

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4226781号

(P4226781)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 O 1 Z
C 0 8 J 7/04 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 E
C 2 3 C 14/20 (2006.01)	C 0 8 J 7/04 P
	C 2 3 C 14/20 A

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-535514 (P2000-535514)	(73) 特許権者	300038826
(86) (22) 出願日	平成11年3月12日(1999.3.12)		デュポン テイジン フィルムズ ユー.
(65) 公表番号	特表2002-505969 (P2002-505969A)		エス. リミテッド パートナーシップ
(43) 公表日	平成14年2月26日(2002.2.26)		アメリカ合衆国 1 9 8 0 5 デラウェア
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/005472		州 ウィルミントン ルーツ 1 4 1 ア
(87) 国際公開番号	W01999/046120		ンド 4 8 バーリー ミル ブラザ ビ
(87) 国際公開日	平成11年9月16日(1999.9.16)		ルディング 2 7
審査請求日	平成18年2月1日(2006.2.1)	(74) 代理人	100077481
(31) 優先権主張番号	09/041, 321		弁理士 谷 義一
(32) 優先日	平成10年3月12日(1998.3.12)	(74) 代理人	100088915
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 阿部 和夫
		(72) 発明者	トボルスキー アルビン スタンレイ
			アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア
			州 ウィルミントン ウェンブレイ ロー
			ド 1 2 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素バリア複合フィルム構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の異なる層を含有する複合フィルム構造体であって、

(a) 600 オングストローム以下の厚さを有し、かつ0.8立方センチメートル/平方メートル・日・a t m以下の酸素透過度(OTR)を有する第1の無機層；

(b) 600 オングストローム以下の厚さを有し、かつ0.8立方センチメートル/平方メートル・日・a t m以下の酸素透過度(OTR)を有する第2の無機層；および

(c) 1.5立方センチメートル×25ミクロン/平方メートル・日・a t m以下の酸素浸透係数(OPV)を有するポリマーバリア層、を含む複合フィルム構造体であり、

前記ポリマーバリア層(c)は前記第1(a)および第2(b)の無機層の少なくとも一方と接触しているか、または実質的に接触しており、前記第1(a)および第2(b)の無機層は中間の接着剤層によって互いに隔てられ、該複合フィルム構造体の酸素透過度(OTR)は0.012立方センチメートル/平方メートル・日・a t m以下であり、前記酸素透過度(OTR)および酸素浸透係数(OPV)は、ASTM D3985-81に従って、23の温度および50%の相対湿度において、100%の酸素を760 mmHg(1気圧)のもとで前記フィルムの一側の面で使用し、かつ100%窒素を760 mmHg(1気圧)のもとで前記フィルムの反対側の面で使用して測定されたものであることを特徴とする複合フィルム構造体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

本発明は、フィルム構造体の末端への低熱移動および低酸素透過によって評価される優れた対気ガスバリア特性を有する複合フィルム構造体を対象とする。この複合材は、冷蔵庫、オープンおよび輸送用容器の真空断熱パネルの商業的製造に特に好適である。

【 0 0 0 2 】

真空断熱パネルの組み立てにおいて、高真空は断熱性を著しく改善し、金属箔の使用は大気ガスの透過に対する優れたバリアをもたらすことはよく知られている。しかし、断熱性複合フィルムにおける金属箔の使用は、より大きな重量、より厚いフィルム、およびフィルムの表面に沿った望ましくない熱伝導などの特性上の見返りが付随する。したがって、フィルム複合材において金属箔を置き換えられてもなお、大気ガスに対する許容レベルの浸透性が保持されている複合フィルム構造体が望まれている。さらに、複合フィルム構造体における金属箔を、割れに対して抵抗性のあるより可撓性の構成要素と置き換えることによって、信頼性のある自動化製造を好適に促進することができ、大気ガスに対する同等な、あるいは改善された非浸透性さえも得ることができる。

10

【 0 0 0 3 】

本発明は、Bowater Packaging Limitedに譲渡されたRevel 11の英国特許GB第2210899号の改良である。この特許は、ガス、水分および光に対して低い浸透性を有する金属化处理されたプラスチックフィルム複合材であって、少なくとも一方の面が金属化处理され、そして金属表面は10ミクロン未満の厚さの実質的に連続した薄いプラスチックコーティングで上塗りされ、そしてコーティング面が再度金属化处理された熱可塑性フィルムを含む金属化处理されたプラスチックフィルム複合材を開示している。好ましい金属は真空蒸着されたアルミニウムであり、プラスチックコーティングは、ポリエステル、ニトロセルロース、アクリル、塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデンなどの樹脂をベースとする熱可塑性ラッカーまたはインクを含み、溶媒型のポリエステルラッカーが好ましい。しかし、Revel 11の教示は、本発明の複合フィルムと匹敵し得るほどのバリア特性を有する複合フィルムを提供していない。

20

【 0 0 0 4 】

Revel 11は、さらに、Bowater Packaging Limitedにこれもまた譲渡された米国特許第5,021,298号において、平滑な薄いポリマー層に加えられた単一の真空金属化处理層を使用して、第2の金属化处理層のいかなるものも必要とすることなく、バリアを改善することを開示している。

30

【 0 0 0 5 】

Revel 11の両特許の教示は、明らかに、多数の真空蒸着金属層を使用して改善したバリア特性を得るかわりに、平滑な表面を有するポリマー基材に堆積させた真空金属化層を使用してバリア特性を改善することに関するものである。

【 0 0 0 6 】

下記の先行技術は、一般的には、空気に対するバリア特性、特に酸素に対するバリア特性をもたらす断熱性フィルム複合材に関するものである。

【 0 0 0 7 】

松下電器に譲渡されたYonenoらの米国特許第4,594,279号は、単層または積層フィルムから作製されたフレーク状パーライト粒子を含有し、アルミニウム蒸着フィルムまたはアルミニウム箔を含有する真空充填した柔軟な断熱性容器を開示している。この特許は、0.01 Kcal/mh 未満の熱伝導を開示している。

40

【 0 0 0 8 】

U.S. Phillipsに譲渡されたMorettiの米国特許第4,662,521号は、ポリエチレン、アルミニウム箔およびポリエステルの多層積層体から構成された断熱バッグを開示している。

【 0 0 0 9 】

Helio Folioに譲渡されたEngelsbergerの米国特許第4,937,113号は、7ミクロンの厚さを有するアルミニウムフィルムを含む複数の層を含む支

50

持フィルムを含有する真空包装用の多層フィルムを開示している。

【0010】

Whirlpool Corporationに譲渡されたCarrらの米国特許第5,018,328号は、熱を遮断するために金属箔と結合したガス不浸透性材料の複数の層を有する真空断熱パネル構造体を開示している。箔がパネル構造体の一方の面で使用され、そしてガス不浸透性材料が、断熱を得るために反対側の面で使用されている。しかし、組み立て物の平均バリア特性には、箔の平均バリアレベルおよび非箔材料の低下したバリアレベルの両方が含まれるため、この構造物では真空パネルの寿命が非常に短い。

【0011】

Whirlpool Corporationにこれもまた譲渡されたKirbyの米国特許第5,091,233号は、金属化处理したプラスチック層または非金属化处理したプラスチック層および金属箔の層から構成されるバリアフィルムを含む複数の層を含有する真空断熱パネルを開示している。この特許は、パネルの表面に沿った熱伝導の重要性を指摘している。本質的に、熱の遮断は、フィルム複合材において使用されている金属箔における間隔または隙間として形成される。このような熱遮断は、熱い面から冷たい面への真空パネルの外側面での熱の伝導を妨げ、組み立て物の全体的なバリアレベルを損なう。

【0012】

Dow Chemicalに譲渡されたWalliesの米国特許第3,993,811号は、排気された中心部への低大気ガス透過性により改善された断熱特性を有する構造プラスチック材から構成される二重壁構造体を有する断熱性パネルを開示している。このパネル材は、最初に金属化处理(0.0001から0.5ミル(約 2.5×10^{-6} から約0.0125mm))され、次いでラテックスコーティングによるバリアポリマー(0.001から2.5ミル(約 2.5×10^{-5} から約0.006mm))が上塗りされた40から300ミル(約1から約7.5mm)の厚さの厚い構造プラスチックである。好ましいバリアポリマーコーティングはポリ塩化ビニリデンコポリマーである。バリアポリマーで金属を上塗りすることによって、金属化处理構造体+バリアポリマー層と比較して、バリア性が極度に増大することが、報告されている。この構造体について開示された最低の酸素透過度は0.013cc/平方メートル・日・atmである。

【0013】

従って、断熱材として作用する能力とともに、酸素の通過に対して優れた特性を有するフィルム複合材が依然として求められている。

【0014】

(発明の概要)

本発明は、複数の異なる層を含有する複合フィルム構造体であって、

(a) 600オングストローム以下の厚さを有し、かつ0.8立方センチメートル/平方メートル・日・atm以下の酸素透過度(OTR)を有する第1の無機層;

(b) 600オングストローム以下の厚さを有し、かつ0.8立方センチメートル/平方メートル・日・atm以下の酸素透過度(OTR)を有する第2の無機層;および

(c) 1.5立方センチメートル×25ミクロン/平方メートル・日・atm以下の酸素浸透係数(OPV)を有するポリマーバリア層、

を含む複合フィルム構造体であって、前記ポリマーバリア層(c)は前記第1(a)および第2(b)の無機層の少なくとも一方と接触しているか、または実質的に接触しており、前記第1(a)および第2(b)の無機層は中間の接着剤層によって互いに隔てられ、そして該複合フィルム構造体の酸素透過度(OTR)は0.012立方センチメートル/平方メートル・日・atm以下であり、この酸素透過度(OTR)および酸素浸透係数(OPV)は、ASTM D3985-81に従って、23の温度および50%の相対湿度において、100%の酸素を760mmHg(1気圧)のもとで前記フィルムの一方の面で使用し、かつ100%窒素を760mmHg(1気圧)のもとで前記フィルムの反対側の面で使用して測定したものである複合フィルム構造体を対象とする。

【0015】

(発明の詳細な説明)

本発明は、２つの特定の無機層および１つの特定のポリマーバリア層を含む複合フィルム構造体に関し、この複合フィルム構造体は、全体的な最終構造体が形成される個々の層の付加的なバリア特性と比較して、予想外の酸素バリア特性をもたらす。

【００１６】

本明細書中に詳しく記載されている酸素バリアは、ASTM D3985 - 81 (1988年に再承認)に記載されている酸素透過度(OTRとして示される)として表され、下記の試験条件下:

温度: 23

相対湿度: 50%

760 mmHg (1気圧)のもとで一方の面における100%酸素および760 mmHg (1気圧)のもとでもう一方の面における100%窒素において単位時間あたりにプラスチックフィルムの平行した面の単位面積を通過する酸素ガス量の大きさであり、立方センチメートル/平方メートル・日・atmとして表される。試験手順は、本開示において、アルミニウムなどの材料を含む無機材料を含むように拡張されている。

【００１７】

ASTM D3985 - 81はまた、酸素浸透係数(酸素浸透値またはOPVとして示される)の測定値も提供する。これはフィルムの厚さと浸透性との積であり、立方センチメートル×25ミクロン/平方メートル・日・atmで表される。

【００１８】

本開示により、複合フィルム構造体の酸素に対する全体的な予想バリアを、下記の式を使用して得た:

$1 / (\text{最終複合材の予想OTR}) =$

$1 / (\text{最終複合材の第1バリア層のOTR}) +$

$1 / (\text{最終複合材の第Nバリア層のOTR})$

Crand、拡散の数学(The Mathematics of Diffusion)、第2版、276頁、オックスフォード大学出版、ロンドン、1975年。

【００１９】

追加の層は酸素透過に対する実質的なバリアを提供しないと考えられたため、実施例において、予想外の結果を実証する際には、２つの無機層およびポリマーバリア以外による酸素に対するバリアは全く考慮しなかった。

【００２０】

さらに、多数の層を組み合わせることによって得られる酸素バリア特性は、一般的には下記の式によって近似した。

【００２１】

$y = 0.019913 e^{(-0.12786x)}$

式中、yは、２つのバリア層を組み合わせたときの予想バリアであり、xは実測OTR/予想OTRの比であり、e[^]は、括弧内に示される指数でべき乗される2.7183である。

【００２２】

図4のグラフは、表3の実施例から得られたOTRデータを使用し、横軸上の実測OTR対予想OTRの比に対して予想OTRを縦軸にプロットすることによって得られた。数学的関係性は、予想外の結果は予想されたバリア値の指数関数で表されることを示す半対数軸上の直線によって、近似した。２つの変数の間における数学的関係は上式によって規定される。図4のグラフは、大きなバリア層が構造体内に一緒に組み込まれたときに得られる増大した予想外の結果を確認して定量化し、相乗作用因子として、表している。

【００２３】

本発明の全体的な複合フィルム構造体は、酸素透過度が0.8 cc/平方メートル・日・atm (0.05 cc/100平方インチ・日・atm)以下であり、好ましくは0.6 cc/平方メートル・日・atm (0.038 cc/100平方インチ・日・atm)以

10

20

30

40

50

下であり、最も好ましくは $0.4 \text{ cc} / \text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ ($0.025 \text{ cc} / 100 \text{ 平方インチ} \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$) 以下である2つの無機層を必要とする。好ましい種類の無機材料は、アルミニウム、ニッケル、銅、スズまたはステンレス鋼などの金属である。他の無機層材料には二酸化ケイ素または酸化アルミニウムが含まれる。無機層のそれぞれは、厚さが600オングストローム以下であり、好ましくは350オングストローム以下であり、最も好ましくは230オングストローム以下である。これらの無機層の薄さのために、支持用基材が複合フィルムの形成プロセスにおいて使用される。無機層は、好ましくは、支持用基材に真空蒸着される。しかし、必要とする厚さを超えなければ、スパッタリング、プラズマエンハンスト化学的蒸着またはレーザーエンハンスト化学的蒸着などの他の技術を個々の金属層の製造において使用することができる。無機層の必要とされる程度の薄さにより、従来の箔は、厚過ぎるために使用することができない。

10

【0024】

支持体は、無機層に隣接するポリマーバリア層以外であり得る。組立てを容易にするために、そしてさらなる望ましい物理的特性を複合フィルムに導入するために、無機層に対し異なる支持体が一般に用いられる。支持体は、バリア層の一体性を保護するために適切な物理的特性を有する。そのような物理的特性には、引張り強度、弾性、穴あき耐性および曲げ割れ耐性が含まれる。好ましい支持体材料には、その大きな引張り強度、伸長に対する大きな耐性、および大きな曲げ割れ耐性のために二軸延伸ポリエステルが含まれる。他の好適な支持体材料には、ポリエチレン、ナイロン、ポリプロピレン、ポリスチレン、セロファン、アセテート、ポリ塩化ビニリデン、エチレンビニルアルコール、ポリビニルアルコールおよび非晶質ナイロンが含まれる。

20

【0025】

本発明の複合フィルム構造体において、2つの無機層は、無機層を強固に互いに結合させるのに役立つ中間の積層した接着剤層によって互いに隔てられている。好適な中間の接着剤層は、溶媒型のポリエステル、ポリウレタンおよび脂肪族イソシナネートの接着剤を含む。

【0026】

本発明の全体的な複合フィルム構造体において、ポリマーバリア層は、無機層の少なくとも一方と接触していなければならず、あるいは実質的に接触していなければならない。「実質的に接触」とは、少なくとも1つの無機層とポリマーバリア層との間隔が 0.00025 mm (すなわち、 0.00001 インチ) 以下であることを意味する。そのような間隔は、複合材の製造を助ける層を含むことを可能にし、あるいは構造体の物理的機能性 (すなわち、光学的または機械的な特性) を改善する層を含むことを可能にする。

30

【0027】

バリアポリマー層の接触または実質的な接触は、バリアポリマー層は2つの無機層の間に置く必要がないために、無機層の一方の面でのみ生じ得る。しかし、本発明の1つの実施形態において、バリアポリマーは2つの無機層の間に置くことができ、2つの無機層を隔て、そして両方の無機層の面を接触させることができる。

【0028】

接着促進剤またはプライマーなどの表面改変剤を用いて、少なくとも1つの無機層とバリア層との間の接着性を増大させることは本発明の範囲内である。

40

【0029】

無機層の一方と接触しているか、または実質的に接触しているポリマーバリア層は、酸素浸透値 (OPV) が $1.5 \text{ 立方センチメートル} \times 25 \text{ ミクロン} / \text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ 以下であり、好ましくは $0.50 \text{ 立方センチメートル} \times 25 \text{ ミクロン} / \text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ 以下であり、より好ましくは $0.16 \text{ 立方センチメートル} \times 25 \text{ ミクロン} / \text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ 以下である。好適なポリマーバリア層には、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、およびそれらの組み合わせが含まれる。一般に、ポリマーバリア層は、2つの無機層または他のポリマー層の接合を可能にする接着性を有する。しかし、プライマーまたは接着促進剤もまた、最終的な複合材の

50

バリア特性を損なわない場合には、無機層およびポリマー層を接合するために使用することができる。ポリマーバリア層は、無機層の間に配置された場合、バリア層および前記の中間接着剤層の両方として作用し得る。

【0030】

ポリマーバリア層の厚さは、 1.5 立方センチメートル $\times 25$ ミクロン/平方メートル \cdot 日 \cdot atm以下の必要な浸透係数を提供しなければならない。しかし、ポリマーバリアは、一般に、 0.01 から 75 ミクロンの範囲、より好ましくは 0.40 から 0.80 ミクロンの範囲の厚さを有し得る。さらに、本発明の1つの態様において、ポリマーバリア層は、最終の複合材フィルムを可撓性にするのに十分な可撓性でなければならない。剛直性または可撓性は、最終的用途、例えば、可撓性または剛直性の断熱パネルに依存する。

10

【0031】

本発明のポリマーバリア層は、英国特許GB第2210899号においてReveillにより記載されているポリマーバリアコーティング層とは異なる。このポリマーバリアコーティング層は、一方の表面が金属化处理され、薄いポリマーコーティングで上塗りされている。このコーティングは、何らかの固有的なバリア特性を有することは必要とされず、ポリエステル、ニトロセルロース、アクリル、塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデン、高温溶融コーティング、押し出し成型コーティングされた熱可塑性樹脂、および硬化システム樹脂などの樹脂に基づく水系、溶媒型または非溶媒型の熱可塑性ラッカーまたはインクを含んでいる。本発明のポリマーバリア層は、バリア層の選択が本発明の成功に重要であるために、Reveillの開示とは異なる。全体的な複合フィルムの予想外の結果、すなわち、 0.012 立方センチメートル/平方メートル \cdot 日 \cdot atm以下の酸素透過度が得られている。これは、Reveillの教示範囲には含まれない。

20

【0032】

本発明の複合フィルムは、優れたバリア特性を有することに加えて、上端を下端表面に熱溶着することによってパネル構造体の周囲に形成される能力を有し、それにより、真空を保持し、そして良好な断熱能力をもたらし得る密閉された構造体を得られる。溶着を容易にするために、複合フィルム的一方の面は、好ましくは、長時間およびパネルの使用条件のもとで真空および一体性を保持するような一体性を伴って、熱的に自身にヒートシールされ得るポリマーシーラント材の層を有する。好適なシーラント材には、非晶質ポリエステル、コポリエステル、ポリエステル混合物、ナイロン、ポリウレタン、ならびにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンビニルアルコール、エチレンビニルアセテートコポリマー、イオノマーおよび酸ポリマーを含むポリオレフィン類が含まれる。

30

【0033】

本発明を例示するために、下記の実施例が示される。すべての部および百分率は、別途されない限り、重量による。

【0034】

すべてのOTR測定は、ASTM D3985-81に従って、23 および50%のRHにおいて、 $+/-0.0002$ cc/m² \cdot 日 \cdot atmの感度の「MOCON SUPEROXTRAN」を使用して行われた。測定は、100%酸素をフィルム的一方の面で760mmHg(1atm)で使用し、そして100%窒素をもう一方の面で760mmHg(1atm)で使用して行われた。複合材フィルムのサンプルサイズは1040平方センチメートル(すなわち、160平方インチ)であった。

40

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 複数の異なる層を含有する複合フィルム構造体であって、

(a) 600 オングストローム以下の厚さを有し、かつ 0.8 立方センチメートル/平方メートル \cdot 日 \cdot atm以下の酸素透過度(OTR)を有する第1の無機層；

(b) 600 オングストローム以下の厚さを有し、かつ 0.8 立方センチメートル/平方メートル \cdot 日 \cdot atm以下の酸素透過度(OTR)を有する第2の無機層；および

(c) 1.5 立方センチメートル $\times 25$ ミクロン/平方メートル \cdot 日 \cdot atm以下の酸素浸透係数(OPV)を有するポリマーバリア層、

50

を含む複合フィルム構造体であり、

前記ポリマーバリア層(c)は前記第1(a)および第2(b)の無機層の少なくとも一方と接触しているか、または実質的に接触しており、前記第1(a)および第2(b)の無機層は中間の接着剤層によって互いに隔てられ、該複合フィルム構造体の酸素透過度(OTR)は0.012立方センチメートル/平方メートル・日・atm以下であり、前記酸素透過度(OTR)および酸素浸透係数(OPV)は、ASTM D3985-81に従って、23の温度および50%の相対湿度において、100%の酸素を760mmHg(1気圧)のもとで前記フィルム的一方の面で使用し、かつ100%窒素を760mmHg(1気圧)のもとで前記フィルムの反対側の面で使用して測定されたものであることを特徴とする複合フィルム構造体。

10

2. 前記ポリマーバリア層(c)は前記第1(a)および第2(b)の無機層の少なくとも一方と接触していることを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

3. 前記第1(a)および第2(b)の無機層は金属であることを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

4. 前記金属は、アルミニウム、ニッケル、銅、スズおよびステンレス鋼からなる群から選択されることを特徴とする3.に記載の複合フィルム構造体。

5. 前記金属は真空蒸着されたアルミニウムであることを特徴とする4.に記載の複合フィルム構造体。

6. 前記ポリマーバリア層は、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアクリロニトリルまたはそれらの組み合わせを含むことを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

20

7. 前記ポリマーバリア層は0.01から75ミクロンの厚さを有することを特徴とする2.に記載の複合フィルム構造体。

8. 前記ポリマーバリア層は0.40から0.80ミクロンの厚さを有することを特徴とする7.に記載の複合フィルム構造体。

9. 可撓性であり、かつロールに巻き取ることができることを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

10. 前記ポリマーバリア層(c)は前記第1(a)および第2(b)の無機層の間に配置されることを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

11. 前記ポリマーバリア層(c)は第1(a)および第2(b)の無機層の両方と接触しているか、または実質的に接触していることを特徴とする10.に記載の複合フィルム構造体。

30

12. 前記第1(a)および第2(b)の無機層は金属であることを特徴とする11.に記載の複合フィルム構造体。

13. 前記金属は真空蒸着されたアルミニウムであることを特徴とする12.に記載の複合フィルム構造体。

14. 前記第1(a)および第2(b)の無機層のそれぞれは350オングストローム以下の厚さを有することを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

15. 前記第1(a)および第2(b)の無機層のそれぞれは230オングストローム以下の厚さを有することを特徴とする14.に記載の複合フィルム構造体。

40

16. 1.に記載の複合フィルム構造体を熱的にヒートシールすることによって、真空を保持し、かつ良好な断熱性を提供し得るように調製されていることを特徴とする真空パネル断熱構造体。

17. 前記複合フィルム構造体的一方の面がヒートシール性ポリマーシーラントでコーティングされていることを特徴とする16.に記載の真空パネル断熱構造体。

18. 前記ヒートシール性ポリマーシーラントは、非晶質ポリエステル、コポリエステル、ポリエステル混合物、ナイロン、ポリウレタンおよびポリオレフィンからなる群から選択されることを特徴とする17.に記載の真空パネル断熱構造体。

19. 前記第1(a)および第2(b)の層は二酸化ケイ素または酸化アルミニウムからなることを特徴とする1.に記載の複合フィルム構造体。

50

20. 前記第1(a)および第2(b)の無機層は二酸化ケイ素または酸化アルミニウムからなることを特徴とする11.に記載の複合フィルム構造体。

【0035】

(用語)

「フィルムA」は、一方の面にアルミニウムで真空金属化处理(2.8の光学濃度)され、そして非金属化处理面に1.6 g/m²のコーティング重量でポリ塩化ビニリデンコポリマーが溶媒コーティングされたMylar(登録商標)の二軸延伸ポリエステルフィルムである。

【0036】

「フィルムC」は、一方の面にアルミニウムで真空金属化处理(2.8の光学濃度)され、そしてアルミニウム金属化处理層にポリ塩化ビニリデンコポリマーが1.8 g/m²のコーティング重量で溶媒コーティングされたMylar(登録商標)の二軸延伸ポリエステルフィルムである。

【0037】

「フィルムD」は、ポリビニルアルコールが0.5から1.0 g/m²のコーティング重量でコーティングされ、そしてポリビニルアルコールコーティングの上にアルミニウムで真空金属化处理(2.8の光学濃度)されたMylar(登録商標)の二軸延伸ポリエステルフィルムである。

【0038】

「フィルムE」は、フィルムの非金属化处理面に10 g/m²の溶媒コーティングされた非晶質コポリエステルを有する「フィルムD」である。

【0039】

(「フィルムA」および「フィルムC」に使用されたポリマーコーティング組成)

・コポリマー(>80%) 塩化ビニリデン/塩化ビニル

メタクリル酸メチル

アクリロニトリル

・フィラー(<10%) タルクおよびワックス

・抗ブロッキング剤(<5%) グリセロールモノステアレート

・加工助剤(<10%) ポリ(テレフタル酸/イソフタル酸

/エチレングリコール)

【0040】

(「フィルムE」に使用されたシーラントコーティング)

・コポリマー(コポリマーの混合物は全体の81.8%であった)

ポリ(テレフタル酸/アゼレイン酸/エチレングリコール)

ポリ(テレフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール)

ポリ(テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール)

・抗ブロッキング剤 <20% エルカアミド、ビスオレアミドおよび

オレアミド

・タルク <5% ケイ酸マグネシウム

【0041】

実施例1から3に関する様々な構造体物において、金属の必須な無機層およびポリマーバリア層に加えて、さらなる層を、サンプル製造を容易にするために用いた。熱または接着剤による積層化技術を使用した。他の技術および組み合わせも使用できる。

【0042】

(実施例1)

「フィルムC」を、熱蒸発プロセスを使用して、Mylar(登録商標)LBポリエステルの一方の面をアルミニウム金属化处理することによって調製した。一巻きのフィルムを真空チャンバーに入れ、チャンバー内で、フィルムを解き、冷たい方のフィルム面に気化させたアルミニウムに曝して堆積させた。ポリ塩化ビニリデンコポリマーコーティングを溶媒コーティングによって前記金属化处理面に塗布した。次いで、フィルムを熱

10

20

30

40

50

的に積層化して第2のフィルムにした。「フィルムE」を下記のように調製した。

【0043】

ポリエチレンイミンプライマー（水溶液）が逆グラビアコーティング技術を用いて最初に塗布される2層連続コーティングプロセスによって、ポリビニルアルコールコーティングのポリエステルフィルムを作製した。ポリエチレンイミン溶液は、ろ過水で希釈することによって、1%固体分で作製された。プライマーを乾燥して、 0.02 から 0.2 g/m^2 のポリエチレンイミンのコーティング重量が得られた。次いで、プライマー処理したポリエステルフィルムにポリビニルアルコールを第2のコーター部で上塗りした。 $95 \sim 98$ の湯を使用し、そして蒸気を散布して乾燥ポリビニルアルコールを10%溶液に希釈し、コーティング浴を作製した。冷却後、コーティングを、逆グラビアコーティング技術を使用して塗布した。コーティング速度は約500フィート/分（160メートル/分）であった。ポリビニルアルコールのコーティングを乾燥して、コーティング重量が0.5から 1.0 g/m^2 であるポリビニルアルコール層が得られた。次いで、生成物を、上記のように、ポリビニルアルコール面でアルミニウム真空金属化处理して、「フィルムD」の製造を完了させた。「フィルムE」として示される生成物を作製するために、「フィルムD」は、非金属化処理面に、テトラヒドロフランにおける17%の固体分のコポリエステル溶液がコーティングされた。コーティングを約700フィート/分（225メートル/分）で逆定量コーティングにより塗布し、コーティングを乾燥して、コーティング重量が 1.0 g/m^2 のコポリエステルコーティングを得た。

【0044】

「フィルムE」を、「フィルムC」にポリ塩化ビニリデンコポリマーコーティングを介して、金属面に対して「フィルムC」の金属面に熱的に積層化した。

【0045】

実施例1において、OPVが $< 0.16 \text{ cc} \times 25 \text{ ミクロン/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ であるポリビニルアルコールコーティング層が金属化处理層と接触している。第2の金属化处理層はポリ塩化ビニリデンコポリマーのコーティングを有する。コポリエステルコーティングを、包み込み用ポーチにするためのシーラント層として、底部に加えた。実施例1は、異なるバリア特性の2つのフィルム層を組み合わせたとときでさえも、 $0.00667 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ の予想計算値よりも10.7倍良好である $0.00062 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ と測定された予想外の低い実測OTRを示している。

【0046】

（実施例2）

実施例2は、「フィルムA」を「フィルムE」に各フィルムの金属面が向き合うように接着した2層接着積層物であり、中間の積層した接着剤層の使用を例示する。

【0047】

実施例2では、かなりバリア特性が異なるフィルムの組み合わせもまた予想外の相関比率に従うことが示される。実施例1の場合のように、OPVが $< 0.16 \text{ cc} \times 25 \text{ ミクロン/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ であるポリビニルアルコールコーティングが金属化处理層と接触している。しかし、実施例1とは異なり、第2の金属化处理層はバリアコーティングを有しておらず、したがって、低下したバリア特性を有する層として作用する。コポリエステルコーティングを底部に再度加えた。これは、包み込み用ポーチにするためのシーラント層として作用する。この積層物の実測OTRは $0.00109 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ であり、 $0.00760 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ の予想計算値の7倍を超えている。

【0048】

（実施例3）

実施例3を、実施例1の記載に従って、中間の積層した接着剤を使用して、2つの「フィルムD」フィルムを各フィルムの金属面が向き合うように一緒に接着して積層することによって作製した。

【0049】

実施例3は、さらにより大きなバリア特性のフィルムを組み合わせ、そしてより大きな相

10

20

30

40

50

乗作用効果さえも得て、それによって、優れたバリア特性が得られることを明らかにしている。実施例3は、それぞれがポリビニルアルコールコーティングの二軸延伸ポリエステルフィルムによって支持された金属層を有する2つの同一フィルムの接着剤積層体である。この複合フィルムにはシーラント層は存在していない。この複合フィルムは、前記積層体のバリア特性を示しており、そして前記真空断熱パネル用途用のポーチを作製するためには使用されなかった。この積層体の実測OTRは $0.00031 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ であり、 $0.00388 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ の予想計算値の12倍を超えている。

【0050】

(実施例における予想外の結果に関する考察)

表1には、本発明による様々なフィルムおよびフィルムの様々な積層物の厚さおよび酸素透過度(OTR)が示されている。

10

【0051】

【表1】

表 1

サンプル記号	厚さ (ミクロン)	実測OTR (CC/平方メート	
		ル・日・atm)	
「フィルムA」	25	0.0775*	20
「フィルムC」	12	0.0465	
「フィルムD」	12	0.00775	
「フィルムE」	12	0.00775	
実施例1	45	0.00062	30
実施例2	37	0.00109	
実施例3	25	0.00031	

【0052】

OTRの測定は、ASTM D3985-81を使用して、23 °Cおよび50%RHで、 $\pm 0.0002 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$ の感度の「MOCON SUPER OXTRAN」を使用して行われた。

* 文献から得られたOTRデータ

【0053】

実施例1から3の予想外の性能(表1)は、予想されたバリア特性、すなわち、下記の式に従って標準的な工業的方法により各サンプルについて計算されるOTRを上回る改善を例示している。

40

【0054】

$$1 / (\text{予想OTR}) = 1 / (\text{フィルムSのOTR}) + 1 / (\text{フィルムTのOTR})$$

【0055】

【表2】

表 2

実施例番号	フィルム S	フィルム S の OTR(cc/平方 メートル・日・ atm)	フィルム T	フィルム T の OTR(cc/平方 メートル・日・ atm)	予想 OTR (cc/平方メートル・ 日・atm)
1	「フィルム C」	0.0465	「フィルム E」	0.00775	0.00667
2	「フィルム A」	0.775*	「フィルム E」	0.00775	0.00760
3	「フィルム D」	0.00775	「フィルム D」	0.00775	0.00388

10

【 0 0 5 6 】

* 文献から得られた O T R データ

【 0 0 5 7 】

表 3 は、実施例 1、2 および 3 の複合材の実測 O T R で除された予想 O T R の計算された予想外の効果比とともに表 1 および 2 の組み合わせたデータをまとめている。これらのデータは図 4 にプロットされ、下記の式により規定される：

20

$$y = 0.19913 e^{(-0.1279X)}$$

(式中、y は、2 つのバリア層を組み合わせたときに予想されるバリアであり；x は実測 O T R / 予想 O T R の比である)。

R = 0.964 の回帰係数は、予想外の比の強い相関を示している。

【 0 0 5 8 】

【表 3】

実施例番号	OTR フィルム S (cc/平方メートル・ 日・atm)	OTR フィルム T (cc/平方メートル・ 日・atm)	予想 OTR (cc/平方メートル・ 日・atm)	実測 OTR (cc/平方メートル・ 日・atm)	予想外の 結果比
1	.0465	.00775	.00667	.00062	10.7
2	.775	.00775	.00760	.00109	7.1
3	.00775	.00775	.00388	.00031	12.5

30

【図面の簡単な説明】

40

【図 1】 実施例 1 の複合フィルム構造体を形成する層を示す図である。

【図 2】 実施例 2 の複合フィルム構造体を形成する層を示す図である。

【図 3】 実施例 3 の複合フィルム構造体を形成する層を示す図である。

【図 4】 予想酸素透過度で除された実測酸素透過度に対する予想酸素透過度のグラフである。

【図 1】

実施例 1

92ゲージの二軸延伸 ポリエステルフィルム
真空金属化処理アルミニウム
1.8g/m ² の塩化ビニリデンコポリマーの 溶媒コーティング物
真空金属化処理アルミニウム
0.8g/m ² のポリビニルアルコール
PEIプライマーの水性コーティング物
48ゲージの二軸延伸 ポリエステルフィルム
10g/mの非晶質コポリエステル 溶媒コーティング物

【図 2】

実施例 2

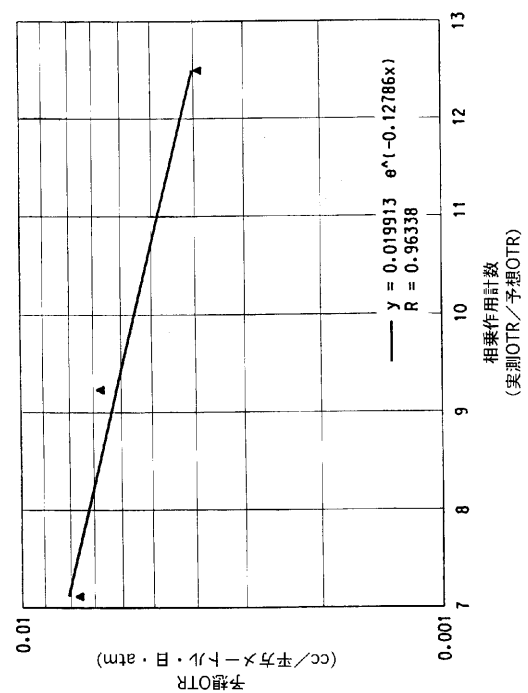
1.8g/m ² の塩化ビニリデンコポリマーの 溶媒コーティング物
92ゲージのMylar二軸延伸 ポリエステルフィルム
真空金属化処理アルミニウム
積層した接着剤層
真空金属化処理アルミニウム
0.8g/m ² のポリビニルアルコール
PEIプライマーの水性コーティング物
48ゲージの二軸延伸 ポリエステルフィルム
10g/mの非晶質コポリエステルの 溶媒コーティング物

【図 3】

実施例 3

48ゲージの二軸延伸 ポリエステルフィルム
PEIプライマーの水性コーティング物
0.8g/m ² のポリビニルアルコール
真空金属化処理アルミニウム
積層した接着剤層
真空金属化処理アルミニウム
0.8g/m ² のポリビニルアルコール
PEIプライマーの水性コーティング物
48ゲージの二軸延伸 ポリエステルフィルム

【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 チャン クリフォード チェン - シュウ
アメリカ合衆国 23112 バージニア州 ミッドロシアン セッジフィールド テラス 61
12
- (72)発明者 クランバーバッシュ ジョージ マートン ゴードン
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン ビレッジ オブ リンデル セイ
ント トーマス コート 6
- (72)発明者 ブリット デービッド ヘンリー
アメリカ合衆国 30189 ジョージア州 ウッドストック オーバーヒル ドライブ 632

審査官 加藤 浩

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第69642 (EP, A1)
特開平6 - 293103 (JP, A)
欧州特許出願公開第187458 (EP, A1)
特開昭62 - 156941 (JP, A)
特開昭62 - 156943 (JP, A)
特開昭58 - 148759 (JP, A)
特開昭60 - 040245 (JP, A)
特開平11 - 100659 (JP, A)
特表昭64 - 500179 (JP, A)
特開平06 - 234186 (JP, A)
特開昭60 - 060396 (JP, A)
特開昭49 - 134483 (JP, A)
特開平05 - 196195 (JP, A)
特開昭60 - 217962 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
C08J 7/04
C23C 14/20