少なかった場合、コートの途中で混合物がゲル化し目的とするガスバリア性フィルムを造ることが困難となる。

【0013】

本発明におけるガスバリアコート剤は、ポリアミンとポリカルボン酸をそれぞれ重量比でポリアミン／ポリカルボン酸 = 12.5 / 87.5 ~ 27.5 / 72.5となるように混合する。アミノ基の量がこれより少ないとカルボキシル基の架橋が不十分となり、逆に、アミノ基の量がこれより多いとアミノ基の架橋が不十分となり、沸騰水でボイル処理を30分行った直後の20 × 90%RHの酸素透過度が20cc/m²・atm・24h以下とならない。

【0014】

本発明のガスバリアフィルムのガスバリア層には、前述したポリアミン、ポリカルボン酸以外に、そのガスバリア性を損なわない範囲で、他の成分を含有させててもよい。

【0015】

本発明において基材として用いられるプラスチックフィルムとは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、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系樹脂；ポリオキシメチレンなどのポリエーテル系樹脂；ポリアミド-6、ポリアミド-6,6、ポリメタキシレンアジパミドなどのポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルなどのビニル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルスルファン；ポリスルファン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルケトンケトンなどの熱可塑性樹脂を主成分とする。これらの熱可塑性樹脂は単独重合体であっても共重合体であってもよい。なお、本発明に用いられるプラスチックフィルムは、上記熱可塑性樹脂に限定されることなく、セロファンに代表される非熱可塑性フィルムも用いることが出来る。本発明の基材とはこれらの樹脂をフィルム状に成型したものが用いられる。未延伸フィルムや一軸または二軸に延伸したものいずれも使用できるが、バリア層をコートするときのコートしやすさ、バリア材の強度の観点から延伸ポリアミドフィルム、もしくは延伸ポリエステルフィルムが最も好ましい。

【0016】

このようにして調製したガスバリアコート剤を用いて、プラスチックフィルムからなる基材に塗布するには、通常のコーティング法を用いることができる。例えば、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、メイヤーバーコーティング法、ナイフコート法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法、スクリーン印刷、グラビアコート、などの各種印刷法などが挙げられ

10

20

30

40

50

る。これらを組み合わせてもよい。乾燥後のバリアコート層厚みは、0.01～3.0 μm、好ましくは0.05～1.5 μmがよい。乾燥後の厚さが0.01 μm未満であると、充分なガスバリア性が発現しない。一方、乾燥後のコート層厚さが3.0 μmを超えると、クラックの発生や不十分な密着強度によって、ガスバリア性が低下するし、コストアップともなるので好ましくない。

【0017】

本発明において、プラスチックフィルムからなる基材とガスバリアコート剤塗布層との間に接着層を設けても良い。この接着層を形成する接着剤の具体例としてはカルボキシル基、酸無水物基、オキサゾリン基、チオイソシアネート基、エポキシ基を含む化合物を含有したものであり、上記記載のコーティング方法によりコート、乾燥を行い得ることができる。また接着層中に無機フィラーを添加しても良く、添加する無機フィラーとしては、接着層中に均一に微分散し透明性を得る事が出来れば特に限定はされず、具体的にはシリカ、タルク、アルミナ、ウンモ、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機フィラーは、表面未処理のもの、表面処理したものともに使用できる。10

【0018】

このようにして調製した接着層を形成する接着剤を、プラスチックフィルムからなる基材に塗布するには、通常のコーティング法を用いることができる。例えば、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、メイヤーバーコーティング法、ナイフコート法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法、スクリーン印刷、グラビアコート、などの各種印刷法などが挙げられる。20
これらを組み合わせてもよい。乾燥後の接着層の厚みは、0.02～0.40 μm、好ましくは0.06～0.20 μmがよい。乾燥後の厚さが0.02 μm未満であると、充分な接着力が発現しない。一方、乾燥後のコート層厚さが0.40 μmを超えると、コストアップともなるので好ましくない。

【0019】

ポリアミンとポリカルボン酸の混合物を塗布後は、バリアコート層の乾燥および熱処理を行い、高湿度下においても高いガスバリア性を有するバリアコート層を形成させる。乾燥後、140以上260以下で1秒以上、好ましくは180以上215以下で45秒以上の熱処理を行う。140よりも低いと十分な熱処理効果が得られず、沸騰水によるボイル処理を30分行った直後の20 × 90% RHの酸素透過度が20 cc/m²·atm·24h以下であるガスバリア性フィルムを得ることが困難となる。また、基材フィルムの融点付近であれば基材の強度が著しく低下するため好ましくない。30

【0020】

以上の工程により得られたガスバリア性フィルムは、沸騰水(98～100)で30分以上ボイル後でも良好なガスバリア性を有している。

本発明のフィルムは、沸騰水で30分間ボイル処理を行い、水滴を拭き取った直後の20×90% RHでの酸素透過度が、20 cc/m²·atm·24h以下となる。酸素透過度が、20 cc/m²·atm·24h以下であれば、包装材料を透過する酸素による被包装物に対する酸化劣化等の影響を防止することができる。40

【実施例】

【0021】

実施例および比較例を用いて、本発明の有用性について具体的に説明する。なお、各物性の測定に用いた装置および条件は以下の通りである。

【0022】

<酸素透過度測定>

イリノイ社製酸素透過度測定装置model 18000を用いた。測定に際しては、以下の方法で行った。

- (1) 前処理を行わずに20-90% RHでの酸素透過度の測定
 - (2) 前処理として沸騰水(98～100)で30分間ボイル処理を行い、水滴を拭き取った後、直ちに20-90% RHでの酸素透過度の測定
- 50

【0023】

<コート剤調製に使用したポリマー>

(1) ポリアミン

・ポリアリルアミン：日東紡績株式会社製ポリアリルアミン 10 wt % 水溶液「PAA-10C」。

・ポリエチレンイミン：純正化学株式会社製「ポリエチレンイミン 10000」1.25 重量部に純水 11.25 重量部を加え、10 wt % に希釈した水溶液。表 1 では「PEI」と表記。

(2) ポリカルボン酸

・ポリアクリル酸：重量平均分子量 20,000 ~ 30,000。東亜合成株式会社製ポリアクリル酸 40 wt % 水溶液「ジュリマー AC - 10L」10.0 重量部に 25 wt % アンモニア水 10.0 重量部を加えて 20 wt % に希釈した、カルボキシル基に対するアンモニアの添加量が 2.6 当量である水溶液。もしくは、東亜合成株式会社製ポリアクリル酸 40 wt % 水溶液「ジュリマー AC - 10L」10.0 重量部に 25 wt % アンモニア水 3.03 重量部、純水 7.00 重量部を加えて 20 wt % に希釈した、カルボキシル基に対するアンモニアの添加量が 0.8 当量である水溶液。表 1 では「AC - 10L」と表記。

・ポリアクリル酸アンモニウム：重量平均分子量 100,000。東亜合成株式会社製ポリアクリル酸アンモニウム 30 wt % 水溶液「アロン A - 30」10.0 重量部に純水 10.0 重量部を加えて 15 wt % に希釈した水溶液。表 1 では「A - 30」と表記。

・1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸：新日本理化株式会社製 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、10.0 重量部に 25 wt % アンモニア水 11.64 重量部、純水 45.0 重量部を加え、15 wt % に希釈した水溶液。表 1 では「BTCA」と表記。

【0024】

<実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 4 >

表 1 に示す、ポリアミンとアンモニア添加量のポリカルボン酸とを、表 1 に示す重量比で混合して、表 1 に示す濃度のガスバリアコート剤を得た。この時、ガスバリアコート剤中にゲル状物や塊状物が見られた場合は、50 の水浴で加温しながらゲル状物や塊状物が無くなるまで攪拌を行った。得られたガスバリアコート剤を「ボニール - HR」（株式会社興人製 耐熱性二軸延伸ナイロンフィルム。厚み 15 μm）上にメーヤーバーを用い塗布後、100 で 15 秒乾燥した。乾燥後、熱処理中にフィルムが収縮しないように木枠に固定し、215 で 60 秒間熱処理を行った。こうして得られたガスバリア性フィルムに關し、塗膜厚みの測定、酸素透過度の測定を行った。その結果を表 1 に示す。

【0025】

10

20

30

【表1】

	ポリアミン	ポリカルボン酸	ポリカルボン酸の カルボキシル基に 対するアミノ基ア の添加量[当量]	コート剤の濃度 [wt%]	ポリアミン/ポリカルボ ン酸の重量比	アミノ基/カルボキシル 基のモル比 ^{※3}	塗膜の厚み [μm]	酸素透过度 ^{※1} [cc/m ² ·atm·24h]	酸素透过度 ^{※2} [cc/m ² ·atm·24h]
実施例1	PAA-10C	AC-10L	2.6	17.8	12.5/87.5		18.0/100	1.4	51
実施例2	PEI	A-30	1.0	14.1	12.5/87.5		15.7/100	1.1	1.8
実施例3	PAA-10C	AC-10L	2.6	17.4	15/85		22.3/100	1.3	3.6
実施例4	PEI	AC-10L	2.6	17.4	15/85		16.0/100	1.3	4.9
実施例5	PAA-10C	AC-10L	2.6	17.0	17.5/82.5		26.8/100	1.3	4.8
実施例6	PEI	AC-10L	0.8	17.0	17.5/82.5		19.3/100	1.3	2.1
実施例7	PEI	AC-10L	2.6	16.7	20/80		22.7/100	1.3	1.3
実施例8	PEI	A-30/BTCA	1.0	13.6	20/50/30 ^{※4}		23.2/100	1.0	2.9
実施例9	PEI	AC-10L	2.6	16.3	22.5/77.5		26.4/100	1.3	0.9
実施例10	PEI	AC-10L	2.6	16.0	25/75		30.3/100	1.2	2.0
実施例11	PEI	AC-10L	2.6	15.7	27.5/72.5		34.4/100	1.2	4.6
比較例1	PEI	AC-10L	2.6	18.2	10/90		10.1/100	1.4	9.6
比較例2	PEI	AC-10L	2.6	19.0	5/95		4.8/100	1.5	4.8
比較例3	PAA-10C	AC-10L	2.6	18.2	10/90		14/100	1.4	28.6
比較例4	PEI	AC-10L	2.6	13.3	30/70		38.9/100	1.0	75.6

※1 前処理を行わず、20°C~90%RHで酸素透過度を測定した結果

※2 前処理として沸騰水で30分間ガーリル処理を行い水滴を拭き取った後、直ちに20°C~90%RHで酸素透過度を測定した結果

※3 PEI(ポリエチレニミン)のアミノ基のモル数は、1級、2級アミンのモル数の比率から算出。

※4 PEI/A-30/BTCAの重量比が20/50/30となるように場合

【0026】

実施例、比較例の結果より、バリアコート剤であるポリアミンとポリカルボン酸の混合物において、ポリアミンとポリカルボン酸の重量比がポリアミン / ポリカルボン酸 = 1.2 . 5 / 8 . 7 . 5 ~ 2 . 7 . 5 / 7 . 2 . 5 となるような範囲であれば、沸騰水によるボイル処理を30分行った直後の 20 × 90 % R H の酸素透過度が 20 c c / m² · a t m · 2 4 h 以下である良好なガスバリア性フィルムが得られることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本願発明のガスバリアフィルムは、沸騰水中でボイルした後でも十分なガスバリア性を保持し、被包装物の参加劣化を防止できるため、一般的なガスバリアフィルムの用途のほか、レトルト包装などにも好適に用いることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-282717(JP,A)
特開平9-316028(JP,A)
特開2005-225940(JP,A)
特開2010-125748(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
C08J 7/04
B05D 1/00-7/26
C09D 133/02
C09D 177/06