

明細書

発明の名称：積層体、ブリスター容器、プレス・スルー・パッケージ、及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、ブリスター容器、プレス・スルー・パッケージ、及び積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] バリア性の高いフィルム積層体は、食品や医薬品等の包装材料に使用されている。医薬品分野において、錠剤やカプセルの個包装にはプレス・スルー・パッケージ（Press Through Package；以下、「PTP」と記載することがある）が用いられる。

内容物の劣化抑制のため、PTPの形成材料である樹脂フィルムには、水蒸気に対するバリア性が求められる。また、一般的に、PTPは深絞り成形により製造されるため、PTPの形成材料である樹脂フィルムには、良好な成形性が求められる。例えば、特許文献1及び2には、水蒸気に対するバリア性を向上させるため、フッ素系樹脂フィルムを積層した積層体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1： 日本国特開2014-028508号公報

特許文献2： 日本国特開2012-135980号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 発明者らは、バリア性の高いフッ素系の樹脂を用いて、水蒸気に対するバリア性の高い積層体を製造しようと鋭意検討を行った。その結果、フッ素系樹脂フ

ィルムを用いた積層体は、水蒸気に対するバリア性が高いものの、積層体にしたときのフッ素系樹脂層は、他の層との密着性が悪く、多層化させたときの界面が剥がれやすいという問題があることが分かった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、積層時に剥がれがなく、水蒸気透過率が低く、成形性が良好な積層体、該積層体を用いたブリスター容器及びプレス・スルー・パッケージ、並びに積層体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] すなわち、本発明は、以下の構成を採用した。

[1] 基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有する積層体であって、前記基材層が、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、又はビニル系樹脂のいずれか1種以上を含み、前記中間層が、ポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂とを含み、前記中間層の厚みが、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする積層体。

[2] 前記フッ素系樹脂層の前記中間層が形成されている面とは反対の面上に、第2の中間層と、第2の基材層とをさらにこの順で有する、[1]に記載の積層体。

[3] 前記フッ素系樹脂層が、ポリクロロ三フッ化エチレンを含む、[1]又は[2]に記載の積層体。

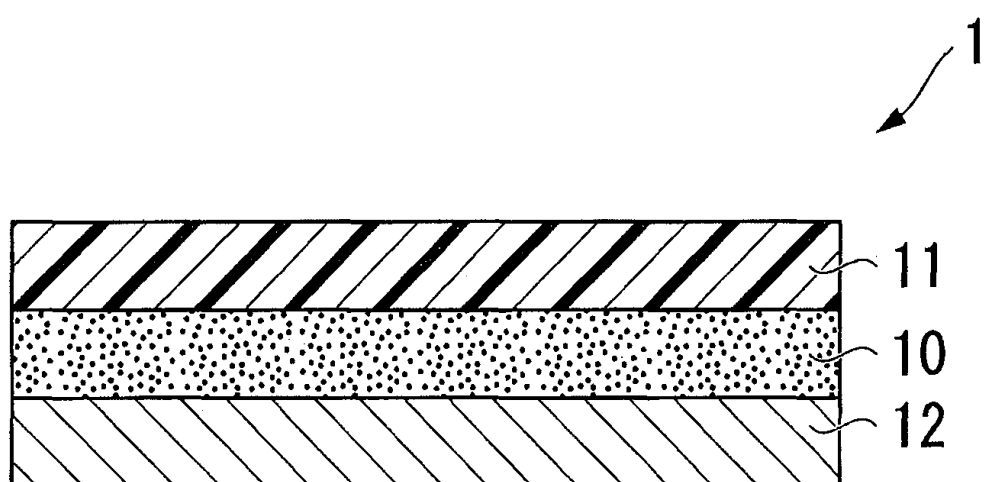
[4] 前記中間層に含まれるポリエチレン樹脂が、直鎖状低密度ポリエチレンである、[1]～[3]のいずれか1つに記載の積層体。

[5] 前記中間層の厚みが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の積層体。

[6] 前記中間層に含まれる変性ポリエチレン樹脂が、無水マレイン酸変性ポリエチレンである、[1]～[5]のいずれか1つに記載の積層体。

[7] 前記基材層に対する前記第2の基材層の厚みが、 0.5 倍～ 1.1 倍である[2]～[6]のいずれか1つに記載の積層体。

[图 1]



発明を実施するための形態

[0008] 以下、好適な実施の形態に基づき、本発明を説明する。

[0009] <積層体>

《第1実施形態》

本発明の積層体の第1実施形態について、図1を参照して説明する。

図1に示す本実施形態による積層体1は、基材層12と、中間層10と、フッ素系樹脂層11とがこの順で積層されている。中間層10は、接着剤層として機能し、中間層10を介して基材層12とフッ素系樹脂層11とが積層されている。

本実施形態の積層体1は、基材層12と、中間層10と、フッ素系樹脂層11との3層構造である。3層構造の積層体は、複雑な工程を経ずに製造することができ、また、積層体の各層の均一性がより向上するため好ましい。

以下、本発明を構成する各層について説明する。

[0010] [基材層]

本実施形態において、基材層12を形成する材料は、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、又はビニル系樹脂のいずれか1種以上である。

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂などが挙げられる。

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、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

ビニル系樹脂としては、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。

本実施形態においては、ポリエステル系樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好ましい。

[0011] 本実施形態においては、上記いずれか 1 種以上の樹脂を基材層 1 2 に用いることにより、例えば絞り成形における成形の際の成形性が良好となる。

[0012] 本実施形態において、基材層 1 2 の厚みは特に限定されず、一例を挙げると、下限値は、50 μm 以上、80 μm 以上、100 μm 以上が挙げられる。また、上限値は、250 μm 以下、220 μm 以下、200 μm 以下が挙げられる。

上記の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

[0013] [中間層]

本実施形態において、中間層は、ポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂とを含む。

ポリエチレン樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) が挙げられ、直鎖状低密度ポリエチレンであることが好ましい。

[0014] 変性ポリエチレン樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリエチレン樹脂であって、ポリエチレン樹脂中に、カルボキシ基や無水カルボン酸基等の酸官能基を有するものである。本実施形態においては、ポリエチレン樹脂を酸変性して得られたものが好ましい。

酸変性方法としては、有機過酸化物や脂肪族アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、ポリエチレン樹脂と酸官能基含有モノマーとを熔融混練するグラフト変性が挙げられる。

[0015] 変性前のポリエチレン樹脂材料は、原料モノマーとしてエチレンを含むものであれば限定されず、公知のポリエチレン樹脂が適宜用いられる。具体的には、ポリエチレン樹脂として上述した例の他、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体等のエチレン- α -オレフィン共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メ

タ) アクリル酸共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系共重合樹脂等が挙げられる。

[0016] 酸官能基含有モノマーは、エチレン性二重結合と、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基とを同一分子内に持つ化合物であって、各種の不飽和モノカルボン酸、ジカルボン酸、又はジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。

カルボキシ基を有する酸官能基含有モノマー(カルボキシ基含有モノマー)としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ナジック酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドービスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸(エンディック酸)などの α , β -不飽和カルボン酸モノマーが挙げられる。

カルボン酸無水物基を有する酸官能基含有モノマー(カルボン酸無水物基含有モノマー)としては、無水マレイン酸、無水ナジック酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水エンディック酸などの不飽和ジカルボン酸無水物モノマーが挙げられる。

これらの酸官能基含有モノマーは、中間層を構成する成分において1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0017] なかでも、酸官能基含有モノマーとしては、酸無水物基を有する酸官能基含有モノマーが好ましく、カルボン酸無水物基含有モノマーがより好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

酸変性に用いた酸官能基含有モノマーの一部が未反応である場合は、未反応の酸官能基含有モノマーによる接着力の低下を防ぐため、予め未反応の酸官能基含有モノマーを除去したものをを用いることが好ましい。

[0018] 本実施形態において、変性ポリエチレン樹脂は、無水マレイン酸変性ポリエチレンであることが好ましい。

[0019] 本実施形態において、ポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂との全質量100%としたとき、ポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂との全質量に対するポリエチレン樹脂の割合の下限値は、10%以上が好ましく、20%以上が

さらに好ましい。また、ポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂との全質量に対するポリエチレン樹脂の割合の上限値は、70%以下が好ましく、60%以下がさらに好ましい。例えば、ポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂との混合比は、[ポリエチレン樹脂] : [変性ポリエチレン樹脂] = 20 : 80 ~ 60 : 40 を取ることができる。

本実施形態においては、中間層にポリエチレン樹脂と変性ポリエチレン樹脂との混合材料を用いることにより、フッ素系樹脂層と基材層との間の密着性を向上することができる。このため、層間剥離が生じにくい積層体を提供することができる。

[0020] 本実施形態において、中間層の厚みは、5 μ m以上50 μ m以下であり、10 μ m以上30 μ m以下であることが好ましい。

本実施形態において、中間層の厚みを上記下限値以上とすることにより、密着性を向上させ、層間剥離を防止することができる。また、中間層の厚みを上記上限値以下とすることにより、厚膜化に起因する成形性の劣化を防止することができる。

[0021] [フッ素系樹脂層]

フッ素系樹脂層に用いられるフッ素系樹脂材料としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル (EPA)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体 (ETFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリクロロ三フッ化エチレン (PCTFE)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体 (ECTFE)、及びこれらの1種又は2種以上の混合物などを用いることができ、ポリクロロ三フッ化エチレン (PCTFE) が好ましい。

[0022] 本実施形態において、フッ素系樹脂層の厚みは特に限定されず、一例を挙げると、下限値は、5 μ m以上が好ましく、10 μ m以上がより好ましい。また、

上限値は、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $45\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、フッ素系樹脂層の厚みを上記下限値以上とすることにより、積層体の水蒸気透過率を低くすることができ、例えば、医薬品用のプレス・スルー・パッケージに用いた際に、高い防湿性を発揮し、水蒸気に起因する内容物の劣化を防止することができる。

本実施形態においては、フッ素系樹脂層の厚みを上記上限値以下とすることにより、生産コストを削減することができる。

[0023] <<第2実施形態>>

本発明の積層体の第2実施形態について、図2を参照して説明する。

図2に示す本実施形態の積層体1は、基材層12と、中間層10と、フッ素系樹脂層11と、第2の中間層13と、第2の基材層14とがこの順で積層されている。

5層構成の積層体は、積層体の強度が高まるため好ましい。また、5層構成の積層体は、積層構成両面側で対称となることにより、カールが生じにくくなるため好ましい。

本実施形態における、基材層、中間層、及びフッ素系樹脂層を構成する各材料については、前記第1実施形態において説明した各材料と同様である。

[0024] 本実施形態において、基材層を構成する材料と、第2の基材層と構成する材料とは、同一であってもよく異なってもよいが、同一の樹脂材料からなることが好ましい。

基材層に対する第2の基材層の厚みが、 0.5 倍～ 1.1 倍であることが好ましく、 0.9 倍～ 1.1 倍であることがより好ましく、 0.95 倍～ 1.05 倍であることが特に好ましい。

[0025] 本実施形態において、中間層を構成する材料と第2の中間層と構成する材料とは、同一であってもよく異なってもよいが、同一の樹脂材料からなることが好ましい。

中間層に対する第2の中間層の厚みが、0.9倍～1.1倍であることが好ましく、0.95倍～1.05倍であることがより好ましい。

[0026] 上述した本実施形態の積層体は、いずれの実施形態においても総膜厚が300 μm 以下であることが好ましく、290 μm 以下であることがより好ましい。

また、本実施形態の積層体の水蒸気透過率は0.5 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 時間以下であることが好ましく、0.4 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 時間以下であることがより好ましく、0.3 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 時間以下であることが特に好ましい。

[0027] <ブリスター容器、プレス・スルー・パッケージ>

本実施形態のブリスター容器及びプレス・スルー・パッケージは、前記本発明の第1又は第2実施形態の積層体を深絞り成形することによって製造される。

前記本発明の第1実施形態の積層体1を用いる場合、フッ素系樹脂層11が外側となるように成形する。

本実施形態のプレス・スルー・パッケージは、例えば、錠剤やカプセル剤の個包装に用いられる。前記本発明の積層体は、水蒸気透過率が低いため、錠剤やカプセル等の内容物の劣化を防止することができる。

[0028] <積層体の製造方法>

本発明の積層体は、前記基材層の原料となる樹脂と、前記中間層の原料となる樹脂と、前記フッ素系樹脂層の原料となる樹脂と、を同時に熔融押出成形することにより製造することが好ましい。

また、第2実施形態の積層体は、前記基材層の原料となる樹脂と、前記中間層の原料となる樹脂と、前記フッ素系樹脂層の原料となる樹脂と、前記第2の中間層の原料となる樹脂と、前記第2の基材層の原料となる樹脂と、を同時に熔融押出成形することにより製造することが好ましい。

実施例

[0029] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0030] < 3層構成の積層体の製造 >

《実施例 1～8、比較例 1～2》

基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有する3層構成の積層体を製造した。表 1 に示す各層の原料となる樹脂をそれぞれ別々に加熱溶融したものを、共押出多層成形が可能な押出機を用いて多層製膜を行い、基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有する3層構成の積層体を得た。

[0031]

[表 1]

	基材層	中間層	フッ素系樹脂層	総膜厚 (μm)
実施例 1	PET [200 μm]	中間層 1 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270
実施例 2	PET [200 μm]	中間層 2 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270
実施例 3	PET [200 μm]	中間層 3 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270
実施例 4	PET [200 μm]	中間層 4 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270
実施例 5	PET [200 μm]	中間層 5 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270
実施例 6	PET [165 μm]	中間層 1 [30 μm]	PCTFE [75 μm]	270
実施例 7	PET [130 μm]	中間層 1 [30 μm]	PCTFE [110 μm]	270
実施例 8	PET [90 μm]	中間層 1 [30 μm]	PCTFE [150 μm]	270
比較例 1	PET [200 μm]	中間層 6 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270
比較例 2	PET [200 μm]	中間層 7 [30 μm]	PCTFE [40 μm]	270

[0032] 表 1 中、各記号は以下の材料を意味する。[] 内の数値は各層の厚みである。

- ・PET：ポリエチレンテレフタレート樹脂。三菱化学（株）製NOVAPEX I 4を使用。
- ・PCTFE：ポリクロロ三フッ化エチレン樹脂。ダイキン工業（株）製DFO 050-C1を使用。
- ・中間層1～7：下記表2に示す中間層1～7。表2中における各材料の比率は質量比（%）である。

[0033]

[表 2]

中間層 1	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ 無水マレイン酸変性ポリエチレン(アドマー)=20/80
中間層 2	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ 無水マレイン酸変性ポリエチレン(アドマー)=50/50
中間層 3	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ 無水マレイン酸変性ポリエチレン(アドマー)=60/40
中間層 4	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ 無水マレイン酸変性ポリエチレン(アドマー)=70/30
中間層 5	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ 無水マレイン酸変性ポリエチレン(アドマー)=80/20
中間層 6	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)
中間層 7	マレイン酸変性ポリエチレン

[0034] ・評価

実施例1～8及び比較例1～2の各積層体について、以下の各試験を行った。

[0035] [水蒸気透過率測定]

上述の＜3層構成の積層体の製造＞に従って得られた積層体について、JIS K 7129：2008（A法）に準じて、水蒸気透過度計（Systech Instruments社製、製品名「L80-5000」）を使用し、セル温度40℃、相対湿度差90%RHの条件下にて測定した。水蒸気透過率は、24時間に透過した面積1平方メートル当たりの水蒸気のグラム数 $[g/m^2/24h]$ で表す。

[0036] [層間剥離試験]

上述の<3層構成の積層体の製造>に従って得られた積層体について、積層体の層間剥離を目視で観察した。また、積層体を深絞り成形し、成形後の各層の層間剥離の有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。

◎；深絞り成形前、深絞り成形後のいずれも、中間層とフッ素系樹脂層との界面、及び基材層と中間層との界面で、層間剥離が見られず良好であった。

○；深絞り成形前は層間剥離が見られず、深絞り成形後にも、中間層とフッ素系樹脂層との界面、及び基材層と中間層との界面で、層間剥離がほとんど見られなかった。

△；深絞り成形前は層間剥離が見られなかったが、深絞り成形後、中間層とフッ素系樹脂層との界面、もしくは基材層と中間層との界面で層間剥離が見られた。

×；深絞り成形前、深絞り成形後のいずれにおいて、中間層とフッ素系樹脂層との界面、もしくは基材層と中間層との界面で層間剥離が見られた。

[0037] [成形性]

積層体成形性は、プレス・スルー・パッケージを成形した際の成形不良の有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。

◎；深絞り部分の偏肉、深絞り後の形状保持が非常に良好であった。

○；深絞り部分の偏肉、深絞り後の形状保持がおおむね良好であった。

△；深絞り部分がわずかに偏肉し、もしくは深絞り後の形状保持ができていないものがあった。

×；深絞り部分が偏肉し、もしくは深絞り成形後に深絞り部分の形状が保持できていなかった。

[0038] [内容物の劣化]

実施例1～8及び比較例1～2の各積層体を用いてプレス・スルー・パッケージを製造し、パッケージ内に内容物試験用薬剤（潮解性のある）を入れ、内容物の劣化を下記の基準で評価した。この時、積層体のフッ素系樹脂層が外側となるようにプレス・スルー・パッケージを製造した。

○；内容物の劣化が見られなかった。

△；内容物の劣化がわずかに見られた。

×；内容物が著しく劣化していることが確認された。

[0039]

[表 3]

	水蒸気透過率 [g/m ² /24h]	層間剥離	成形性	内容物の劣化
実施例 1	0.15	◎	○	○
実施例 2	0.15	◎	○	○
実施例 3	0.15	○	○	○
実施例 4	0.15	○	○	○
実施例 5	0.15	○	○	○
実施例 6	0.08	◎	○	○
実施例 7	0.05	◎	○	○
実施例 8	0.04	◎	○	○
比較例 1	0.15	×	×	×
比較例 2	0.15	×	×	×

[0040] 上記結果に示した通り、本発明を適用した実施例 1～8 の積層体は、水蒸気透過率が低く、層間剥離をほとんど生じなかった。さらに成形性にも優れ、内容物の劣化も防止することができた。比較例 1～2 の積層体については、水蒸気透過率は実施例と同等であったものの、基材層と中間層との密着性もしくは中間層とフッ素系樹脂層との密着性の不良に起因して、内容物に劣化が見られた。

[0041] < 5 層構成の積層体の製造 >

《実施例 9～24、比較例 3～4》

基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層と、第 2 の中間層と、第 2 の基材層とをこの順で有する 5 層構成の積層体を製造した。表 4 に示す各層の原料となる樹脂をそれぞれ別々に加熱溶融したものを、共押出多層成形が可能な押出機を用いて多層製膜を行い、基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層と、第 2 の中間層と、第 2 の基材層とをこの順で有する 5 層構成の積層体を得た。

[0042]

《比較例 5、6》

比較例 5：ポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚：200 μm ）を用いた。

比較例 6：ポリクロロ三フッ化エチレンフィルム（膜厚：200 μm ）を用いた。

[0043]

[表 4]

	基材層	中間層	フッ素系樹脂層	第 2 の中間層	第 2 の基材層	総膜厚 (μm)
実施例 9	PET [100 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [100 μm]	270
実施例 10	PET [100 μm]	中間層 2 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 2 [15 μm]	PET [100 μm]	270
実施例 11	PET [100 μm]	中間層 3 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 3 [15 μm]	PET [100 μm]	270
実施例 12	PET [100 μm]	中間層 4 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 4 [15 μm]	PET [100 μm]	270
実施例 13	PET [100 μm]	中間層 5 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 5 [15 μm]	PET [100 μm]	270
比較例 3	PET [100 μm]	中間層 6 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 6 [15 μm]	PET [100 μm]	270
比較例 4	PET [100 μm]	中間層 7 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 7 [15 μm]	PET [100 μm]	270

[0044]

[表 5]

	基材層	中間層	フッ素系樹脂層	第 2 の中間層	第 2 の基材層	総膜厚 (μm)
実施例 14	PET [82 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [75 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [82 μm]	269
実施例 15	PET [65 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [110 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [65 μm]	270
実施例 16	PET [45 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [150 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [45 μm]	270
実施例 17	PP [100 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 1 [15 μm]	PP [100 μm]	270
実施例 18	PVC [100 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [40 μm]	中間層 1 [15 μm]	PVC [100 μm]	270
実施例 19	PET [105 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [30 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [105 μm]	270
実施例 20	PET [110 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [20 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [110 μm]	270
実施例 21	PET [115 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [10 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [115 μm]	270
実施例 22	PET [117 μm]	中間層 1 [15 μm]	PCTFE [5 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [117 μm]	269
実施例 23	PET [100 μm]	中間層 1 [15 μm]	ECTFE [40 μm]	中間層 1 [15 μm]	PET [100 μm]	270
実施例 24	PET [100 μm]	中間層 1 [30 μm]	PCTFE [20 μm]	中間層 1 [20 μm]	PET [50 μm]	220
比較例 5	PET [200 μm]	-	-	-	-	200
比較例 6	-	-	PCTFE [200 μm]	-	-	200

[0045]

表 4 及び 5 中、各記号は以下の材料を意味する。[] 内の数値は各層の厚みである。

- ・PET：ポリエチレンテレフタレート樹脂。三菱化学（株）製NOVAPLEX I 4を使用。
- ・PP：ポリプロピレン樹脂。サンアロマー株式会社製PS522Mを使用。
- ・PVC：ポリ塩化ビニル樹脂。

・PCTFE：ポリクロロ三フッ化エチレン樹脂。ダイキン工業（株）製DF0050-C1を使用。

・ECTFE：クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体。

・中間層１～７：上記表２に示す中間層１～７。

[0046] ・評価

実施例９～２４及び比較例３～６の各積層体について、上記と同様の方法により、水蒸気透過率、層間剥離、成形性、及び内容物の劣化について評価した。その結果を表６及び７に記載する。

[0047]

[表 6]

	水蒸気透過率 [g/m ² /24h]	層間剥離	成形性	内容物の劣化
実施例 9	0.15	◎	◎	○
実施例 10	0.15	◎	◎	○
実施例 11	0.15	○	◎	○
実施例 12	0.15	○	◎	○
実施例 13	0.15	○	◎	○
比較例 3	0.15	×	×	×
比較例 4	0.15	×	×	×

[0048]

[表 7]

	水蒸気透過率 [g/m ² /24h]	層間剥離	成形性	内容物の劣化
実施例 14	0.08	◎	◎	○
実施例 15	0.05	◎	◎	○
実施例 16	0.04	◎	◎	○
実施例 17	0.15	◎	◎	○
実施例 18	0.15	◎	◎	○
実施例 19	0.20	○	○	○
実施例 20	0.30	○	○	○
実施例 21	0.50	○	○	○
実施例 22	1.20	○	○	△
実施例 23	0.40	△	△	△
実施例 24	0.30	◎	△	○
比較例 5	20	—	△	×
比較例 6	0.03	—	×	○

[0049] 上記結果に示した通り、本発明を適用した実施例 9～24 の積層体は、水蒸気透過率が低く、層間剥離をほとんど生じなかった。さらに成形性にも優れ、内容物の劣化も防止することができた。比較例 3～6 の積層体については、水蒸気透過率は実施例と同等であったものの、基材層と中間層との密着性もしくは中間層とフッ素系樹脂層との密着性の不良に起因して、内容物に劣化が見られた。

符号の説明

[0050] 1、2：積層体、11：フッ素系樹脂層、10：中間層、12：基材層、13：第2の中間層、14：第2の基材層