

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5259191号  
(P5259191)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B32B</b>	<b>27/36</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	27/36
<b>B32B</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	9/00
<b>B32B</b>	<b>27/40</b>	<b>(2006.01)</b>	B 32 B	27/40
<b>B65D</b>	<b>65/40</b>	<b>(2006.01)</b>	B 65 D	65/40
<b>C08J</b>	<b>7/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 08 J	7/04

A
D
C F D P

請求項の数 7 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-545766 (P2007-545766)
(86) (22) 出願日	平成19年8月31日 (2007.8.31)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/066968
(87) 国際公開番号	W02008/035557
(87) 国際公開日	平成20年3月27日 (2008.3.27)
審査請求日	平成22年8月23日 (2010.8.23)
審判番号	不服2012-17330 (P2012-17330/J1)
審判請求日	平成24年9月6日 (2012.9.6)
(31) 優先権主張番号	特願2006-257775 (P2006-257775)
(32) 優先日	平成18年9月22日 (2006.9.22)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(72) 発明者	荒井 崇 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72) 発明者	立石 康 静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社 三島工場内
(72) 発明者	角 沙織 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72) 発明者	廣田 草人 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガスバリア性フィルム

## (57) 【特許請求の範囲】

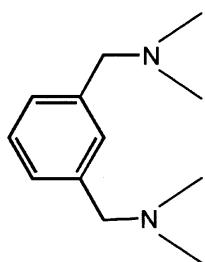
## 【請求項 1】

ポリエステル系樹脂フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン系樹脂層および無機物層がポリエステル系樹脂フィルムからこの順に配されたガスバリア性フィルムであって、前記ポリウレタン系樹脂層を構成するポリウレタン系樹脂が下記(1)式および/または下記(2)式で示される骨格を含有する樹脂であり、かつ前記ポリウレタン系樹脂層が塗布によって形成され、前記ポリウレタン系樹脂層と無機物層との間に金属アンカー蒸着層が配され、全光線透過率が89.8%以上、ヘイズが2.2%以下、酸素透過率0.17cc/(m<sup>2</sup> · day · atm)以下、水蒸気透過率0.33g/(m<sup>2</sup> · day)以下であるガスバリア性フィルム。

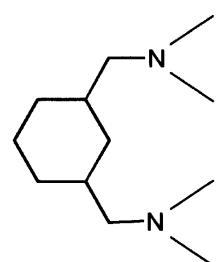
【化 1】

(化1)

10



(1)



(2)

20

【請求項 2】

前記ポリエステル系樹脂フィルムを構成するポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、またはポリ乳酸のいずれかである請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

### 【請求項 3】

前記ポリウレタン系樹脂層の塗布量が 0.01 ~ 2.0 g / m<sup>2</sup> の範囲である請求項 1 に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 4】

前記金属アンカー蒸着層の蒸着量が 5 ~ 1 0 0 0 n g / c m<sup>2</sup> の範囲である請求項 1 に記載のガスバリア性フィルム。

30

【請求項 5】

前記金属アンカー蒸着層を構成する金属が銅である請求項 1 に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 6】

前記無機物層を構成する無機物が無機酸化物である請求項 1 に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 7】

前記無機物層を構成する無機酸化物が酸化アルミニウム、酸化珪素および酸化窒化珪素からなる群から選択された少なくとも1種の無機酸化物である請求項6に記載のガスバリア性フィルム。

40

### 【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[ 0 0 0 1 ]

本発明は、酸素遮断性および水蒸気遮断性に優れたガスバリア性フィルムに関するものであり、特に食品、医薬品および電子部品等の包装材料や工業材料に好適に用いられるガスバリア性フィルムに関するものである。

【背景技术】

【 0 0 0 2 】

ガスバリア性フィルムおよびそれを用いた包装材料は、既によく知られている。例えばガスバリア性を有する材料として、アルミニウム箔が知られている。このアルミニウム

50

箔は、単独ではピンホールが空きやすく、特殊な用途を除いては使用できないため、殆どラミネートフィルムの中間層として使用されている。しかしながら、近年、環境問題等もあり包装材料には薄膜化やラミネートの簡素化による減量化が強く要求されているため、包装材料にアルミ箔を使用しない傾向にある。また、アルミ箔を使用したラミネートフィルムは不透明であるため包装材料として用いた場合は内容物が見えず、確実にヒートシールされたか否かを判断することも難しい。

#### 【0003】

また、ポリエステル系樹脂フィルムやポリアミド系樹脂フィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは、強度、透明性および成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂フィルムは、酸素や水蒸気等のガス透過性が大きいため、一般食品、レトルト処理食品および医薬品等の製品の包装に使用した場合、長期間の保存により製品に変質・劣化を生じさせることがある。10

#### 【0004】

そこで従来、ガスバリア性が要求される包装材料等には、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリアミド系樹脂フィルム、およびポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂フィルムに、ポリ塩化ビニリデン(以下、PVC)のエマルジョン等をコーティングした熱可塑性樹脂フィルムが多く用いられてきた。コーティングによりPVC層が形成された熱可塑性樹脂フィルムは、低湿度下だけでなく高湿度下においても高い酸素バリア性を示す上、水蒸気に対するバリア性も高い。しかしながら、このPVCがコーティングされた熱可塑性樹脂フィルムは、廃棄物処理の際の焼却時に、PVC中の塩素に起因する塩素ガスの発生並びにダイオキシン発生の恐れを有している。そのため環境並びに人体に多大な悪影響を与える恐れを有することから、他の材料への移行が強く望まれている。20

#### 【0005】

塩素を有しないガスバリア性の材料として、ポリビニルアルコール(以下、PVA)フィルム、およびPVAやエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EVOH)を熱可塑性樹脂フィルムにコーティングしたコートフィルムが最も良く知られている。PVAやEVOHは、酸素ガスバリア性が乾燥環境下では大変優れている。しかし、そのバリア性能は、湿度依存性が非常に大きく高湿度条件下ではバリア性が大きく損なわれること、水蒸気バリア性がないこと、および熱水中で容易に溶解してしまうこと等の問題点を有している。30

#### 【0006】

このような問題に対して、PVAやEVOHの高湿度下でのガスバリア性の低下を改善したポリマーとして、PVAとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の部分中和物を含む樹脂組成物が提案されている(特許文献1)。また、PVA、ポリイタコン酸を主成分とするビニルポリマーおよび金属化合物を含む組成物も提案されている(特許文献2)。

また、ポリエステル系樹脂フィルム等の熱可塑性樹脂フィルムの一方の面に、真空蒸着法等の物理気相成長法を用いて、例えば、アルミニウム等の金属蒸着膜や酸化アルミニウム、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を設けた蒸着フィルムなども提案されている(特許文献3~5)。しかし、そのガスバリア性は、基材である熱可塑性樹脂フィルムの表面粗さや熱収縮性等に大きく依存し、不安定であり、また不十分なものであった。40

#### 【0007】

上記のような欠点を補うための技術として、熱可塑性樹脂フィルム上にポリウレタン系重合体の層を設け、その上に金属または金属酸化物の被覆層を形成したガスバリア性フィルムが提案されている(特許文献6)。

【特許文献1】特開平10-237180号公報(段落番号[0060]~[0065])

【特許文献2】特開2004-35833号公報(段落番号[0061]~[0066])

【特許文献3】特開平8-269689号公報(段落番号[0004]~[0005])

【特許文献4】特開2000-185374号公報(段落番号[0016]~[0018])

【特許文献5】特開平11-322982号公報(段落番号[0007]~[0033])50

【特許文献 6】特開 2001 - 10003 号公報(段落番号 [0035] ~ [0041])

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、前記の特許文献 1 と特許文献 2 の提案は、いずれもエステル結合により架橋させることにより高湿度下でのバリア性向上を図ったものである。これらの方法ではエステル化を十分に進行させてフィルムのガスバリア性を高めるためには、高温に加熱して反応させることが必要であり、生産性に問題がある。

【0009】

また、前記の特許文献 3 ~ 6 の提案では、非常に高いガスバリア性が要求される包装用途あるいは工業材料用途に使用するためには、いずれもガスバリア性はなお不十分である。  
10

【0010】

そこで本発明の目的は、このような従来技術の背景に鑑み、ハロゲンによる環境汚染の懼れもなく、かつ、酸素および水蒸気などのガスバリア性に優れ、生産性に優れたガスバリア性フィルムを提供することにある。

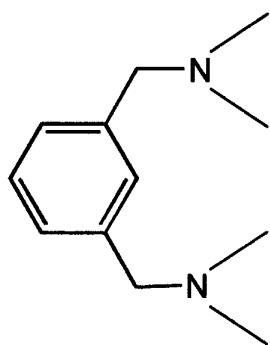
【課題を解決するための手段】

【0011】

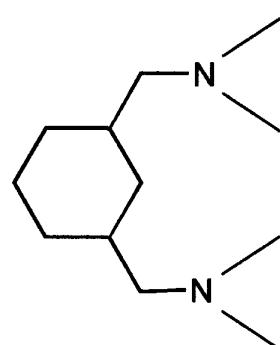
本発明は、かかる課題を解決するために、次のような構成を採用するものである。  
20  
(i) 本発明のガスバリア性フィルムは、ポリエステル系樹脂フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン系樹脂層および無機物層がポリエステル系樹脂フィルム側からこの順に配されたガスバリア性フィルムであって、前記ポリウレタン系樹脂層を構成するポリウレタン系樹脂が下記 (1) 式および / または下記 (2) 式で示される骨格を含有する樹脂であり、かつ前記ポリウレタン系樹脂層が塗布によって形成され、前記ポリウレタン系樹脂層と無機物層との間に金属アンカー蒸着層が配され、全光線透過率が 89.8 % 以上、ヘイズが 2.2 % 以下、酸素透過率 0.17 cc / (m<sup>2</sup> · day · atm) 以下、水蒸気透過率 0.33 g / (m<sup>2</sup> · day) 以下であるものである。

【0012】

【化 1】



(1)



(2)

【0013】

(ii) 本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様によれば、前記 (i) のガスバリア性フィルムにおいて、前記ポリエステル系樹脂フィルムを構成するポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、またはポリ乳酸のいずれかである。  
40  
50

(iii) 本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様によれば、前記(i)～(ii)のいずれかのガスバリア性フィルムにおいて、前記ポリウレタン系樹脂層の塗布量が $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

(iv) 本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様によれば、前記(i)～(iii)のいずれかのガスバリア性フィルムにおいて、前記金属アンカー蒸着層の蒸着量が $5 \sim 100 \text{ ng/cm}^2$  の範囲である。

(v) 本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様によれば、前記(i)～(iv)のいずれかのガスバリア性フィルムにおいて、前記金属アンカー蒸着層を構成する金属が銅である。

(vi) 本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様によれば、前記(i)～(v)のいずれかのガスバリア性フィルムにおいて、前記無機物層を構成する無機物が無機酸化物である。10

(vii) 本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様によれば、前記(vi)のガスバリア性フィルムにおいて、無機物層を構成する無機酸化物が酸化アルミニウム、酸化珪素および酸化窒化珪素からなる群から選択された少なくとも1種の無機酸化物である。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、塩素等のハロゲンを含まないというだけでなく、従来より提案されている金属蒸着フィルムあるいは金属酸化物蒸着フィルムよりも優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を有するガスバリア性フィルムが得られる。また、ガスバリア層形成時に高温での熱処理を必要とせず、生産性にも優れたガスバリア性フィルムが得られる。20

#### 【0015】

さらに、本発明の好ましい態様によれば、透明であるため内容物を視認することができ、電子レンジを利用した調理にも対応することができるガスバリア性フィルムが得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

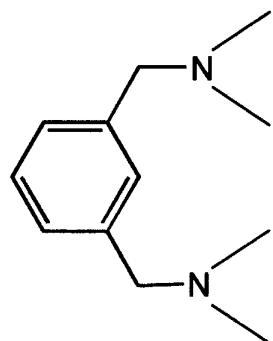
本発明者らは、前記課題、すなわちハロゲンによる環境汚染の恐れもなく、かつ、酸素および水蒸気などのガスバリア性に優れた、さらには生産適性に優れたガスバリア性フィルムについて鋭意検討した。その結果、本発明者らは、基材である熱可塑性樹脂フィルムと特定ポリマーから形成される樹脂層と無機物層を組み合わせることにより、ノンハロゲンで、しかも、高いガスバリア性を示し、かつ、フィルム生産適性にも優れたガスバリア性フィルムが得られることを見出した。30

#### 【0017】

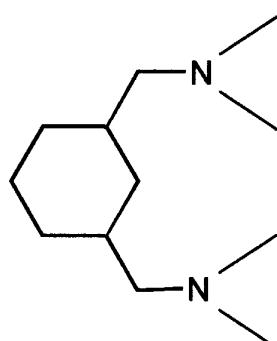
本発明のガスバリア性フィルムは、ポリエステル系樹脂フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン系樹脂層および無機物層がポリエステル系樹脂フィルム側からこの順に形成されたものであって、前記ポリウレタン系樹脂層を構成するポリウレタン系樹脂が下記(1)式および/または下記(2)式で示される骨格を含有する樹脂であり、かつ前記ポリウレタン系樹脂層が塗布によって形成され、前記ポリウレタン系樹脂層と無機物層との間に金属アンカー蒸着層が配されたものとすることにより、従来よりも高いガスバリア性が得られるものである。40

#### 【0018】

## 【化2】



(1)



(2)

10

## 【0019】

一般に無機物層は、ガスバリア性を有するが、ピンホールやクラック等の欠陥を有するため、そのガスバリア性能は不十分であることが多い。また、基材であるポリエステル系樹脂フィルムの表面粗さ、熱収縮性および表面弹性等は、前記の欠陥部位の数と相関する。すなわち、基材であるポリエステル系樹脂フィルムの表面粗さ、熱収縮性および表面弹性等はガスバリア性を決定する因子として重要な要素であると考えられる。本発明においては、ポリエステル系樹脂フィルム上に、上記の特定の分子構造を含有するポリウレタン系樹脂層を形成することにより、基材であるポリエステル系樹脂フィルムの被蒸着面が平滑化され、熱寸法安定性が増す作用によりガスバリア性が格段に向上する。

以下、本発明のガスバリア性フィルムについて詳細に説明する。

20

## 【0020】

本発明において基材として用いられるポリエステル系樹脂フィルムを構成するポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリ乳酸などのポリエステル系フィルムが挙げられる。

30

## 【0021】

本発明で用いられるポリエステル系樹脂フィルムを構成するポリエステル系樹脂は、その構成単位の80モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエチレンテレフタレートや、その構成単位の80モル%以上がエチレンナフタレートであるポリエチレンナフタレートや、その構成単位の80モル%以上がポリ乳酸であるポリ乳酸フィルム等で代表されるが、特に限定されない。また、ポリエステル系樹脂は共重合体であっても良く、共重合成分としては、例えば、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオール成分、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびそのエステル形成性誘導体のジカルボン酸成分などを使用することができる。

40

## 【0022】

また、ポリエステル系樹脂フィルムには、必要に応じて、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、充填剤等の添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲内で添加することができる。

## 【0023】

蒸着等により無機物層が設けられたフィルムのガスバリア性は、基材であるポリエステル系樹脂フィルムの熱寸法安定性に影響されるため、ポリエステル系樹脂フィルムは二軸方向に延伸されたフィルムであることが好ましい。また、ポリエステル系樹脂フィルムには、必要に応じて、例えば、コロナ放電やプラズマ放電等の放電処理、あるいは酸処理等

50

の表面処理を行ってもよい。

**【0024】**

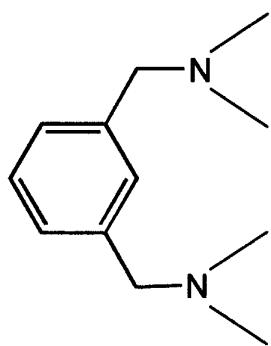
ポリエステル系樹脂フィルムの厚さは、無機物層を形成する時の安定性やコスト等の理由から、好ましくは1~100μmの範囲であり、より好ましくは5~50μmの範囲であり、特に好ましくは10~30μm程度が実用的である。

本発明において用いられるポリウレタン系樹脂は、下記(1)式および/または下記(2)式に示される骨格を構造中に含有するものであり、脂環族化合物および芳香族化合物のいずれであっても良い。

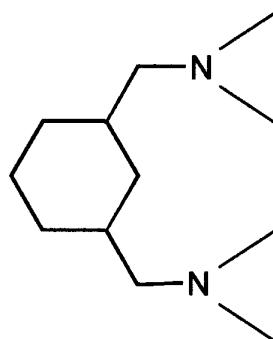
**【0025】**

【化3】

10



(1)



(2)

20

**【0026】**

上記(1)式に示される骨格を構造中に含むポリウレタン系樹脂は、芳香環同士の間に電子相互作用を生じ得る。また、電気陰性度の高い窒素原子を含むことからポリマー鎖間に水素結合をも形成し得る。一方、上記(2)式に示される骨格を構造中に含むポリウレタン系樹脂も、電気陰性度の高い窒素原子を含むことからポリマー鎖間に水素結合を形成し得る。さらに上記(1)式および上記(2)式に示される骨格は、比較的分子鎖が固い構造であり、該構造を含むポリウレタン系樹脂は、そのガラス転移温度が高く、熱寸法安定性に優れていれる。

30

**【0027】**

上記(1)式および上記(2)式に示される骨格を構造中に含有するポリウレタン系樹脂には、前記のような特徴が見られ、これらは次のような観点から本発明において好ましい特徴である。

**【0028】**

ポリエステル系樹脂フィルム上に、ポリウレタン系樹脂層、金属アンカー蒸着層および無機物層をこの順に形成したフィルムのガスバリア性を決定する因子としては、無機物層が形成される面、すなわちポリウレタン系樹脂層の表面粗さ、熱寸法安定性および結晶化度等が挙げられる。これらの因子は、ポリウレタン系樹脂層を形成するポリマー構造に起因することが多い。例えば、熱寸法安定性や結晶化度は、ポリマーの凝集力および骨格構造に起因する。すなわち、構造中に水素結合、電子相互作用あるいは静電的相互作用等の分子間相互作用可能な官能基、芳香環あるいは原子を含むポリマー鎖同士は、相互作用力を駆動力として強く凝集しようとする。その結果、凝集エネルギー密度と配向性は高まり、熱寸法安定性や結晶化度は向上する。

40

**【0029】**

このような理由からポリウレタン系樹脂としては、上記(1)式および/または上記(

50

2) 式に示される骨格をその構造中に含有する脂環族化合物および香族化合物が好ましい。

**【0030】**

ポリウレタン系樹脂は、一般的には、ジイソシアネート成分とジオール成分とのウレタン化反応から得られ、上記(1)式および上記(2)式に示される骨格構造は、ジイソシアネート成分あるいはジオール成分の少なくともいずれか一方に含まれていれば良く、その両方に含まれていても良い。さらに、アミン成分により鎖伸長反応あるいは架橋反応を行い得られたものを使用することができる。

**【0031】**

ジイソシアネート成分には、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートおよび脂肪族ジイソシアネート等が含まれる。

10

**【0032】**

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、4,4''-、2,4-又は2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、および4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等が例示される。

**【0033】**

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネート(XDI)や、1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XDI)等が例示される。

20

**【0034】**

脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート; IPDI)、4,4''-、2,4-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、および1,3-または1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(水添XDI)等が例示される。

**【0035】**

30

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-、2,3-または1,3-ブチレンジイソシアネート、および2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示される。

**【0036】**

これらのジイソシアネート成分のうち、前述の理由から、上記(1)式および上記(2)式に示される骨格構造を含有する芳香族ジイソシアネートとしては、XDIおよびTM XDI等が好ましく、脂環族ジイソシアネートとしては、水添XDIが好ましい。

**【0037】**

40

これらのジイソシアネート成分は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用することができる。さらに、必要に応じて、3官能以上のポリイソシアネートを併用することもできる。

**【0038】**

ジオール成分には、低分子量のジオールからオリゴマーまで幅広いジオールが含まれる。ジオール成分としては、例えば、C2-12アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、1,3-または1,2-プロピレングリコール、1,4-、1,3-または1,2-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-

50

または 1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオールおよび 1, 12 - ドデカンジオール等)、ポリオキシ C 2 - 4 アルキレンゲリコールなどのポリエーテルジオール(例えば、ジエチレンゲリコール、トリエチレンゲリコール、テトラエチレンゲリコール、ペンタエチレンゲリコール、ヘキサエチレンゲリコール、ヘプタエチレンゲリコール、ジプロピレンゲリコール、トリプロピレンゲリコール、テトラプロピレンゲリコール、ペンタプロピレンゲリコール、ヘキサプロピレンゲリコール、ヘプタプロピレンゲリコール、ジブチレンゲリコール、トリブチレンゲリコールおよびテトラブチレンゲリコール等)、芳香族ジオール(例えば、ビスフェノール A、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンおよび 1, 3 - または 1, 4 - キシリレンジオールもしくはそれらの混合物等)、脂環族ジオール(例えば、水添ビスフェノール A、水添キシリレンジオール、シクロヘキサンジオールおよびシクロヘキサンジメタノール等)等が例示される。

#### 【0039】

これらのジオール成分のうち、上記(1)式および上記(2)式に示される骨格構造を含有するジオール成分としては、芳香族ジオールとしては 1, 3 - または 1, 4 - キシリレンジオールが、また脂環族ジオールとしては水添キシリレンジオールが例示される。

#### 【0040】

これらのジオール成分は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用することができる。さらに、必要に応じて、3 官能以上のポリオールを併用することもできる。

#### 【0041】

また必要に応じて、鎖伸長剤や架橋剤としてジアミン成分を使用することができる。ジアミンとしては、例えば、ヒドラジン、脂肪族ジアミン(例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンおよびオクタメチレンジアミン等)、芳香族アミン(例えば、m - または p - フェニレンジアミン、1, 3 - または 1, 4 - キシリレンジアミンもしくはその混合物等)、脂環族ジアミン[例えば、水添キシリレンジアミン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミンおよびビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)メタン等]が挙げられ、その他、2 - ヒドラジノエタノール、2 - [(2 - アミノエチル)アミノ]エタノール等の水酸基を持つジアミン等も挙げられる。

#### 【0042】

これらのジアミン成分のうち、配向性、熱寸法安定性および結晶化度の観点から、通常、炭素数 8 以下の低分子量ジアミン成分、好ましくは炭素数 6 以下のジアミン、特に、ヒドラジン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2 - ヒドラジノエタノール、および 2 - [(2 - アミノエチル)アミノ]エタノール等が使用される。これらのジアミン成分は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて使用できる。さらに、必要に応じて、3 官能以上のポリアミン成分を併用することもできる。

#### 【0043】

前記の原料を用いて合成されるポリウレタン系樹脂の数平均分子量は、好ましくは 800 ~ 1,000,000、より好ましくは 800 ~ 200,000、さらに好ましくは 800 ~ 100,000 程度の範囲から選択することができる。分子量を 800 以上にすることにより、ポリウレタン系樹脂により形成される塗膜は十分な強度を発現する。また、ポリエステル系樹脂フィルムにコーティングする場合、ポリウレタン系樹脂自身が凝集力を有しているため成膜が容易になる。一方、分子量を 1,000,000 以下にすることにより、溶剤中でもポリウレタン系樹脂の樹脂粘度が低く抑えられ、ポリエステル系樹脂フィルムへのコーティングなどの際の作業性が良好なものとなる。

#### 【0044】

ポリウレタン系樹脂層は、ポリエステル系樹脂フィルム上にポリウレタン系樹脂をコ-

10

20

30

40

50

ティングにより形成することができる。本発明のポリウレタン系樹脂層を形成するためのコーティング液のための溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノールおよび水等を例示することができる。該コーティング液の性状としてはエマルジョン型および溶解型のいずれでも良い。

#### 【0045】

本発明で用いられるコーティング液には、その特性を損なわない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化剤、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤および滑剤などを添加してもよい。

10

#### 【0046】

熱安定剤、酸化防止剤および劣化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、硫黄化合物、銅化合物およびアルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0047】

また、強化剤としては、例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミニン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウィスカー、セラミックウイスカー、チタン酸カリウムウィスカー、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維および炭素繊維などが挙げられる。

20

#### 【0048】

本発明で用いられるコーティング液には、無機層状化合物を混合してもよい。無機層状化合物の好ましい例としては、モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、バーミキュライト、フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マーガライト、クリントナイトおよびアンダイト等を例示することができ、膨潤性フッ素雲母またはモンモリロナイトが特に好ましく用いられる。

#### 【0049】

これらの無機層状化合物は、天然に産するものであっても、人工的に合成あるいは変性されたものであっても良く、また、それらをオニウム塩などの有機物で処理したものであっても良い。

30

#### 【0050】

ポリウレタン系樹脂層をポリエステル系樹脂フィルム上に形成する方法は特に制限されるものではなく、ポリエステル系樹脂フィルムを製膜する工程内でポリウレタン系樹脂を塗工するインラインコーティング法であっても、製膜後のフィルムに後加工としてポリウレタン系樹脂を塗工するオフラインコーティング法であっても良い。またコーティングの手法としては、ポリエステル系樹脂フィルムに応じた種々の方法を適用することができる。例えば、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法およびグラビアロールコーティング法等や、これらを組み合わせた方法を利用することができる。なかでも、グラビアロールコーティング法は、コーティング層形成組成物の安定性を増す理由で好ましい方法である。

40

#### 【0051】

ポリウレタン系樹脂層の塗布量は、好ましくは $0.01 \sim 2 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲であり、より好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲である。ポリウレタン系樹脂層の塗布量が $0.01 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満の場合には、比較的薄い樹脂膜を形成可能なインラインコーティング法においても、膜切れやはじきなどの欠陥を生じ易くなり、均一な樹脂膜を形成しにくくなる。その結果、樹脂層上に無機酸化物層を形成しても十分なガスバリア性が発現しないことがある。一方、ポリウレタン系樹脂層の塗布量が $5 \text{ g} / \text{m}^2$ より大きい場合、十分に溶剤を蒸発させるためにコーティング時の乾燥条件が高温・長時間になることがある。その結果、フィルムにカール等の変形を生じやすくなる。さらに製造コストが高くなることも

50

ある。

#### 【0052】

本発明において、コーティングによりポリエステル系樹脂フィルム上にポリウレタン系樹脂層を形成して積層する場合において、コーティング液に使用する溶剤にもよるが、コーティング層を好ましくは70以上、より好ましくは90以上の温度で乾燥させることが好ましい。乾燥温度が70より低い場合には、塗膜の乾燥が不十分となることがある。その結果、十分なガスバリア性を有するフィルムが得られないことがある。また、フィルム中に残留溶剤を含むことがあるため、包装材料、特に食品包装用材料としての使用には相応しくないことがある。また、乾燥のための熱処理時間は、乾燥温度と同様、短過ぎると乾燥が不十分なものとなるため、通常1秒以上、好ましくは3秒以上が好ましい。10

#### 【0053】

本発明においてポリウレタン系樹脂層上に金属アンカー蒸着層を介して形成される無機物層を構成する無機物としては、金属、無機酸化物を例示することができる。さらに、無機酸化物としては金属酸化物および金属窒化酸化物等を例示することができる。また、無機物層は、蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ気相成長法(CVD)等で形成することができる。ただし、生産性を考慮すれば、現時点では真空蒸着法が最も優れている。真空蒸着法による真空蒸着装置の加熱手段としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式および誘導加熱方式が好ましい。

#### 【0054】

本発明においては、無機物層とポリウレタン系樹脂層との間に金属アンカー蒸着層を設ける。金属アンカー蒸着層は、グロー放電下で放電電極のカソード金属をプラスチックフィルム上にスパッタし、かつプラスチックフィルム表面の活性化を同時に行う方法で形成される。その際、圧力範囲は $10^{-1} \sim 10^{-4}$  Torr、電源周波数はDC~50MHz、電源電圧は50~10kV、放電電流密度は $1 \sim 400 \text{ mA} \cdot \text{min/m}^2$ 、および放電雰囲気の放電ガスの種類は酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素、水蒸気及びこれらを含む混合気体のように適宜選択することが好ましい。このように形成した金属蒸着アンカー層は基材フィルムと無機物層との密着力、特に耐水密着力を向上させる。金属アンカー蒸着層を形成する金属としては、アルミニウム、クロム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、銀、インジウム、錫およびこれらの酸化物により形成される。特に、基材フィルムとの密着力向上効果、コストおよび生産効率の点などから銅が好ましく用いられる。また、この金属アンカー蒸着層は金属の窒化物など放電ガスとの生成物を目的が損なわれない範囲で含むことができる。2030

#### 【0055】

本発明において金属アンカー蒸着層の蒸着量は $5 \sim 1000 \text{ ng/cm}^2$ の範囲が好ましい。蒸着量が $5 \text{ ng/cm}^2$ 未満の場合は、密着力の向上効果が不十分になることがある。一方、蒸着量が $1000 \text{ ng/cm}^2$ を越える場合には処理速度が低下するために生産性が低下することがある。

#### 【0056】

本発明において無機物層を構成する金属としては、アルミニウム、珪素、チタン、ジルコニア、錫、マグネシウムなどを例示することができる。特に、ガスバリア性、コストおよび生産効率の点などから、アルミニウムが好ましい。40

#### 【0057】

本発明において無機物層を構成する金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化錫、酸化インジウム合金および酸化珪素等を例示することができ、また金属窒化酸化物としては、酸化窒化珪素等を例示することができる。特に、ガスバリア性および生産効率の点などから、酸化アルミニウム、酸化珪素および酸化窒化珪素などの無機酸化物が好ましく用いられる。

#### 【0058】

無機物層の膜厚は、用いられる無機物の種類や構成により適宜選択されるが、一般的には $2 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $3 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲で50

あり、さらに好ましくは5～50nmの範囲である。膜厚が300nmを超えると、そのフレキシビリティ(柔軟)性が低下するので、製膜後(後加工工程等において)の折り曲げ、引っ張りなどの外力で、薄膜に亀裂やピンホール等を生じることがある。その結果、ガスバリア性が損なわれることがある。これは、特に無機物層を金属酸化物で構成した場合に顕著である。また、無機物層の形成スピードが低下するため、生産性を著しく低下させことがある。一方、2nm未満の膜厚では、均一な膜が得られにくく、さらには膜厚が十分でないことがあり、ガスバリア性が十分でないことがある。

#### 【0059】

本発明では、さらに、無機物層上に様々な特性を付与する目的で、他の樹脂層を形成することができる。例えば、無機物層は硬いために、印刷やラミネートなど後加工時の屈曲等によりクラックやピンホールが発生し、ガスバリア性が著しく低下するという問題がある。ガスバリア性が低下することを防ぐためには、無機物層上に樹脂層を形成する方法が有用である。また、無機物層上に樹脂層を形成することにより耐ボイル性、耐レトルト性および印刷適性等を付与することが可能である。このように無機物層を有するフィルムに種々の特性を付与するためには、無機物層上に樹脂層を形成する方法が有効である。これらの目的のために無機物層上に樹脂層を形成するために用いられる樹脂は、付与したい特性に応じて適宜選択すれば良く、様々な樹脂を用いることができる。樹脂層の形成に用いる樹脂組成物としては、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂およびポリ酢酸ビニル系樹脂等を例示することでき、それらはそれぞれ共重合体であっても良く、付与したい特性に応じて適宜選択することができる。

#### 【0060】

また、無機物で形成された薄膜層は、ガスバリア性を有するが、ピンホールやクラック等の欠陥を有するため、そのガスバリア性能は不完全であることが多い。そのため、無機物層上にガスバリア性を有する他の樹脂層を設けることにより、その微小欠陥を充填すると同時に、樹脂が有するガスバリア性が同時に作用することによりガスバリア性を一層向上させることができる。

#### 【0061】

本発明において、無機物層上に積層するガスバリア性を有する樹脂としては、厚み10μmの膜にした場合、温度23℃、湿度0%における酸素透過率(単位:cc/(m<sup>2</sup>·day·atm))および温度40℃、湿度90%における水蒸気透過率(単位:g/(m<sup>2</sup>·day))の少なくとも一方が10以下である樹脂を挙げることができる。ガスバリア性を有する樹脂層を積層する方法としては、ウェットコーティング法を好適に用いることができる。例えば、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法およびグラビアロールコーティング法等や、これらを組み合わせた方法を利用することができる。ウェットコーティング法に用いられるガスバリア性を有する樹脂塗料としては、水溶性塗料および分散性塗料および有機溶剤系塗料のいずれでも良く、また、ガスバリア性樹脂としてはポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコール共重合体、MXD-ナイロンなど公知の樹脂を用いることができる。

#### 【0062】

本発明のガスバリア性フィルムは、食品、医薬品および電子部品等の包装材料や工業材料に好適に用いられる。特に、食品および医薬品の包装材料には、内容物の変質を防ぐために、酸素透過率や水蒸気透過率の小さいフィルムが好適に用いられることから、本発明のガスバリア性フィルムは有用である。

#### 【実施例】

#### 【0063】

次に、実施例を挙げて、具体的に本発明のガスバリア性フィルムについて説明する。実施例中で「部」とは、特に注釈のない限り「重量部」であることを意味する。

#### 【0064】

<特性の評価方法>

本発明で用いた特性の評価方法は、下記のとおりである。

10

20

30

40

50

**【0065】****(1) 酸素透過率**

温度23、湿度0%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の酸素透過率測定装置(機種名、“オキシトラン”(登録商標)(“OXTRAN”2/20))を使用して、JIS K7126(2000年版)に記載のB法(等圧法)に基づいて測定した。1つのサンプルから2枚の試験片を切り出し、各々の試験片について測定を1回ずつ行い、2つの測定値の平均値をそのサンプルの酸素透過率の値とした。

**【0066】****(2) 水蒸気透過率**

温度40、湿度90%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の水蒸気透過率透過率測定装置(機種名、“パ-マトラン”(登録商標)W3/31)を使用してJIS K7129(2000年版)に記載のB法(赤外センサー法)に基づいて測定した。1つのサンプルから2枚の試験片を切り出し、各々の試験片について測定を1回ずつ行い、2つの測定値の平均値をそのサンプルの酸素透過率の値とした。

10

**【0067】****(3) アンカー蒸着層の蒸着量**

1つのサンプルから2枚の4cm角の試験片を切り出した。この試験片を希硝酸に溶解した後、蒸留水25mlで定容した。この定溶液について加熱原子吸光法により金属の蒸着量を定量した。2枚の試験片で行った測定結果の平均値をそのサンプルのアンカー蒸着層の蒸着量とした。

20

**【0068】****(4) 無機物層の厚み**

透過型電子顕微鏡(日立製作所製H-7100FA型)にて試験片の断面写真を撮り、写真上で厚みを実測し、写真倍率で割り返し、実際の厚みを求めた。1つのサンプルから2枚の試験片を切り出し、各々の試験片について測定を2箇所ずつ行い、得られた4つの測定値の平均値をそのサンプルの無機物層の厚みとした。

20

**【0069】****(5) 全光線透過率**

直読式ヘイズメーター(スガ試験機製HGM-20P)を用いてJIS K 7361(1997年版)の方法に基づいて測定した。1つのサンプルから3枚の試験片を切り出し、各々の試験片について測定を行い、その結果の平均値をそのサンプルの全光線透過率とした。

30

**【0070】****(6) ヘイズ**

直読式ヘイズメーター(スガ試験機製HGM-20P)を用いてJIS K 7361(1997年版)の方法に基づいて測定した。1つのサンプルから3枚の試験片を切り出し、各々の試験片について測定を行い、その結果の平均値をそのサンプルのヘイズとした。

**【0071】****(7) 耐水密着力**

40

東洋モートン株式会社製ドライラミネート用接着剤AD-503 20部、東洋モートン株式会社製硬化剤CAT-10 1部、および酢酸エチル20部を量りとり、30分間攪拌して固形分濃度19重量%のドライラミネート用接着剤溶液を調整した。この接着剤溶液を得られたガスバリア性フィルムの蒸着層面にワイヤーバーで塗布し、80で45秒間乾燥して3.5μmの接着剤層を形成した。次に接着剤層に、シーラントフィルムとして東レフィルム加工株式会社製無延伸ポリプロピレンフィルムZK93Kをコロナ処理面が接着剤層と向かい合うように重ね、ハンドローラを用いて貼り合わせた。このラミネートフィルムを40に加熱したオープン内で2日間エージングして密着強度測定用の積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムから、幅15mm(TD方向)長さ200mm(MD方向)の短冊

50

状サンプルを切り出した。短冊状サンプルの一方の短辺で基材フィルムを、他方の短辺でシーラントフィルムを把持し、引っ張り試験機を用いて引っ張り速度 300 mm / 分、T型剥離（剥離面角度：90°）で引っぱり、基材フィルムおよびシーラントフィルム間の密着強度を測定した。その際、剥離口には水を付着させながら測定を行い、耐水密着力の評価とした。なお、測定は 2 つのサンプルについて行い、2 つの測定値の平均値を密着強度の値とした。

#### 【0072】

##### （参考例 1'）

1,3-キシリレンジイソシアネート 429.1 部、ジメチロールプロピオン酸 35.4 部、エチレングリコール 61.5 部および溶剤としてアセトニトリル 140 部を混合し、窒素雰囲気下で 70 の温度で 3 時間反応させ、カルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を得た。次いで、このカルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を 50 の温度で、トリエチルアミン 24.0 部で中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液 267.9 部を、750 部の水にホモディスパーにより分散させ、2-[ (2-アミノエチル)アミノ]エタノール 35.7 部で鎖伸長反応を行い、アセトニトリルを留去することにより、固体分 25 重量% で前記(1)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂 1 の分散体を得た。このようにして得られたポリウレタン系樹脂 1 の分散体(10 部)に希釈溶媒として水 35 部およびメタノール 5 部を添加し、30 分間攪拌することにより固体分濃度 5 % のコーティング液 1 を得た。

#### 【0073】

次に、一方の面がコロナ放電処理された厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のコロナ放電処理面側にコーティング液 1 を、乾燥後の塗布量が 0.2 g / m<sup>2</sup> となるようにワイヤーバーを用いて塗布し、120 の温度で 20 秒間乾燥してコーティングフィルム 1 を得た。

#### 【0074】

次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のフィルムロールに、A4 サイズにカットしたコーティングフィルム 1 をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、巻き取り式の真空蒸着装置を使用して、そのポリウレタン樹脂層面に、1 Pa のプラズマ雰囲気においてイオン化させた酸素ガスを 9.9.9 % 銅からなるターゲットにスパッタリングすることにより、平均厚み 10 ng / cm<sup>2</sup> の銅蒸着層を形成した。次いで、5 × 10<sup>-4</sup> torr にてルツボから溶融・蒸気化するアルミニウムを蒸着させ、表面抵抗 1.5 、厚み 20 nm のアルミ蒸着層を形成した。最後に、A4 サイズのフィルムを蒸着用キャリアフィルムから剥がしてガスバリア性フィルム 1 を得た。

#### 【0075】

##### （参考例 2）

1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン 439.1 部、ジメチロールプロピオン酸 35.4 部、エチレングリコール 61.5 部および溶剤としてアセトニトリル 140 部を混合し、窒素雰囲気下で 70 の温度で 3 時間反応させ、カルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を得た。次いで、このカルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を 50 の温度で、トリエチルアミン 24.0 部で中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液 267.9 部を、750 部の水にホモディスパーにより分散させ、2-[ (2-アミノエチル)アミノ]エタノール 35.7 部で鎖伸長反応を行い、アセトニトリルを留去することにより、固体分 25 重量% で前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂 2 の分散体を得た。このようにして得られたポリウレタン系樹脂 2 の分散体(10 部)に希釈溶媒として水 35 部およびメタノール 5 部を添加し、30 分間攪拌することにより固体分濃度 5 % のコーティング液 2 を得た。

#### 【0076】

10

20

30

40

50

次に、一方の面がコロナ放電処理された厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）の処理面側にコーティング液 2 を、乾燥後の塗布量が 0.2 g / m<sup>2</sup> となるようにワイヤーバーを用いて塗布し、120 °C の温度で 20 秒間乾燥してコーティングフィルム 2 を得た。

#### 【0077】

次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のフィルムロールに、A4 サイズにカットしたコーティングフィルム 2 をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、実施例 1 に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム 2 を得た。

10

#### 【0078】

##### （参考例 3）

ポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットを押出機の口金から押し出し、静電密着法を併用しつつ冷却ドラム上にキャストし、無定形ポリエステルシートを得た。上記の無定形ポリエステルシートを 90 °C の温度で縦方向に 3.4 倍延伸した後、実施例 1 に記載の方法で調製したコーティング液 1 をワイヤーバー方式で無定形ポリエステルフィルムシートの片面に塗布し、更に 110 °C の温度で横方向に 2.9 倍延伸し、228 °C の温度で熱処理して塗布量が 0.1 g / m<sup>2</sup> で、厚さ 40 μm のコーティングポリエステルフィルム 3 を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のフィルムロールに、A4 サイズにカットしたコーティングフィルム 3 をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、参考例 1' に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム 3 を得た。

20

#### 【0079】

##### （参考例 4）

一方の面がコロナ放電処理された厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）を、一方の面がコロナ放電処理された厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムに替える以外は、実施例 1 と同様の方法でコーティングフィルム 4 を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のフィルムロールに、A4 サイズにカットしたコーティングフィルム 4 をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、参考例 1' に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム 4 を得た。

30

#### 【0080】

##### （参考例 5）

一方の面がコロナ放電処理された厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）を、一方の面がコロナ放電処理された厚さ 15 μm の延伸ポリ乳酸フィルムに替える以外は実施例 1 と同様の方法でコーティングフィルム 5 を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のフィルムロールに、A4 サイズにカットしたコーティングフィルム 5 をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、参考例 1' に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム 5 を得た。

40

#### 【0081】

##### （参考例 1）

参考例 1' に記載の方法と同様にしてコーティングフィルム 1 を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製“ルミラー”（登録商標）12T705）のフィルムロールに、A4 サイ

50

ズにカットしたコーティングフィルム1をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、巻き取り式の真空蒸着装置を使用して、そのポリウレタン樹脂層面に、1Paのプラズマ雰囲気、 $5 \times 10^{-4}$  torrにてルツボから溶融・蒸気化する純度99.9%アルミニウムに対して純度99.9%の酸素ガスを導入しながら、フィルム上に膜厚15nmの酸化アルミニウム層を形成した。最後に、A4サイズのフィルムを蒸着用キャリアフィルムから剥がしてガスバリア性フィルム6を得た。得られたガスバリア性フィルム6について密着力の評価を行った結果、50g/15mmの耐水密着力であった。

## 【0082】

(実施例6)

10

参考例1'に記載の方法と同様にしてコーティングフィルム1を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたコーティングフィルム1をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、巻き取り式の真空蒸着装置を使用して、そのポリウレタン樹脂層面に、1Paのプラズマ雰囲気においてイオン化させた酸素ガスを99.9%銅からなるターゲットにスパッタリングすることにより、平均厚み10ng/cm<sup>2</sup>の銅蒸着層を形成した。次いで、1Paのプラズマ雰囲気、 $5 \times 10^{-4}$  torrにてルツボから溶融・蒸気化する純度99.9%アルミニウムに対して純度99.9%の酸素ガスを導入しながら、銅蒸着層上に膜厚15nmの酸化アルミニウム層を形成した。最後に、A4サイズのフィルムを蒸着用キャリアフィルムから剥がしてガスバリア性フィルム7を得た。得られたガスバリア性フィルム7について密着力の評価を行った結果、400g/15mmの耐水密着力であった。

20

## 【0083】

(参考例7)

参考例2に記載の方法と同様にしてコーティングフィルム2を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたコーティングフィルム2をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、実施例6に記載の方法と同様にして銅蒸着層と酸化アルミニウム層を形成してガスバリア性フィルム8を得た。

30

## 【0084】

(実施例8)

参考例3に記載の方法と同様にしてコーティングフィルム3を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたコーティングフィルム3をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、実施例6に記載の方法と同様にして銅蒸着層と酸化アルミニウム層を形成してガスバリア性フィルム9を得た。

## 【0085】

40

(比較例1)

コーティングフィルム1の替わりに、一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)を用意した(フィルムAとする)。蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたフィルムAを複数枚貼りつけた。次いで、参考例1'に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム10を得た。

## 【0086】

(比較例2)

50

前記(1)式および前記(2)式に示される骨格構造を含まないポリウレタン系樹脂の水分散体である固形分30重量%の大日本インキ化学工業株式会社製“ハイドラン”(登録商標)AP-30F(10部)に、希釈溶媒として水44部およびメタノール6部を添加し、30分間攪拌することにより固形分濃度5%のコーティング液3を得た。次に一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)の処理面側にコーティング液3を、乾燥後の塗布量が0.2g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを用いて塗布し、120℃の温度で20秒間乾燥してコーティングフィルム6を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたコーティングフィルム6をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、参考例1'に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム11を得た。

## 【0087】

## (比較例3)

前記(1)式および前記(2)式に示される骨格構造を含まないポリウレタン樹脂の水分散体である固形分30重量%の三井化学ポリウレタン株式会社製“タケラック”(登録商標)W-6010(10部)に、希釈溶媒として水44部およびメタノール6部を添加し、30分間攪拌することで固形分濃度5%のコーティング液4を得た。次に、一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)の処理面側にコーティング液4を、乾燥後の塗布量が0.2g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを用いて塗布し、120℃で20秒間乾燥してコーティングフィルム7を得た。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたコーティングフィルム7をポリウレタン樹脂層面が外側を向くように複数枚貼りつけた。次いで、参考例1'に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム12を得た。

## 【0088】

## (比較例4)

ポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットを押出機の口金から押し出し、静電密着法を併用しつつ冷却ドラム上にキャストし、無定形ポリエステルシートを得た。上記の無定形ポリエステルシートを90℃の温度で縦方向に3.4倍延伸した後、更に110℃の温度で横方向に2.9倍延伸し、228℃の温度で熱処理して厚さ40μmの2軸延伸ポリエステルフィルムを得た(フィルムBとする)。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたフィルムBを複数枚貼りつけた。次いで、参考例1'に記載の方法と同様にして銅蒸着層とアルミ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム13を得た。

## 【0089】

## (比較例5)

一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)に替えて、一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを使用した以外は、比較例1に記載の方法と同様ガスバリア性フィルム14を得た。

## 【0090】

## (比較例6)

一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)に替えて、一方の面がコロナ放電処理された厚さ15μmの延伸ポリ乳酸フィルムを使用した以外は、比較例

10

20

30

40

50

1に記載の方法と同様にしてガスバリア性フィルム15を得た。

【0091】

(比較例7)

コーティングフィルム1の替わりに、一方の面がコロナ放電処理された厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)を使用した以外は、実施例6に記載の方法と同様にしてガスバリア性フィルム16を得た。

【0092】

(比較例8)

ポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットを押出機の口金から押し出し、静電密着法を併用しつつ冷却ドラム上にキャストし、無定形ポリエステルシートを得た。上記の無定形ポリエステルシートを90°の温度で縦方向に3.4倍延伸した後、更に110°の温度で横方向に2.9倍延伸し、228°の温度で熱処理して厚さ40μmの2軸延伸ポリエステルフィルムを得た(フィルムCとする)。次に、蒸着用キャリアフィルムとしての厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製“ルミラー”(登録商標)12T705)のフィルムロールに、A4サイズにカットしたフィルムCを複数枚貼りつけた。次いで、実施例6に記載の方法と同様の方法にして銅蒸着層とアルミニ蒸着層を形成してガスバリア性フィルム17を得た。

【0093】

(比較例9)

コーティングフィルム1の替わりに、コーティングフィルム6を使用した以外は、実施例6に記載の方法と同様にしてガスバリア性フィルム18を得た。

【0094】

(比較例10)

コーティングフィルム1の替わりに、コーティングフィルム7を使用した以外は、実施例6に記載の方法と同様にしてガスバリア性フィルム19を得た。

【0095】

アルミニウム蒸着層を設けた参考例1'、参考例2~5および比較例1~6の結果を表1、2に示す。また、酸化アルミニウム蒸着層を設けた参考例1、7、実施例6、8および比較例7~10の結果を表3、4に示す。

【0096】

10

20

30

【表1】

	サンプル	基材フィルム	樹脂層			アンカー蒸着層	蒸着層
			樹脂 [ μm ]	形成方法	構成材料 [ g/m <sup>2</sup> ]		
参考例1'	ガスバリア性フィルム1	PET	12	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.2	Cu 10 Al 20
参考例2	ガスバリア性フィルム2	PET	12	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂2	0.2	Cu 10 Al 20
参考例3	ガスバリア性フィルム3	PET	40	インラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.1	Cu 10 Al 20
参考例4	ガスバリア性フィルム4	PEN	12	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.2	Cu 10 Al 20
参考例5	ガスバリア性フィルム5	PLA	15	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.2	Cu 10 Al 20
比較例1	ガスバリア性フィルム10	PET	12	—	—	—	Cu 10 Al 20
比較例2	ガスバリア性フィルム11	PET	12	オフラインコートイング	ハイドランAP-30F	0.2	Cu 10 Al 20
比較例3	ガスバリア性フィルム12	PET	12	オフラインコートイング	タケラックW-6010	0.2	Cu 10 Al 20
比較例4	ガスバリア性フィルム13	PET	40	—	—	—	Cu 10 Al 20
比較例5	ガスバリア性フィルム14	PEN	12	—	—	—	Cu 10 Al 20
比較例6	ガスバリア性フィルム15	PLA	15	—	—	—	Cu 10 Al 20

【0097】

10

20

30

40

50

【表2】

【表2】

	サンプル	酸素透過率 [ cc/(m <sup>2</sup> ·day·atm) ]	水蒸気透過率 [ g/(m <sup>2</sup> ·day) ]
参考例1'	ガスバリア性フィルム1	0.23	0.22
参考例2	ガスバリア性フィルム2	0.31	0.33
参考例3	ガスバリア性フィルム3	0.17	0.15
参考例4	ガスバリア性フィルム4	0.23	0.24
参考例5	ガスバリア性フィルム5	3.20	0.75
比較例1	ガスバリア性フィルム10	0.85	0.54
比較例2	ガスバリア性フィルム11	0.70	0.50
比較例3	ガスバリア性フィルム12	2.32	1.32
比較例4	ガスバリア性フィルム13	0.64	0.42
比較例5	ガスバリア性フィルム14	0.75	0.52
比較例6	ガスバリア性フィルム15	22.2	1.51

【0098】

【表3】

サンプル	基材フィルム	樹脂層				アンカー蒸着層	蒸着層
		樹脂 [ μm ]	形成方法	構成材料 [ g/m <sup>2</sup> ]	金属 [ ng/cm <sup>2</sup> ]		
参考例1 ガスバリア性フィルム6	PET	12	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.2	—	—
実施例6 ガスバリア性フィルム7	PET	12	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.2	Cu	10
参考例7 ガスバリア性フィルム8	PET	12	オフラインコートイング	ポリウレタン系樹脂2	0.2	Cu	10
実施例8 ガスバリア性フィルム9	PET	40	インラインコートイング	ポリウレタン系樹脂1	0.1	Cu	10
比較例7 ガスバリア性フィルム16	PET	12	—	—	—	Cu	10
比較例8 ガスバリア性フィルム17	PET	40	—	—	—	Cu	10
比較例9 ガスバリア性フィルム18	PET	12	オフラインコートイング	ハイドランAP-30F	0.2	Cu	10
比較例10 ガスバリア性フィルム19	PET	12	オフラインコートイング	タケラックW-6010	0.2	Cu	10

【表4】

【表4】

	サンプル	酸素透過率 [cc/(m <sup>2</sup> ·day·atm)]	水蒸気透過率 [g/(m <sup>2</sup> ·day)]	透明性評価	
				全光線透過率 [%]	ヘイズ [%]
参考例1	ガスバリア性フィルム6	0.20	0.38	89.6	2.2
実施例6	ガスバリア性フィルム7	0.16	0.33	89.8	2.1
参考例7	ガスバリア性フィルム8	0.30	0.48	89.5	2.2
実施例8	ガスバリア性フィルム9	0.17	0.22	90.0	2.2
比較例7	ガスバリア性フィルム16	1.13	0.71	89.6	2.3
比較例8	ガスバリア性フィルム17	1.02	0.54	89.7	2.3
比較例9	ガスバリア性フィルム18	1.01	0.72	89.8	2.2
比較例10	ガスバリア性フィルム19	2.54	1.21	90.0	2.3

10

## 【0100】

上記の各実施例と各比較例と各参考例との比較から、下記のことが分かる  
(参考例1'、参考例2~3と比較例1~4の比較)

ガスバリア性フィルム1(参考例1')、ガスバリア性フィルム2(参考例2)およびガスバリア性フィルム3(参考例3)は、前記(1)式または前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂層を設け、さらにアルミ蒸着層を形成したものである。ガスバリア性フィルム10(比較例1)およびガスバリア性フィルム13(比較例4)は、ポリウレタン系樹脂層を設けず、アルミ蒸着層を形成したものである。ガスバリア性フィルム11(比較例2)およびガスバリア性フィルム12(比較例3)は、前記(1)式および前記(2)式に示される骨格構造を含有しないポリウレタン系樹脂層を設け、さらにアルミ蒸着層を形成したものである。前記(1)式または前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂層を設けたガスバリア性フィルム1~3はガスバリア性フィルム10~13と比較して、酸素バリア性および水蒸気バリア性のどちらも優れていることがわかる。

20

また、ガスバリア性フィルム1(参考例1')、ガスバリア性フィルム2(参考例2)は、ポリウレタン系樹脂層をオフラインコーティング法により形成したものである。ガスバリア性フィルム3(実施例3)は、ポリウレタン系樹脂層をインラインコーティング法により形成したものである。ガスバリア性フィルム1~3とガスバリア性フィルム10, 13とを比較すると、ポリウレタン系樹脂層を形成する手段としては、オフラインコーティング法あるいはインラインコーティング法のいずれの手法であっても、ガスバリア性フィルムの酸素バリア性および水蒸気バリア性を向上できることがわかる。

30

## 【0101】

(参考例4~5と比較例5~6との比較)

ガスバリア性フィルム4(参考例4)およびガスバリア性フィルム5(参考例5)は、基材フィルムとしてポリエチレンナフタレートあるいはポリ乳酸で構成されたフィルムを用い、前記(1)式または前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂層を設け、さらにアルミ蒸着層を形成したものである。ガスバリア性フィルム14(比較例5)およびガスバリア性フィルム15(比較例6)は、基材フィルムとしてポリエチレンナフタレートあるいはポリ乳酸で構成されたフィルムを用い、ポリウレタン系樹脂層を設けず、アルミ蒸着層を形成したものである。ガスバリア性フィルム4, 5はガスバリア性フィルム5, 6と比較して、酸素バリア性および水蒸気バリア性のどちらも優れていることがわかる。従って、本発明はポリエチレンテレフタレートフィルムに限らず、その他のポリエステル系フィルムにも適用可能な技術であることがわかる。

40

## 【0102】

(参考例6、8、実施例7、9と比較例7~10との比較)

ガスバリア性フィルム6(参考例1)、ガスバリア性フィルム7(実施例6)、ガスバ

50

リア性フィルム 8 (参考例 7) およびガスバリア性フィルム 9 (実施例 8) は前記(1)式または前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂層を設け、さらに酸化アルミニウム蒸着層を形成したものである。ガスバリア性フィルム 16 (比較例 7) およびガスバリア性フィルム 17 (比較例 8) は、ポリウレタン系樹脂層を設けず、酸化アルミニウム蒸着層を形成したものである。前記(1)式または前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂層を設けたガスバリア性フィルム 6~9 は、ガスバリア性フィルム 16, 17 と比較して、酸素バリア性および水蒸気バリア性のいずれも優れていることがわかる。

また、酸化アルミニウム蒸着層を形成したフィルムは高い全光線透過率と低いヘイズを示し、透明性に優れたガスバリア性フィルムである。

さらに、ガスバリア性フィルム 6 (参考例 1) およびガスバリア性フィルム 7 (実施例 6) の比較から、アンカー蒸着層の有無に関わらず、前記(1)式または前記(2)式に示される骨格構造を含有するポリウレタン系樹脂層を設けたガスバリア性フィルムは高い酸素および水蒸気バリア性を示す。ただし、アンカー蒸着層を形成した方が、ポリウレタン系樹脂層と酸化アルミニウム層との間の耐水密着力が向上する。

#### 【0103】

上記の各実施例と比較例と参考例の結果から明らかなように、本発明のガスバリア性フィルムは、前記(1)式または(2)式に示される骨格構造を含むポリウレタン系樹脂による樹脂層を設けていないガスバリア性フィルムのいずれよりも、酸素および水蒸気に対するバリア性が高いガスバリア性フィルムである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0104】

本発明のガスバリア性フィルムは、食品包装用等として使用するガスバリア性フィルムとして使用するなど、各種包装用バリアフィルムに応用することができ有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06	N
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08	A
C 2 3 C 14/14 (2006.01)	C 2 3 C 14/14	G

合議体

審判長 千葉 成就

審判官 紀本 孝

審判官 河原 英雄

(56)参考文献 特開2001-98047 (JP, A)  
国際公開第2006/040965 (WO, A1)  
特開2004-231730 (JP, A)  
特開2001-10003 (JP, A)  
特開2000-177052 (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