

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5259072号
(P5259072)

(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 I
B 6 5 D 81/24 (2006.01)	B 6 5 D 81/24 D
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 3 2 B 27/28 (2006.01)	B 3 2 B 27/28 1 O 1
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 O 2
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 C
請求項の数 2 (全 36 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-291911 (P2006-291911)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成18年10月27日 (2006.10.27)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2008-105727 (P2008-105727A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年5月8日 (2008.5.8)	(74) 代理人	100111659
審査請求日	平成21年8月31日 (2009.8.31)		弁理士 金山 聡
審判番号	不服2012-9362 (P2012-9362/J1)	(72) 発明者	金村 行倫
審判請求日	平成24年5月21日 (2012.5.21)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		合議体	
		審判長	河原 英雄
		審判官	渡邊 真
		審判官	紀本 孝
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクカートリッジ包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクカートリッジを軟包装用袋に入れて真空包装したインクカートリッジ包装体において、上記の軟包装用袋が、基材フィルムの一方向の面に、無機酸化物の蒸着膜を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜の面に、一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、M は、金属原子を表し、n は、0 以上の整数を表し、m は、1 以上の整数を表し、n + m は、M の原子価を表す。) で表される少なくとも 1 種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及びノ又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を設け、更に、ガスバリア性塗布膜の面に、密度が 0.900 ~ 0.915 g / cm³ の範囲である直鎖状低密度ポリエチレンフィルムまたはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレンと共重合される α-オレフィンの混合比率が 1 ~ 50 重量%、密度が 0.890 ~ 0.915 g / cm³ であるエチレン-α-オレフィン共重合体フィルムからなるヒートシール性樹脂層を膜厚 0.1 ~ 2 g / m² (乾燥状態) のドライラミネート用接着剤層を介し積層した積層材を使用し、これを製袋してなる軟包装用袋からなることを特徴とするインクカートリッジ包装体。

【請求項 2】

前記基材フィルムが、2 軸延伸ポリエステル系樹脂フィルム、2 軸延伸ポリアミド系樹脂フィルム、または、2 軸延伸ポリオレフィン系樹脂フィルムからなることを特徴とする上記の請求項 1 に記載するインクカートリッジ包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクカートリッジ包装体に関し、更に詳しくは、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、その他等の諸物性に優れ、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れると共に透明性等を有し、例えば、インクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているインクカートリッジ包装体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、記録ヘッドに設けた複数の噴射ノズルからインクを噴射させて、文字や画像を用紙に記録するカラ印刷可能なインクジェットプリンタにおいては、シアン、マゼンタ、イエロ、ブラック等の各色のカラインクを内部に貯留するインクカートリッジが、それぞれ着脱可能に装着されている。

而して、上記のインクカートリッジは、通常、1色のインクを内部に貯留するインクカートリッジを非通気性の可撓性シートからなる包装用材料を用いて真空包装し、減圧状態で包装されているインクカートリッジの包装体として流通しているものである。

例えば、その一例として、1色のインクを内部に収容し、記録装置本体に前記インクの色毎に並べられて着脱可能に装着され、その装着状態で他のカートリッジ本体部と側面を対向しかつ上面を露出するカートリッジ本体部、及びそのカートリッジ本体部に貼付されるシート状のラベルからなるインクカートリッジと、そのインクカートリッジを前記記録装置本体への装着前に減圧状態で包装する、非通気性の可撓性シートからなる包装部材とからなるインクカートリッジの包装体であって、前記ラベルは、前記カートリッジ本体部の側面に沿って貼付される側面ラベル部と、その側面ラベル部から突出しその側面ラベル部から折り曲げられて前記カートリッジ本体部の上面に沿って貼付された上面ラベル部とからなり、前記上面ラベル部に前記インクの色情報を含んでおり、前記包装部材は、前記インクカートリッジを収容し内部を減圧した状態において、前記インクカートリッジの外形にほぼ沿って変形し、それにより前記側面ラベル部及び上面ラベル部を前記カートリッジ本体部の側面及び上面にそれぞれ押圧した状態にあることを特徴とするインクカートリッジの包装体が知られている（例えば、特許文献等1参照。）。

【特許文献1】特開2006-168216号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、上記の特許文献1に係るインクカートリッジの包装体においては、インクカートリッジを構成する外表面は、例えば、把持可能に突出形成された凸部、凸状のインクの吐出部、あるいは、着脱可能に装着する凹凸嵌合部、その他等を有し、一般に、インクカートリッジの外表面は、合成樹脂等を使用し、複雑な形状に成形されているというのが実状である。

而して、上記のように、非通気性の可撓性シートからなる包装部材が、ほぼ、インクカートリッジの外表面の形状に沿って変形し、それにより側面ラベル部及び上面ラベル部等を前記インクカートリッジ本体部の側面及び上面にそれぞれ押圧した状態に密閉包装されていると言うものの、上記の包装部材としての資質である、例えば、いわゆる、硬さ、腰等の風合い、柔らかさ、その他等に欠けると、真空包装による減圧状態に伴い、包装部材が、インクカートリッジの外表面の形状に追従することが極めて困難になり、しばしば、包装部材に多くのしわ等を発生し、例えば、そのしわ等が、インクカートリッジを構成する凸状のインクの吐出部を損傷し、インクが滲み出す恐れがあるという問題点があると共にその商品価値を著しく損なうという問題点がある。

また、上記のインクカートリッジの包装体を構成する包装部材としては、インクカートリッジの内部に貯留するインクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に

10

20

30

40

50

優れていることが要請されるものである。

そこで本発明は、インクカートリッジの外表面の形状に追従し、しわ等の発生を防止すると共に、例えば、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、その他等の諸物性に優れ、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れると共に透明性等を有し、例えば、インクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているインクカートリッジ包装体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、上記のような問題点を改良すべく種々検討の結果、まず、基材フィルムの一
10
方の面に、無機酸化物の蒸着膜を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜の面に、一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数1～8の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、 $n+m$ は、Mの原子価を表す。)で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を設け、更に、ガスバリア性塗布膜の面に、密度が $0.900 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の範囲である直鎖状低密度ポリエチレンフィルムまたはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレンと共重合される - オレフィンの混合比率が1～50重量%、密度が $0.890 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ であるエチレン・
20
・オレフィン共重合体フィルムからなるヒートシール性樹脂層を膜厚 $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態) のドライラミネート用接着剤層を介し積層した積層材を製造し、次いで、該積層材を使用し、これを製袋して軟包装用袋を製造し、しかる後、該軟包装用袋内に、1色のインクを内部に貯留するインクカートリッジを充填し、脱気しながら減圧状態でインクカートリッジを真空包装して、インクカートリッジ包装体を製造したところ、上記の積層材の柔軟性により、脱気しながら減圧状態で真空包装しても、上記の積層材が、インクカートリッジの外表面の形状に追従し、しわ等の発生を防止することができると共に、また、該積層材が、例えば、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、その他等の諸物性に優れ、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れると共に透明性等を有し、例えば、インクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているインクカートリッジ包装体を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。
30

【0005】

すなわち、本発明は、インクカートリッジを軟包装用袋に入れて真空包装したインクカートリッジ包装体において、上記の軟包装用袋が、基材フィルムの一
40
方の面に、無機酸化物の蒸着膜を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜の面に、一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数1～8の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、 $n+m$ は、Mの原子価を表す。)で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を設け、更に、ガスバリア性塗布膜の面に、直鎖状低密度ポリエチレンフィルムまたはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレンと共重合される - オレフィンの混合比率が1～50重量%であるエチレン・
・オレフィン共重合体フィルムからなるヒートシール性樹脂層を積層し、前記基材フィルムの他方の面に、表面基材フィルムを貼り合せた積層材を使用し、これを製袋してなる軟包装用袋からなることを特徴とするインクカートリッジ包装体に関するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明に係るインクカートリッジ包装体は、積層材を構成するヒートシール性樹脂層を、特に、直鎖状低密度ポリエチレンフィルムまたはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・
50
・オレフィン共重合体フィルム等の柔らかい、腰の低い樹脂フィルムで構成することにより、積層材の硬さ、腰等の風合い、柔軟性等の効果を創出し、これにより

、脱気しながら減圧状態で真空包装しても、上記の積層材が、インクカ - トリッジの外表面の形状に追従し、しわ等の発生を防止することができるものである。

また、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体は、積層材が、強度等を有して耐久性に優れ、かつ、耐熱性、防湿性、ヒ - トシ - ル性、耐ピンホ - ル性、耐突き刺し性、その他等にも優れ、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れていると共に静電防止性に優れ、更に、透明性等を有し、インクカ - トリッジ内に貯留するインクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているものであり、また、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れているという利点を有するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0007】

上記の本発明に係るインクカ - トリッジ包装体について図面等を用いて以下に更に詳しく説明する。

まず、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材の層構成についてその一二を例示して図面を用いて説明すると、図1、図2および図3は、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材についてその一二例の層構成を示す概略的断面図であり、図4および図5は、図1に示す本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材を使用し、これを製袋して製造した本発明に係る軟包装用袋、更に、その本発明に係る軟包装用袋内に、その開口部からインクカ - トリッジを充填し、脱気しながら減圧状態で真空包装したインクカ - トリッジ包装体についてその一例の構成を示す概略的斜視図

20

【0008】

まず、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材について、その一例を例示すれば、図1に示すように、基材フィルム1の一方の面に、無機酸化物の蒸着膜2を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜2の面に、一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数1~8の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、 $n+m$ は、Mの原子価を表す。) で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコ - ル系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコ - ル共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜3を設け、更に、ガスバリア性塗布膜3の面に、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム4またはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン - ・オレフィン共重合体フィルム4aからなるヒートシール性樹脂層5を積層した構成からなる積層材Aを例示することができる。

30

【0009】

次に、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材について、別の一例を例示すれば、図2に示すように、上記の図1に示す積層材において、その基材フィルム1の他方の面に、更に、表面基材フィルム6を積層した構成からなる積層材A₁を例示することができる。

更に、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材について、別の一例を例示すれば、図3に示すように、上記の図1に示す積層材において、ガスバリア性塗布膜3と、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム4またはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン - ・オレフィン共重合体フィルム4aからなるヒートシール性樹脂層5との層間に、更に、中間基材7を積層した構成からなる積層材A₂を例示することがでる。

40

上記の図2、図3において、符合、1、2、3、4、4a、5等の意味は、上記の図1に示すそれらと同じ意味である。

【0010】

上記の例示は、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材についてその例を例示するものであり、本発明はこれによって限定されるものではない。

例えば、図示しないが、上記の本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材において、無機酸化物の蒸着膜としては、同種ないし異種からなる2層以上の無機酸化

50

物の蒸着膜を重層して構成することができるものである。

また、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材においては、更に、他の基材等を任意に積層することもできるものである。

なお、図示しないが、上記の本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材において、各層を積層する場合には、例えば、ラミネ - ト用接着剤層を介して積層するドライラミネ - ト方式、あるいは、図示しないが、例えば、アンカ - コ - ト剤層、溶融押出樹脂層等を介して積層する溶融押出ラミネ - ト方式等により積層することができる。

【 0 0 1 1 】

次に、本発明において、上記の本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材を使用し、これを製袋して製造した本発明に係る軟包装用袋、更に、その本発明に係る軟包装用袋内に、その開口部からインクカ - トリッジを充填し、脱気しながら減圧状態で真空包装した本発明に係るインクカ - トリッジ包装体についてその一例を例示すると、まず、図 4 に示すように、上記の図 1 に示す本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材 A を使用する場合を例示して説明すると、まず、上記の図 1 に示す本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材 A を使用し、そのヒ - トシ - ル性樹脂層 5、5 の面を対向させて重ね合わせ、次いで、その外周周辺の端部をヒ - トシ - ルして、三方にシ - ル部 1 1、1 1、1 1 を形成すると共にその上方の端部に開口部 1 2 を形成して、三方シ - ル型の軟包装用袋 1 3 からなる袋状容器本体 B を製袋する。

次いで、本発明においては、図 5 に示すように、上記で製袋した図 4 に示す三方シ - ル型の軟包装用袋 1 3 からなる袋状容器本体 B の開口部 1 2 から、例えば、シアン、マゼンタ、イエロ - 、ブラック等のいずれかの 1 色のカラ - インクを内部に貯留するインクカ - トリッジ 1 4 を充填し、次いで、上記の袋状容器本体 B 内を脱気しながら減圧状態にして真空包装しながら、上記の三方シ - ル型の軟包装用袋 1 3 からなる袋状容器本体 B の開口部 1 2 をヒ - トシ - ルし、上方のシ - ル部 1 5 を形成して、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材 A を使用して製造した本発明に係るインクカ - トリッジ包装体 C を製造することができるものである。

【 0 0 1 2 】

上記の例示は、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材を使用して製造した本発明に係るインクカ - トリッジ包装体についてその一例を例示するものであり、本発明はこれによって限定されるものではないことは言うまでもないことである。

例えば、本発明においては、図示しないが、上記の図 2、図 3 等 に示す本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材を使用し、上記と同様にして、本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を製造することができるものである。

また、本発明においては、図示しないが、上記の軟包装用袋からなる袋状容器本体の形態としては、上記のように三方シ - ル型の軟包装用袋からなる袋状容器本体の代りに、例えば、二方シ - ル型、四方シ - ル型、ガセットシ - ル型、自立性型、ピロ - 包装型、その他等の任意の形態からなる軟包装用袋からなる袋状容器本体を製袋し、種々の軟包装用袋からなる袋状容器本体を使用することができるものである。

【 0 0 1 3 】

次に、本発明において、上記の本発明に係るインクカ - トリッジ包装体を構成する積層材、軟包装用袋、インクカ - トリッジ包装体等を構成する材料、その製造法等について説明すると、まず、本発明に係る積層材について説明すると、まず、該積層材を構成する基材フィルムとしては、これが、本発明に係る積層材、軟包装用袋、インクカ - トリッジ包装体等を構成する基本素材となること、更に、無機酸化物の蒸着膜、ガスバリア性塗布膜等を保持する基材であること等から、まず、それらの形成、加工等の条件に耐え、かつ、その特性を損なうことなくそれらを良好に保持し得ることができ、更に、本発明に係る積層材を使用し、これを製袋する際に、その加工作業性、耐熱性、滑り性、耐ピンホ - ル性、その他等の諸物性に優れ、更に、その他等の条件を充足し得る樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明において、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、具体的には、例えば、

ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (AS樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS樹脂)、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリカ - ボネ - ト系樹脂、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等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン樹脂等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタル系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明においては、上記の樹脂のフィルムないしシートの中でも、特に、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、ポリアミド系樹脂のフィルムないしシートを使用することが好ましいものである。

10

【0014】

本発明において、上記の各種の樹脂のフィルムないしシートとしては、例えば、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、押し出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他等の製膜化法を用いて、上記の各種の樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、2種以上の各種の樹脂を使用して多層共押し出し製膜化する方法、更には、2種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各種の樹脂のフィルムないしシートを製造し、更に、要すれば、例えば、テンタ方式、あるいは、チュープラ方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなる各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

本発明において、各種の樹脂のフィルムないしシートの膜厚としては、5 ~ 25 μm 位、より好ましくは、5 ~ 15 μm 位が望ましい。

20

【0015】

なお、上記の各種の樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度、その他等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、極く微量から数十%まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。

上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料、その他等を使用することができ、更には、改質用樹脂等も使用することができる。

30

【0016】

また、本発明において、各種の樹脂フィルムないしシートの表面には、無機酸化物の蒸着膜等との密接着性等を向上させるために、必要に応じて、予め、所望の表面処理層を設けることができるものである。

本発明において、上記の表面処理層としては、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理、その他等の前処理を任意に施し、例えば、コロナ処理層、オゾン処理層、プラズマ処理層、酸化処理層、その他等を形成して設けることができる。

上記の表面前処理は、各種の樹脂のフィルムないしシートと無機酸化物の蒸着膜との密接着性等を改善するための方法として実施するものであるが、上記の密接着性を改善する方法として、その他、例えば、各種の樹脂のフィルムないしシートの表面に、予め、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、アンカーコート剤層、接着剤層、あるいは、蒸着アンカーコート剤層等を任意に形成して、表面処理層とすることもできる。

40

上記の前処理のコート剤層としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。

【0017】

次に、本発明において、本発明に係る積層材を構成する無機酸化物の蒸着膜について説

50

明すると、かかる無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、化学気相成長法等により形成することができ、具体的には、例えば、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition法、CVD法）等を用いて形成することができる。

本発明においては、具体的には、基材フィルム的一方の面に、有機珪素化合物等の蒸着用モノマ - ガスを原料とし、キャリア - ガスとして、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを使用し、更に、酸素供給ガスとして、酸素ガス等を使用し、低温プラズマ発生装置等を利用する低温プラズマ化学気相成長法を用いて酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0018】

具体的に、上記の低温プラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法についてその一例を例示して説明すると、図6は、上記のプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法についてその概要を示す低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である。

本発明においては、図6に示すように、プラズマ化学気相成長装置21の真空チャンバ - 22内に配置された巻き出し口 - ル23から基材フィルム1を繰り出し、更に、該基材フィルム1を、補助口 - ル24を介して所定の速度で冷却・電極ドラム25周面上に搬送する。

而して、本発明においては、ガス供給装置26、27および、原料揮発供給装置28等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の蒸着用モノマ - ガス、その他等を供給し、それらからなる蒸着用混合ガス組成物を調整しながら原料供給ノズル29を通して真空チャンバ - 22内に該蒸着用混合ガス組成物を導入し、そして、上記の冷却・電極ドラム25周面上に搬送された、基材フィルム1の上に、グロー - 放電プラズマ30によってプラズマを発生させ、これを照射して、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を製膜化する。

本発明においては、その際に、冷却・電極ドラム25は、真空チャンバ - 22の外に配置されている電源31から所定の電力が印加されており、また、冷却・電極ドラム25の近傍には、マグネット32を配置してプラズマの発生が促進されている。

次いで、上記で基材フィルム1的一方の面に、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成した後、その基材フィルム1を、補助口 - ル33を介して巻き取り口 - ル34に巻き取って、本発明にかかるプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができるものである。

なお、図中、35は、真空ポンプを表す。

上記の例示は、その一例を例示するものであり、これによって本発明は限定されるものではないことは言うまでもないことである。

図示しないが、本発明においては、無機酸化物の蒸着膜としては、無機酸化物の蒸着膜の1層だけではなく、2層あるいはそれ以上を積層した多層膜の状態でもよく、また、使用する材料も1種または2種以上の混合物で使用し、また、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

【0019】

上記において、真空チャンバ - 内を真空ポンプにより減圧し、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$ Torr位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7}$ Torr位に調製することが望ましいものである。

また、原料揮発供給装置においては、原料である有機珪素化合物を揮発させ、ガス供給装置から供給される酸素ガス、不活性ガス等と混合させ、この混合ガスを原料供給ノズルを介して真空チャンバ - 内に導入されるものである。

この場合、混合ガス中の有機珪素化合物の含有量は、1～40%位、酸素ガスの含有量

10

20

30

40

50

は、10～70%位、不活性ガスの含有量は、10～60%位の範囲とすることができ、例えば、有機珪素化合物と酸素ガスと不活性ガスとの混合比を1：6：5～1：17：14程度とすることができる。

一方、冷却・電極ドラムには、電源から所定の電圧が印加されているため、真空チャンバ - 内の原料供給ノズルの開口部と冷却・電極ドラムとの近傍でグロー - 放電プラズマが生成され、このグロー - 放電プラズマは、混合ガスなかの1つ以上のガス成分から導出されるものであり、この状態において、基材フィルムを一定速度で搬送させ、グロー - 放電プラズマによって、冷却・電極ドラム周面上の基材フィルムの上に、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成することができるものである。

なお、このときの真空チャンバ - 内の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr 位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr 位に調製することが望ましく、また、基材フィルムの搬送速度は、10～300m/分位、好ましくは、50～150m/分位に調製することが望ましいものである。

【0020】

また、上記のプラズマ化学気相成長装置において、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜の形成は、基材フィルムの上に、プラズマ化した原料ガスを酸素ガスで酸化しながら SiOX の形で薄膜状に形成されるので、当該形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜は、緻密で、隙間の少ない、可撓性、柔軟性に富む連続層となるものであり、従って、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜のバリア性は、従来の真空蒸着法等によって形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と比較してはるかに高いものとなり、薄い膜厚で十分なバリア性を得ることができるものである。

また、本発明においては、SiOX プラズマにより基材フィルムの表面が、清浄化され、基材フィルムの表面に、極性基やフリー - ラジカル等が発生するので、形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と基材フィルムとの密着性が高いものとなるという利点を有するものである。

更に、上記のように酸化珪素等の無機酸化物の連続膜の形成時の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr 位、好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr 位に調製することから、従来の真空蒸着法により酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する時の真空度、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr 位に比較して低真空度であることから、基材フィルムを原反交換時の真空状態設定時間を短くすることができ、真空度を安定しやすく、製膜プロセスが安定するものである。

【0021】

本発明において、有機珪素化合物等の蒸着モノマ - ガスを使用して形成される酸化珪素の蒸着膜は、有機珪素化合物等の蒸着モノマ - ガスと酸素ガス等とが化学反応し、その反応生成物が、基材フィルムの一方向の面と密着し、緻密な、柔軟性等に富む薄膜を形成するものであり、通常、一般式 SiOX (ただし、Xは、0～2の数を表す) で表される酸化珪素を主体とする連続状の薄膜である。

而して、上記の酸化珪素の蒸着膜としては、透明性、バリア性等の点から、一般式 SiOX (ただし、Xは、1.3～1.9の数を表す。) で表される酸化珪素の蒸着膜を主体とする薄膜であることが好ましいものである。

上記において、Xの値は、蒸着モノマ - ガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギー等により変化するが、一般的に、Xの値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。

【0022】

また、上記の酸化珪素の蒸着膜は、酸化珪素を主体とし、これに、更に、炭素、水素、珪素または酸素の1種類、または、その2種類以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類を化学結合等により含有する蒸着膜からなることを特徴とするものである。

例えば、C - H結合を有する化合物、Si - H結合を有する化合物、または、炭素単位がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラ - レン状等になっている場合、更に、原料の有機珪素化合物やそれらの誘導体を化学結合等によって含有する場合があるものである。

具体例を挙げると、 CH_3 部位を持つハイドロカ - ボン、 SiH_3 シリル、 SiH_2 シリレン等のハイドロシリカ、 SiH_2OH シラノ - ル等の水酸基誘導体等を挙げることができる。

上記以外でも、蒸着過程の条件等を変化させることにより、酸化珪素の蒸着膜中に含有される化合物の種類、量等を変化させることができる。

而して、上記の化合物が、酸化珪素の蒸着膜中に含有する含有量としては、 $0.1 \sim 50\%$ 位、好ましくは、 $5 \sim 20\%$ 位が望ましいものである。

上記において、含有率が、 0.1% 未満であると、酸化珪素の蒸着膜の耐衝撃性、延展性、柔軟性等が不十分となり、曲げなどにより、擦り傷、クラック等が発生し易く、高いバリア性を安定して維持することが困難になり、また、 50% を越えると、バリア性が低下して好ましくないものである。

10

更に、本発明においては、酸化珪素の蒸着膜において、上記の化合物の含有量が、酸化珪素の蒸着膜の表面から深さ方向に向かって減少させることが好ましく、これにより、酸化珪素の蒸着膜の表面においては、上記の化合物等により耐衝撃性等を高められ、他方、基材フィルムの面との界面においては、上記の化合物の含有量が少ないために、基材フィルムと酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜との密着性が強固なものとなるという利点を有するものである。

【0023】

而して、本発明において、上記の酸化珪素の蒸着膜について、例えば、X線光電子分光装置 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)、二次イオン質量分析装置 (Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS) 等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析する方法を利用して、酸化珪素の蒸着膜の元素分析を行うことより、上記のような物性を確認することができる。

20

また、本発明において、上記の酸化珪素の蒸着膜の膜厚としては、膜厚 $50 \sim 4000$ 位であることが望ましく、具体的には、その膜厚としては、 $100 \sim 1000$ 位が望ましく、而して、上記において、 1000 、更には、 4000 より厚くなると、その膜にクラック等が発生し易くなるので好ましくなく、また、 100 、更には、 50 未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になることから好ましくないものである。

30

上記において、その膜厚は、例えば、株式会社理学製の蛍光X線分析装置 (機種名、RIX2000型) を用いて、ファンダメンタルパラメ - タ - 法で測定することができる。

また、上記において、上記の酸化珪素の蒸着膜の膜厚を変更する手段としては、蒸着膜の体積速度を大きくすること、すなわち、モノマ - ガスと酸素ガス量を多くする方法や蒸着する速度を遅くする方法等によって行うことができる。

【0024】

次に、上記において、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する有機珪素化合物等の蒸着用モノマ - ガスとしては、例えば、 $1.1.3.3$ - テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。

40

本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、 $1.1.3.3$ - テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された連続膜の特性等から、特に、好ましい原料である。

また、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等を使用することができる。

【0025】

50

また、本発明において、本発明に係る積層材を構成する無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、物理気相成長法等により形成することができ、具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレ-ティング法、イオンクラスター-ビ-ム法等の物理気相成長法(Physical Vapor Deposition法、PVD法)を用いて無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

本発明において、具体的には、金属または金属の酸化物を原料とし、これを加熱して蒸気化し、これを基材フィルム的一方の上に蒸着する真空蒸着法、または、原料として金属または金属の酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させて基材フィルム的一方の上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。

10

上記において、蒸着材料の加熱方式としては、例えば、抵抗加熱方式、高周波誘導加熱方式、エレクトロンビ-ム加熱方式(EB)等にて行うことができる。

【0026】

本発明において、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成する方法について、その具体例を挙げると、図7は、巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

図7に示すように、巻き取り式真空蒸着装置41の真空チャンバ-42の中で、巻き出し口-ル43から繰り出す基材フィルム1は、ガイド口-ル44、45を介して、冷却したコ-ティングドラム46に案内される。

而して、上記の冷却したコ-ティングドラム46上に案内された基材フィルム1の上に、るつぼ47で熱せられた蒸着源48、例えば、金属アルミニウム、あるいは、酸化アルミニウム等を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素ガス吹出口49より酸素ガス等を噴出し、これを供給しながら、マスク50、50を介して、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を成膜化し、次いで、上記において、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム1を、ガイド口-ル51、52を介して送り出し、巻き取り口-ル53に巻き取ることによって、本発明にかかる物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

20

なお、本発明においては、上記のような巻き取り式真空蒸着装置を用いて、まず、第1層の無機酸化物の蒸着膜を形成し、次いで、同様にして、該無機酸化物の蒸着膜の上に、更に、無機酸化物の蒸着膜を形成するか、あるいは、上記のような巻き取り式真空蒸着装置を用いて、これを2連に接続し、連続的に、無機酸化物の蒸着膜を形成することにより、2層以上の多層膜からなる無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

30

【0027】

上記において、金属または無機酸化物の蒸着膜としては、基本的には、金属の酸化物を蒸着した薄膜であれば使用可能であり、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、スズ(Sn)、ナトリウム(Na)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)等の金属の酸化物の蒸着膜を使用することができる。

而して、好ましいものとしては、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)等の金属の酸化物の蒸着膜を挙げることができる。

40

また、上記の金属の酸化物の蒸着膜は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等のように金属酸化物として呼ぶことができ、その表記は、例えば、SiOX、AlOX、MgOX等のようにMOX(ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。)で表される。

上記のXの値の範囲としては、ケイ素(Si)は、0~2、アルミニウム(Al)は、0~1.5、マグネシウム(Mg)は、0~1、カルシウム(Ca)は、0~1、カリウム(K)は、0~0.5、スズ(Sn)は、0~2、ナトリウム(Na)は、0~0.5、ホウ素(B)は、0~1.5、チタン(Ti)は、0~2、鉛(Pb)は、0~1、ジルコニウム(Zr)は0~2、イットリウム(Y)は、0~1.5の範囲の値をとることができる。

50

また、上記において、 $X = 0$ の場合、完全な金属であり、透明ではなく全く使用することができない、また、 X の範囲の上限は、完全に酸化した値である。

本発明において、一般的に、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al) 以外は、使用される例に乏しく、ケイ素 (Si) は、 $1.0 \sim 2.0$ 、アルミニウム (Al) は、 $0.5 \sim 1.5$ の範囲の値のものを使用することができる。

本発明において、上記のような無機酸化物の蒸着膜の膜厚としては、使用する金属、または、金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、 $50 \sim 2000$ 位、好ましくは、 $100 \sim 1000$ 位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。

また、本発明においては、無機酸化物の蒸着膜としては、使用する金属または金属の酸化物としては、1種または2種以上の混合物で使用し、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

【0028】

ところで、本発明において、本発明にかかる無機酸化物の蒸着膜として、例えば、物理気相成長法と化学気相成長法の両者を併用して異種の無機酸化物の蒸着膜の2層以上からなる複合膜を形成して使用することもできるものである。

而して、上記の異種の無機酸化物の蒸着膜の2層以上からなる複合膜としては、まず、基材フィルムの上に、化学気相成長法により、緻密で、柔軟性に富み、比較的にクラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着膜を設け、次いで、該無機酸化物の蒸着膜の上に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を設けて、2層以上からなる複合膜からなる無機酸化物の蒸着膜を構成することが望ましいものである。

勿論、本発明においては、上記とは逆に、基材フィルムの上に、先に、物理気相成長法により、無機酸化物の蒸着膜を設け、次に、化学気相成長法により、緻密で、柔軟性に富み、比較的にクラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着膜を設けて、2層以上からなる複合膜からなる無機酸化物の蒸着膜を構成することもできるものである。

【0029】

なお、本発明において、基材フィルムの面に、無機酸化物の蒸着膜を形成する場合、該基材フィルムの面と無機酸化物の蒸着膜の面との密着性等を向上させ、終局的には、その両者を強固に密着させて、その層間剥離（デラミ）等の発生を防止するために、上記の基材フィルムの表面に、予め、不活性ガスによるプラズマ処理を施してプラズマ処理面等を設けることが好ましいものである。

而して、本発明において、不活性ガスによるプラズマ処理面について説明すると、かかるプラズマ処理面としては、基材フィルムの一方向面に、気体をアーク放電により電離させることにより生じるプラズマガスを利用して表面改質を行うプラズマ表面処理法等を利用して、プラズマ処理面を形成することができる。

すなわち、本発明においては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、その他等の不活性ガスをプラズマガスとして使用するプラズマ表面処理法でプラズマ処理を行うことによりプラズマ処理面を形成することができる。

なお、本発明において、プラズマガスとしては、上記の不活性ガスに、更に、酸素ガスを添加した混合ガスを使用することもできる。

また、本発明において、不活性ガスによるプラズマ処理面を形成する場合、例えば、無機酸化物の蒸着膜を形成する直前に、インラインでプラズマ処理を行うことにより、基材フィルムの表面の水分、塵等を除去すると共にその表面の平滑化、活性化、その他等の表面処理を可能とすることから望ましいものである。

更に、本発明において、上記のプラズマ処理としては、プラズマ出力、プラズマガスの種類、プラズマガスの供給量、処理時間、その他等の条件を考慮してプラズマ放電処理をおこなうことが好ましいものである。

また、本発明において、プラズマを発生させる方法としては、例えば、直流グロー放電、高周波放電、マイクロ波放電、その他等の装置を利用して行うことができる。

また、本発明においては、大気圧プラズマ処理法等を利用してプラズマ処理面を形成することもできる。

【0030】

次に、本発明において、本発明に係る積層材を構成するガスバリア性塗布膜について説明すると、かかるガスバリア性塗布膜としては、例えば、一般式 $R1n M (OR2)_m$ (ただし、式中、 $R1$ 、 $R2$ は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、 M は、金属原子を表し、 n は、0 以上の整数を表し、 m は、1 以上の整数を表し、 $n + m$ は、 M の原子価を表す。) で表される少なくとも 1 種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合するガスバリア性組成物を調製する工程、基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に、必要ならば、酸素ガスによるプラズマ処理面を介して、上記のゾルゲル法によって重縮合するガスバリア性組成物を塗工して塗工膜を設ける工程、上記の塗工膜を設けた基材フィルムを、20 ~ 200 で、かつ、上記の基材フィルムの融点以下の温度で 10 秒 ~ 10 分間加熱処理して、上記の基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に、要すれば、酸素ガスによるプラズマ処理面を介して、上記のガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を形成する工程等を包含する製造工程により製造することができる。

10

【0031】

なお、本発明において、上記の本発明に係るガスバリア性塗布膜としては、一般式 $R1n M (OR2)_m$ (ただし、式中、 $R1$ 、 $R2$ は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、 M は、金属原子を表し、 n は、0 以上の整数を表し、 m は、1 以上の整数を表し、 $n + m$ は、 M の原子価を表す。) で表される少なくとも 1 種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合するガスバリア性組成物を調製し、これを使用し、基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に、2 層以上重層し、上記のガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を 2 層以上重層した複合ポリマ - 層を形成して製造することもできる。

20

【0032】

上記において、本発明に係るガスバリア性塗布膜を形成する一般式 $R1n M (OR2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、アルコキシドの部分加水分解物、アルコキシドの加水分解縮合物の少なくとも 1 種以上を使用することができ、また、上記のアルコキシドの部分加水分解物としては、アルコキシ基のすべてが加水分解されている必要はなく、1 個以上が加水分解されているもの、および、その混合物であってもよく更に、加水分解の縮合物としては、部分加水分解アルコキシドの 2 量体以上のもの、具体的には、2 ~ 6 量体のものを使用される。

30

【0033】

上記の一般式 $R1n M (OR2)_m$ で表されるアルコキシドにおいて、 M で表される金属原子としては、ケイ素、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、その他等を使用することができる。

而して、本発明において、好ましい金属としては、例えば、ケイ素、チタン等を挙げることができる。

40

また、本発明において、アルコキシドの用い方としては、単独又は 2 種以上の異なる金属原子のアルコキシドを同一溶液中に混合して使うこともできる。

【0034】

また、上記の一般式 $R1n M (OR2)_m$ で表されるアルコキシドにおいて、 $R1$ で表される有機基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - ブチル基、 i - ブチル基、 sec - ブチル基、 t - ブチル基、 n - ヘキシル基、 n - オクチル基、その他等のアルキル基を挙げることができる。

また、上記の一般式 $R1n M (OR2)_m$ で表されるアルコキシドにおいて、 $R2$ で表される有機基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - ブチル基、 sec - ブチル基、その他等を挙げることができる。

50

なお、本発明において、同一分子中にこれらのアルキル基は同一であっても、異なってもよい。

【0035】

而して、本発明において、上記の一般式 $R_1 n M (OR_2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、例えば、MがSiであるアルコキシシランを使用することが好ましいものである。

上記のアルコキシシランとしては、一般式 $Si (OR_a)_4$ (ただし、式中、 R_a は、低級アルキル基を表す。) で表されるものである。

上記において、 R_a としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、その他等が用いられる。

上記のアルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン $Si (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシシラン $Si (OC_2H_5)_4$ 、テトラプロポキシシラン $Si (OC_3H_7)_4$ 、テトラブトキシシラン $Si (OC_4H_9)_4$ 、その他等を使用することができる。

【0036】

また、本発明において、上記の一般式 $R_1 n M (OR_2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、例えば、一般式 $R_b n Si (OR_c)_{4-m}$ (ただし、式中、 n は、0以上の整数を表し、 m は、1、2、3の整数を表し、 R_b 、 R_c は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、その他を表わす。) で表されるアルキルアルコキシシランを使用することができる。

上記のアルキルアルコキシシランの具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン $CH_3 Si (OCH_3)_3$ 、メチルトリエトキシシラン $CH_3 Si (OC_2H_5)_3$ 、ジメチルジメトキシシラン $(CH_3)_2 Si (OCH_3)_2$ 、ジメチルジエトキシシラン $(CH_3)_2 Si (OC_2H_5)_2$ 、その他等を使用することができる。

上記のアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等は、単独又は2種以上を混合しても用いることができる。

また、本発明において、上記のアルコキシシランの縮重合物も使用することができ、具体的には、例えば、ポリテトラメトキシシラン、ポリテトラエトキシシラン、その他等を使用することができる。

【0037】

次に、本発明において、上記の一般式 $R_1 n M (OR_2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、例えば、Mが、Zrであるジルコニウムアルコキシドを使用することができる。

上記のジルコニウムアルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシジルコニウム $Zr (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシジルコニウム $Zr (OC_2H_5)_4$ 、テトライソプロポキシジルコニウム $Zr (i\text{-}C_3H_7)_4$ 、テトラ n ブトキシジルコニウム $Zr (OC_4H_9)_4$ 、その他等を使用することができる。

【0038】

また、本発明において、上記の一般式 $R_1 n M (OR_2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、例えば、Mが、Tiであるチタニウムアルコキシドを使用することができる。

上記のチタニウムアルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシチタニウム $Ti (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシチタニウム $Ti (OC_2H_5)_4$ 、テトライソプロポキシチタニウム $Ti (i\text{-}C_3H_7)_4$ 、テトラ n ブトキシチタニウム $Ti (OC_4H_9)_4$ 、その他等を使用することができる。

【0039】

更に、本発明において、上記の一般式 $R_1 n M (OR_2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、例えば、Mが、Alであるアルミニウムアルコキシドを使用することができる。

上記のアルミニウムアルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシアルミニウム

10

20

30

40

50

A1(OC₂H₅)₄、テトラエトキシアルミニウム
A1(OC₂H₅)₄、テトライソプロポキシアルミニウム
A1(iso-OC₃H₇)₄、テトラnブトキシアルミニウム
A1(OC₄H₉)₄、その他等を使用することができる。

【0040】

なお、本発明においては、上記のようなアルコキシドは、その2種以上を混合して用いてもよいものである。

而して、本発明において、特に、アルコキシシランとジルコニウムアルコキシドを混合して用いることによって、得られるガスバリア性塗布膜の靱性、耐熱性等を向上させることができるものである。

上記のジルコニウムアルコキシドの使用量は、上記のアルコキシシラン100重量部に対して10重量部以下の範囲であり、好ましくは、約5重量部位が好ましいものである。

上記において、10重量部を越えると、形成されるガスバリア性塗布膜が、ゲル化し易くなり、また、その膜の脆性が大きくなり、また、ガスバリア性塗布膜が剥離し易くなる傾向にあることから好ましくないものである。

【0041】

また、本発明において、特に、アルコキシシランとチタニウムアルコキシドを混合して用いることによって、得られるガスバリア性塗布膜の熱伝導率が低くなり、その耐熱性が著しく向上するという利点がある。

上記において、チタニウムアルコキシドの使用量は、上記のアルコキシシラン100重量部に対して5重量部以下の範囲であり、好ましくは、約3重量部位が好ましいものである。

上記において、5重量部を越えると、形成されるガスバリア性塗布膜の脆性が大きくなり、また、ガスバリア性塗布膜が剥離し易くなる傾向にあることから好ましくないものである。

【0042】

次に、本発明に係るガスバリア性塗布膜を形成するポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、ポリビニルアルコール系樹脂、または、エチレン・ビニルアルコール共重合体を単独で各々使用することができ、あるいは、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用することができ、而して、本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用することにより、ガスバリア性塗布膜のガスバリア性、耐水性、耐候性、その他等の物性を著しく向上させることができるものである。

特に、本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用することにより、上記のガスバリア性、耐水性、および耐候性等の物性に加えて、耐熱水性および熱水処理後のガスバリア性等に著しく優れたガスバリア性塗布膜を形成することができるものである。

【0043】

本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用する場合、それぞれの配合割合としては、重量比で、ポリビニルアルコール系樹脂：エチレン・ビニルアルコール共重合体＝10：0.05～10：6位であることが好ましく、更には、約10：1位の配合割合で使用することが更に好ましいものである。

【0044】

また、本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体との含有量は、上記のアルコキシドの合計量100重量部に対して5～500重量部の範囲であり、好ましくは、約20～200重量部位の配合割合でガスバリア性組成物を調製することが好ましいものである。

上記において、500重量部を越えると、ガスバリア性塗布膜の脆性が大きくなり、そ

10

20

30

40

50

の耐水性および耐候性等も低下する傾向にあることから好ましくなく、更に、5重量部を下回るとガスバリア性が低下することから好ましくないものである。

【0045】

本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂及びノ又はエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、まず、ポリビニルアルコール系樹脂としては、一般に、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものを使用することができる。

上記のポリビニルアルコール系樹脂としては、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコール系樹脂でも、もしくは、酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールでも、あるいは、OH基が変性された変性ポリビニルアルコール系樹脂でもよく、特に限定されるものではない。

10

上記ポリビニルアルコール系樹脂の具体例としては、株式会社クラレ製のRSポリマーであるRS-110(ケン化度=99%、重合度=1,000)、同社製のクラレポパールLM-20SO(ケン化度=40%、重合度=2,000)、日本合成化学工業株式会社製のゴーセノールNM-14(ケン化度=99%、重合度=1,400)等を使用することができる。

【0046】

また、本発明において、エチレン・ビニルアルコール共重合体としては、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物、すなわち、エチレン・酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものを使用することができる。

具体的には、酢酸基が数十モル%残存している部分ケン化物から、酢酸基が数モル%しか残存していないかまたは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではないが、ガスバリア性の観点から好ましいケン化度は、80モル%以上、より好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、95モル%以上であるものを使用することが望ましいものである

20

また、上記のエチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンに由来する繰り返し単位の含量(以下「エチレン含量」ともいう)は、通常、0~50モル%、好ましくは、20~45モル%であるものを使用することが好ましいものである。

上記のエチレン・ビニルアルコール共重合体の具体例としては、株式会社クラレ製、エパールEP-F101(エチレン含量;32モル%)、日本合成化学工業株式会社製、ソアノールD2908(エチレン含量;29モル%)等を使用することができる。

30

【0047】

次に、本発明において、本発明に係るガスバリア性塗布膜を形成するガスバリア性組成物について説明すると、かかるガスバリア性組成物としては、前述のような一般式 $R_1nM(O R_2)_m$ (ただし、式中、 R_1 、 R_2 は、炭素数1~8の有機基を表し、 M は、金属原子を表し、 n は、0以上の整数を表し、 m は、1以上の整数を表し、 $n+m$ は、 M の原子価を表す。)で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、上記のようなポリビニルアルコール系樹脂及びノ又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合するガスバリア性組成物を調製するものである。

【0048】

40

上記のガスバリア性組成物を調製するに際し、例えば、シランカップリング剤等も添加することができるものである。

而して、上記のシランカップリング剤としては、既知の有機反応性基含有オルガノアルコキシシランを用いることができる。

本発明においては、特に、エポキシ基を有するオルガノアルコキシシランが好適であり、それには、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、あるいは、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を使用することができる。

上記のようなシランカップリング剤は、1種ないし2種以上を混合して用いてもよい。

本発明において、上記のようなシランカップリング剤の使用量は、上記のアルコキシシ

50

ラン 100 重量部に対して 1 ~ 20 重量部位の範囲内で使用することができる。

上記において、20 重量部以上を使用すると、形成されるガスバリア性塗布膜の剛性と脆性とは大きくなり、また、ガスバリア性塗布膜の絶縁性および加工性が低下する傾向にあることから好ましくないものである。

【0049】

次に、上記のガスバリア性組成物において用いられる、ゾルーゲル法触媒、主として、重縮合触媒としては、水に実質的に不溶であり、かつ有機溶媒に可溶な第三アミンが用いられる。

具体的には、例えば、N、N - ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、その他等を使用することができる。

本発明においては、特に、N、N - ジメチルベンジルアミンが好適である。

その使用量は、アルコキシド、および、シランカップリング剤の合計量 100 重量部当り、0.01 ~ 1.0 重量部、好ましくは、約 0.03 重量部位使用することが好ましいものである。

また、上記のガスバリア性組成物において用いられる、酸としては、上記ゾルーゲル法の触媒、主として、アルコキシドやシランカップリング剤などの加水分解のための触媒として用いられる。

上記の酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸、ならびに、酢酸、酒石酸などの有機酸、その他等を使用することができる。

上記の酸の使用量は、アルコキシドおよびシランカップリング剤のアルコキシド分（例えばシリケート部分）の総モル量に対し 0.001 ~ 0.05 モル位、好ましくは、約 0.01 モル位を使用することが好ましいものである。

【0050】

更に、上記のガスバリア性組成物においては、上記のアルコキシドの合計モル量 1 モルに対して 0.1 ~ 100 モル、好ましくは、0.8 から 2 モルの割合の水をもちいることができる。

上記の水の量が、2 モルを越えると、上記のアルコキシシランと金属アルコキシドとから得られるポリマーが球状粒子となり、更に、この球状粒子同士が 3 次元的に架橋し、密度の低い、多孔性のポリマーとなり、而して、そのような多孔性のポリマーは、バリア性基材のガスバリア性を改善することができなくなることから好ましくないものである。

また、上記の水の量が 0.8 モルを下回ると、加水分解反応が進行しにくくなる傾向にあることから好ましくないものである。

【0051】

更にまた、上記のガスバリア性組成物において用いられる、有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブタノール、その他等を用いることができる。

更に、上記のガスバリア性組成物において、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体は、上記のアルコキシドやシランカップリング剤などを含む塗工液中で溶解した状態であることが好ましく、そのため上記の有機溶媒の種類が適宜選択されるものである。

ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用する場合には、n - ブタノールを使用することが好ましい。

本発明において、溶媒中に可溶化されたエチレン・ビニルアルコール共重合体は、例えば、ソアノール（商品名）として市販されているものを使用することができる。

上記の有機溶媒の使用量は、通常、上記のアルコキシド、シランカップリング剤、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体、酸およびゾルーゲル法触媒の合計量 100 重量部当り 30 ~ 500 重量部位である。

【0052】

次に、本発明においては、本発明に係るガスバリア性塗布膜は、具体的には、例えば、以下のようにして製造される。

まず、上記のアルコキシシラン等のアルコキシド、シランカップリング剤、ポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体、ゾルーゲル法触媒、酸、水、有機溶媒、および、必要に応じて、金属アルコキシド等を混合してガスバリア性組成物（塗工液）を調製する。

次に、上記のガスバリア性組成物（塗工液）中では次第に重縮合反応が進行する。

次いで、基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に、常法により、上記のガスバリア性組成物（塗工液）を通常の方法で塗布し、乾燥する。

而して、上記の乾燥により、上記のアルコキシシラン等のアルコキシド、金属アルコキシド、シランカップリング剤およびポリビニルアルコール系樹脂及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体等の重縮合が進行し、塗工膜が形成される。

更に、好ましくは、上記の塗布操作を繰り返して、２層以上からなる複数の塗工膜を積層する。

最後に、上記の塗工液を塗布した基材フィルムを 20 ～ 200 位で、かつ、基材フィルムの融点以下の温度、好ましくは、約 50 ～ 160 位の範囲の温度で、10 秒～10 分間加熱処理して、基材フィルムの一方向の面に形成した無機酸化物の蒸着膜の上に、上記のガスバリア性組成物（塗工液）によるガスバリア性塗布膜を１層ないし２層以上形成して、本発明に係るガスバリア性塗布膜を製造することができる。

このようにして得られた本発明に係るガスバリア性塗布膜は、酸素、水蒸気、水素、その他等のガスの透過を阻止するガスバリア性に優れているものである。

【0053】

なお、本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂の代わりに、エチレン・ビニルアルコール共重合体、あるいは、ポリビニルアルコール系樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体との両者を用いて、上記と同様に、塗工、乾燥および加熱処理を行うことにより製造される本発明に係るガスバリア性塗布膜においては、例えば、ボイル処理、レトルト処理等の熱水処理後のガスバリア性が更に向上するという利点を有するものである。

【0054】

更に、本発明においては、上記のようにエチレン・ビニルアルコール共重合体、あるいは、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用しない場合、すなわち、ポリビニルアルコール系樹脂のみを使用して、本発明に係るガスバリア性塗布膜を製造する場合には、熱水処理後のガスバリア性を向上させるために、例えば、予め、ポリビニルアルコール系樹脂を使用したガスバリア性組成物を塗工して第１の塗工層を形成し、次いで、その塗工層の上に、エチレン・ビニルアルコール共重合体を含有するガスバリア性組成物を塗工して第２の塗工層を形成し、それらの複合層を形成することにより、本発明に係るガスバリア性塗布膜のガスバリア性を向上させることを可能とするものである。

【0055】

更にまた、上記のエチレン・ビニルアルコール共重合体を含有するガスバリア性組成物により形成される塗工層、または、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ含有するガスバリア性組成物により形成される塗工層を、複数層重層して形成することによっても、本発明に係るガスバリア性塗布膜のガスバリア性の向上に有効な手段となるものである。

【0056】

次に、本発明に係るガスバリア性塗布膜の製造法について、アルコキシドとして、アルコキシシランをする場合を事例としてその作用を説明すると、まず、アルコキシシランおよび金属アルコキシドは、添加された水によって、加水分解される。

その際、酸が加水分解の触媒となる。

次いで、ゾルーゲル法触媒の働きによって、生じた水酸基からプロトンが奪取され、加水分解生成物同士が脱水重縮合する。

このとき、酸触媒により同時にシランカップリング剤も加水分解されて、アルコキシ基が水酸基となる。

また、塩基触媒の働きにより、エポキシ基の開環も起こり、水酸基が生じる。

加水分解されたシランカップリング剤と加水分解されたアルコキシドとの重縮合反応も進行する。

さらに、反応系にはポリビニルアルコール系樹脂、または、エチレン・ビニルアルコール共重合体、または、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とが存在するため、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体が有する水酸基との反応も生じる。

生成する重縮合物は、例えば、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 、その他等の結合からなる無機質部分と、シランカップリング剤に起因する有機部分とを含有する複合ポリマーを構成する

10

上記の反応においては、例えば、下記の式 (III) に示される部分構造式を有し、更に、シランカップリング剤に起因する部分を有する直鎖状のポリマーがまず生成する。

このポリマーは、OR基（エトキシ基などのアルコキシ基）が、直鎖状のポリマーから分岐した形で有する。

このOR基は、存在する酸が触媒となって加水分解されてOH基となり、ゾルーゲル法触媒（塩基触媒）の働きにより、まず、OH基が、脱プロトン化し、次いで、重縮合が進行する。

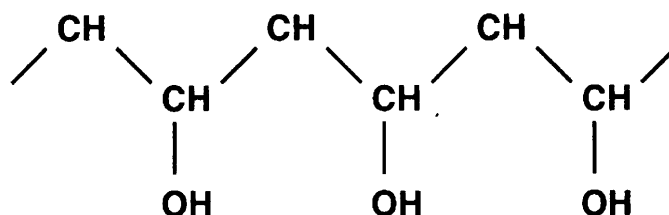
すなわち、このOH基が、下記の式 (I) に示されるポリビニルアルコール系樹脂、または、下記の式 (II) に示されるエチレン・ビニルアルコール共重合体と重縮合反応し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有する、例えば、下記の式 (IV) に示される複合ポリマー、あるいは、下記の式 (V) 及び (VI) に示される共重合した複合ポリマーが生じると考えられるものである。

20

【0057】

【化1】

式【I】

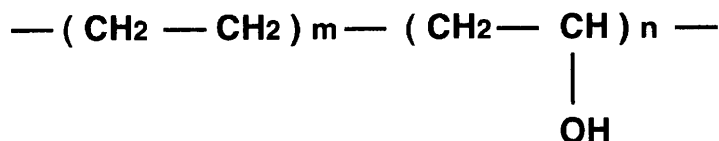


30

【0058】

【化2】

式【II】



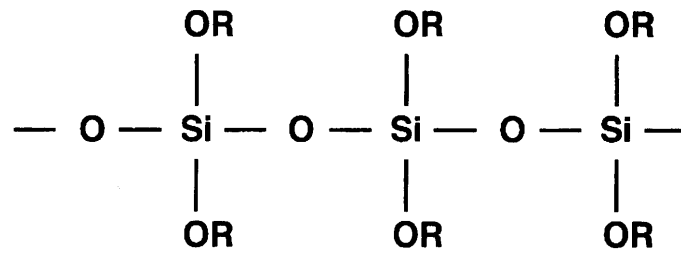
40

上式において、m,nは1以上の整数を表す。

【0059】

【化 3】

式【Ⅲ】

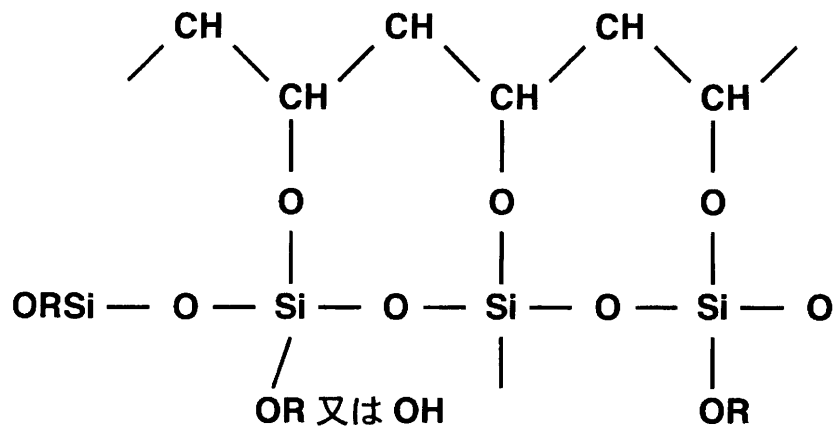


10

【 0 0 6 0 】

【化 4】

式【Ⅳ】



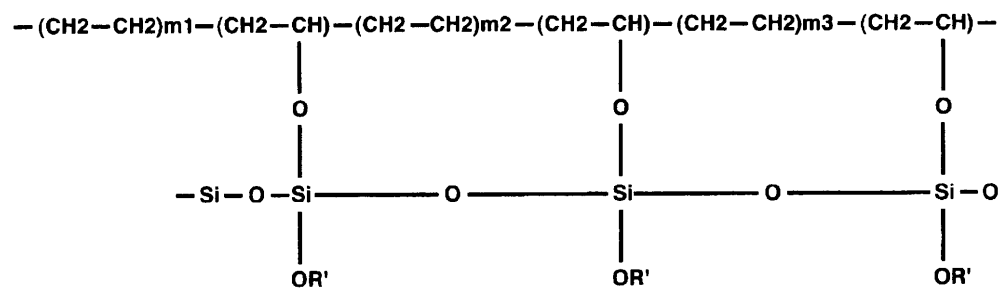
20

30

【 0 0 6 1 】

【化 5】

式【Ⅴ】



40

上式において、R' は H 又はアルキル基を表し、

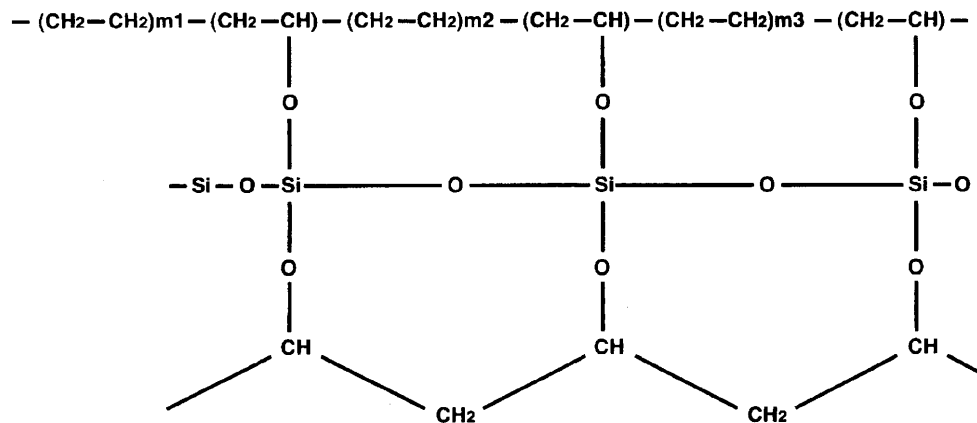
そして m1,m2,m3, は 1 以上の整数を表す。

【 0 0 6 2 】

50

【化 6】

式【VI】



10

20

上式において、 $m1, m2, m3$, は 1 以上の整数を表す。

【0063】

上記の反応は常温で進行し、ガスバリア性組成物（塗工液）は、調製中に粘度が増加する。

このガスバリア性組成物（塗工液）を、基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に塗布し、加熱して溶媒および重縮合反応により生成したアルコールを除去すると、重縮合反応が完結し、基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に透明な塗工層が形成される。

30

上記の塗工層を複数層積層する場合には、層間の塗工層中の複合ポリマー同士も縮合し、層と層との間が強固に結合する。

更に、シランカップリング剤の有機反応性基や、加水分解によって生じた水酸基が基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の表面の水酸基等と結合するため、基材フィルムの一方向の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の表面と、塗工層との密着性、接着性等も良好なものとなるものである。

【0064】

本発明の方法においては、添加される水の量が、アルコキシド類 1 モルに対して 0.8 ~ 2 モル、好ましくは、1.5 モルに調節されているため、上記の直鎖状のポリマーが形成される。

40

このような直鎖状ポリマーは、結晶性を有し、非晶質部分の中に多数の微小の結晶が埋包された構造をとる。

このような結晶構造は、結晶性有機ポリマー（例えば、塩化ビニリデンやポリビニルアルコール）と同様であり、さらに極性基（OH 基）が部分的に分子内に存在し、分子の凝集エネルギーが高く分子鎖剛性も高いため良好なガスバリア性を示す。

【0065】

本発明に係るガスバリア性塗布膜は、上記のような優れた特性を有するので、バリア性基材として有用であり、特に、ガスバリア性（ O_2 、 N_2 、 H_2O 、 CO_2 、その他等の透過を遮断、阻止する）に優れるため、バリア性基材として、好適に使用されるものであ

50

る。

特に、 H_2 、 N_2 、 CO_2 ガス、ヘリウムガス、その他等のガス等を充填した、いわゆる、その優れたガスバリア性が、充填ガスの保持に極めて有効となる。

更に、本発明に係るガスバリア性塗布膜は、熱水処理、特に、高圧熱水処理に優れ、極めて優れたガスバリア性特性を示すものである。

【0066】

本発明においては、無機酸化物の蒸着膜とガスバリア性塗布膜とが、例えば、加水分解・共縮合反応による化学結合、水素結合、あるいは、配位結合などを形成し、無機酸化物の蒸着膜とガスバリア性塗布膜との密着性が向上し、その2層の相乗効果により、より良好なガスバリア性の効果を発揮し得るものである。

上記の本発明のガスバリア性組成物を塗布する方法としては、例えば、グラビアロールコーターなどのロールコート、スプレーコート、スピニング、刷毛、バーコード、アプリケーション等の塗布手段により、1回あるいは複数回の塗布で、乾燥膜厚が、 $0.01 \sim 30 \mu m$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 10 \mu m$ 位の塗工膜を形成することができ、更に、通常的环境下、 $50 \sim 300$ 、好ましくは、 $70 \sim 200$ の温度で、 $0.005 \sim 60$ 分間、好ましくは、 $0.01 \sim 10$ 分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、本発明の第1または第2のガスバリア性塗布膜を形成することができる。

また、必要ならば、本発明のガスバリア性組成物を塗布する際に、予め、無機酸化物の蒸着膜の上に、プライマー剤等を塗布することもできるものであり、また、コロナ放電処理あるいはプラズマ処理、その他等の前処理を任意に施すことができるものである。

【0067】

次に、本発明において、本発明に係る積層材、軟包装用袋、インクカートリッジ包装体等を構成するヒートシール性樹脂層としての直鎖状低密度ポリエチレンフィルムまたはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・オレフィン共重合体フィルム等について説明すると、まず、上記の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムとしては、例えば、密度が、約 $0.900 \sim 0.915 g/cm^3$ 、また、メルトフロ-レイト(MFR)が、 $0.50 \sim 10.0 g/10$ 分位の範囲内にある直鎖状低密度ポリエチレンのフィルムないしシートを使用することができる。

而して、本発明においては、特に、密度が、上記のような範囲内にある直鎖状低密度ポリエチレンを使用することにより、柔らかい、腰の低いフィルムを構成することができ、更に、これにより、積層材の硬さ、腰等の風合い、柔軟性等の効果を創出し、これにより、脱気しながら減圧状態で真空包装しても、上記の積層材が、インクカートリッジの外表面の形状に追従し、しわ等の発生を防止することができるというものである。

本発明において、上記の直鎖状低密度ポリエチレンとしては、モノマ-として、エチレン、更には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、その他等のオレフィンを使用し、例えば、チ-グラ-・ナッタ系あるいはCr系触媒等を使用し、例えば、低圧法、スラリ-法、溶液法、気相法、その他等の重合方法を用いて、エチレンを単独、あるいは、エチレンと他のオレフィンとを共重合させてなる長鎖分岐をもたないエチレンの単独重合体あるいはエチレンと他のオレフィンとの共重合体等を使用することができる。

なお、本発明において、メルトフロ-レイト(MFR)とは、JIS K6921に準拠した手法から測定したものであり、また、密度は、JIS K7112に準拠した手法から測定したものである。

以下、同様である。

【0068】

また、本発明において、上記のシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・オレフィン共重合体フィルムとしては、密度が、 $0.890 \sim 0.915 g/cm^3$ 、また、メルトフロ-レイト(MFR)が、 $0.50 \sim 10.0 g/10$ 分位の範囲内にあるフィルムを使用することができる。

而して、本発明においては、特に、密度が、上記のような範囲内にあるシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・ - オレフィン共重合体を使用することにより、柔らかい、腰の低いフィルムを構成することができ、更に、これにより、積層材の硬さ、腰等の風合い、柔軟性等の効果を創出し、これにより、脱気しながら減圧状態で真空包装しても、上記の積層材が、インクカ - トリッジの外表面の形状に追従し、しわ等の発生を防止することができるというものである。

本発明において、上記のシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・ - オレフィン共重合体としては、例えば、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキサンの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキサンとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒（シングルサイト触媒）を使用して、エチレンと・オレフィンとを共重合してなるエチレン・ - オレフィン共重合体を使用することができる。

10

上記のメタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである（以下、メタロセン触媒は、シングルサイト触媒と同等の意味である。）。

具体的には、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン・ - オレフィン共重合体としては、三菱化学株式会社製の商品名「カ - ネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュ - 」、米国、エクソン・ケミカル（EXXON・CHEMICAL）社製の商品名「エクザクト（EXACT）」、米国、ダウ・ケミカル（DOW・CHEMICAL）社製の商品名「アフィニティ - （AFFINITY）」、商品名「エンゲ - ジ（ENGAGE）」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ - オレフィン共重合体を使用することができる。

20

【0069】

上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ - オレフィン共重合体について更に詳述すると、具体的には、例えば、メタロセン系遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物との組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒（いわゆるカミンスキ - 触媒を含む）を使用し、エチレンと・オレフィンとを共重合させてなるエチレン・ - オレフィン共重合体を使用することができる。

なお、上記のメタロセン触媒は、無機物に担持されて使用されることもある。

上記において、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば、IVB族から選ばれる遷移金属、具体的には、チタニウム（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオニル基または置換フルオニル基が1ないし2個結合しているか、あるいは、これらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリ - ル基、アセチルアセトナ - ト基、カルボニル基、窒素分子、酸素分子、ルイス塩基、ケイ素原子を含む置換基、不飽和炭化水素等の配位子を有するものを使用することができる。

30

また、上記において、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、または鎖状あるいは環状アルミノキサン等を使用することができる。

ここで、アルキルアルミニウムとしては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等を使用することができる。

40

また、鎖状あるいは環状アルミノキサンとしては、例えば、アルキルアルミニウムと水を接触させて生成することができる。

例えば、重合時に、アルキルアルミニウムを加えておき、後に水を添加するか、あるいは、錯塩の結晶水または有機・無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることで生成することができる。

次にまた、上記において、メタロセン触媒を担持させる無機物としては、例えば、シリ

50

カゲル、ゼオライト、珪素土等を使用することができる。

【0070】

次に、上記において、重合方法としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等の各種の重合方法で行なうことができる。

また、上記の重合は、バッチ式あるいは連続式等のいずれの方法でもよい。

上記において、重合条件としては、重合温度、 $-100 \sim 250$ 、重合時間、5分～10時間、反応圧力、常圧～ 300 Kg/cm^2 位である。

更に、本発明において、エチレンと共重合されるモノマーである α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセン等を使用することができる。

上記の α -オレフィンは、単独で使用してもよく、また、2以上を組み合わせで使用することもできる。

また、上記の α -オレフィンの混合比率は、例えば、1～50重量%、望ましくは、10～30重量%とすることが好ましい。

而して、本発明において、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体の物性は、例えば、分子量、 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、密度、 $0.890 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、メルトフロ-レ-ト〔MFR〕、 $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 位である。

なお、本発明においては、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体には、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド等）、難燃化剤、無機ないし有機充填剤、染料、顔料等を任意に添加して使用することができる。

【0071】

而して、本発明において、上記のヒ-トシ-ル性樹脂層を構成する直鎖状（線状）低密度ポリエチレンフィルムまたはシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体フィルムの中でも、特に、熱によって溶融し相互に融着し得るものであって、柔軟性、可撓性等に富み、更に、厚の低い樹脂フィルムであるシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体フィルムを使用することが特に好ましいものである。

上記の樹脂のフィルムないしシートは、単層ないし多層で使用することができ、また、上記の樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、 $5 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0072】

次に、本発明において、本発明に係る積層材、軟包装用袋、インクカ-トリッジ包装体等を構成する表面基材フィルムあるいは中間基材について説明すると、かかる表面基材フィルムとしては、これが前述の基材フィルムと同様に、本発明に係る積層材、軟包装用袋、インクカ-トリッジ包装体等を構成する基本ないし補助素材となることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、その強度に優れ、更に、耐熱性、防湿性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、透明性、その他等に優れた樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

具体的には、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリカ-ボネ-ト系樹脂、ポリアセタ-ル系樹脂、フッ素系樹脂、その他等の強靱な樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

而して、上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、未延伸フィルム、あるいは、一軸方向または二軸方向に延伸した延伸フィルム等のいずれのものでも使用することができる。

また、本発明において、その樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、強度、耐突き刺し性、剛性、その他等について必要最低限に保持され得る厚さであればよく、厚すぎると、コストを上昇するといふ欠点もあり、逆に、薄すぎると、強度、耐突き刺し性、剛性、その他等が低下して好ましくないものである。

本発明においては、上記のような理由から、約 $10\ \mu\text{m}$ ないし $100\ \mu\text{m}$ 位、好ましくは、約 $12\ \mu\text{m}$ ないし $50\ \mu\text{m}$ 位が最も望ましい。

而して、本発明においては、上記のような樹脂のフィルムないしシートの中でも、特に、厚さ $15\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 位の2軸延伸ポリアミド系樹脂フィルムを使用することが好ましいものである。

【0073】

次に、本発明において、上記のような材料を使用して本発明に係る積層材を製造する方法について説明すると、かかる方法としては、通常の包装材料を製造するとき使用する積層法、例えば、ウエットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤ラミネーション法、押出ラミネーション法、共押出ラミネーション法、インフレーション法、その他の方法等で行うことができる。

10

具体的には、本発明においては、ラミネート用接着剤層等を介して積層するドライラミネート積層方式等を用いて、本発明に係る積層材を製造することができる。

【0074】

上記のドライラミネート積層方式において、ラミネート用接着剤層を構成する接着剤としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系接着剤、アクリル酸のエチル、ブチル、2-エチルヘキシルエステル等のホモポリマー、あるいは、これらとメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体等からなるポリアクリル酸エステル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸等のモノマーとの共重合体等からなるエチレン共重合体系接着剤、セルロース系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、尿素樹脂またはメラミン樹脂等からなるアミノ樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、反応型(メタ)アクリル系接着剤、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等からなるゴム系接着剤、シリコン系接着剤、アルカリ金属シリケート、低融点ガラス等からなる無機系接着剤、その他等の接着剤を使用することができる。

20

上記の接着剤の組成系は、水性型、溶液型、エマルジョン型、分散型等のいずれの組成物形態でもよく、また、その性状は、フィルム・シート状、粉末状、固形状等のいずれの形態でもよく、更に、接着機構については、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等のいずれの形態でもよいものである。

30

而して、上記の接着剤は、例えば、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコット法、その他等のコート法、あるいは、印刷法等によって施すことができる。

本発明において、上記のドライラミネート用接着剤層の膜厚としては、積層体として、いわゆる、硬さ、腰等の風合い、柔らかさ等を得るために薄くすることが望ましく、 $0.1 \sim 2\ \text{g/m}^2$ (乾燥状態) が好ましいものである。

なお、本発明において、ドライラミネート積層方式による積層を行う場合には、その積層表面に、予め、コロナ放電処理、オゾン処理、あるいは、プラズマ放電処理等の表面改質前処理を任意に施すことができるものである。

また、上記のドライラミネート積層方式等において、必要ならば、接着助剤等として、例えば、プライマー剤層を設けることもできる。

40

【0075】

なお、本発明に係る積層材等においては、これを構成する所望の基材のいずれかの面に、所望の印刷模様層等を設けることができる。

而して、上記の印刷模様層としては、通常のインキビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、必要ならば、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、帯電防止剤、充填剤、その他等の添加剤の1種ないし2種以上を任意に添加し、更に、染料・顔料等の着色剤を添加し、溶媒、希釈剤等で十分に混練してインキ組成物を調整し、次いで、該インキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷、転写印刷、フレキソ印刷、その他等の印刷方式を使用し、前述のプライマー剤層の上に、文字、図形、記号、模様、その他等からなる

50

所望の印刷模様を印刷して、本発明に係る印刷模様層を形成することができるものである。

【0076】

上記において、インキビヒクルとしては、公知のもの、例えば、あまに油、きり油、大豆油、炭化水素油、ロジン、ロジンエステル、ロジン変性樹脂、シェラック、アルキッド樹脂、フェノール系樹脂、マレイン酸樹脂、天然樹脂、炭化水素樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリルまたはメタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ゴム、環化ゴム、その他等の1種ないし2種以上を使用することができる。

10

【0077】

ところで、通常、包装用袋は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用袋を構成する積層材には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような材料の他に、上記のような諸条件を充足するその他の材料を任意に使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマ樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマ、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(A S系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(A B S系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケトン化合物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートを任意に選択して使用することができる。

20

その他、例えば、合成紙等も使用することができる。

30

本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。

また、その厚さは、任意であるが、数 μm から300 μm 位の範囲から選択して使用することができる。

更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0078】

特に、本発明において、その他の基材としては、例えば、水蒸気、水等の透過を阻止するバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤を、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。

40

これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせ使用することができる。

また、上記のフィルムないしシートの厚さとしては、任意であるが、通常、5 μm ないし300 μm 位、更には、10 μm ないし100 μm 位が望ましい。

【0079】

次に、本発明において、本発明に係る積層材を使用して製造する軟包装用袋からなる袋状容器本体について説明すると、かかる軟包装用袋からなる袋状容器本体は、上記のような本発明に係る積層材を使用し、そのヒートシール性樹脂層の面を対向して重ね合わせ、

50

しかる後、その周辺端部をヒートシールしてシール部を形成して、本発明に係るプラスチック製軟包装用袋からなる袋状容器本体を製造することができる。

而して、その製袋方法としては、上記のような本発明に係る乾燥食品用包材を、折り曲げるかあるいは重ね合わせて、その内層の面を対向させ、更にその周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピロシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明に係る種々の形態からなる軟包装用袋からなる袋状容器本体を製造することができる。

その他、例えば、自立性包装用袋（スタンディングパウチ）等も可能である。

上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バシール、回転口ルシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

【0080】

次に、本発明においては、上記で製造した本発明に係る種々の形態からなるプラスチック製軟包装用袋からなる袋状容器本体の開口部から、例えば、インクカトリッジを充填し、しかる後、その容器内の空気を脱気して減圧状態にしながら真空包装して、本発明に係るインクカトリッジ包装体を製造することができるものである。

而して、上記の本発明に係るインクカトリッジ包装体は、強度等を有して耐久性に優れ、かつ、耐熱性、防湿性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、透明性等にも優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れているという利点を有するものである。

次に本発明について実施例を挙げて更に具体的に本発明を説明する。

【0081】

（１）．まず、基材フィルムとして、厚さ $12\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記に示す条件で、上記の二軸延伸ポリエステルフィルムのコロナ処理面に、厚さ 200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

（蒸着条件）

反応ガス混合比；ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム＝ $1:2:5:0:2.5$ （単位： Slm ）

到達圧力； $5.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$

製膜圧力； $7.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$

ライン速度； 150 m/min

パワー； 35 kw

次に、上記で厚さ 200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、その酸化珪素の蒸着膜の面に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、パワー 9 kw 、酸素ガス（ O_2 ）：アルゴンガス（ Ar ）＝ $7.0:2.5$ （単位： Slm ）からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ 、処理速度 420 m/min で酸素／アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を 54 dyne/cm 以上向上させてプラズマ処理面を形成した。

（２）．他方、下記の表１に示す組成に従って、組成 a ．エチレン・ビニルアルコール共重合体（ EVOH 、エチレン共重合比率 29% ）をイソプロピルアルコールおよびイオン交換水の混合溶媒にて溶解した EVOH 溶液に、予め調製した組成 b ．のエチルシリケート 40 （コルコート社製）、イソプロピルアルコール、アセチルアセトンアルミニウム、イオン交換水からなる加水分解液を加えて攪拌、更に、予め調製した組成 c ．のポリビニルアルコール系樹脂水溶液、シランカップリング剤（エボキシシリカ SH6040 ）、酢酸、イソプロピルアルコール及びイオン交換水からなる混合液を加えて攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を得た。

(表 1)

組成 a : E V O H (エチレン共重合率 29%)	0.610 (wt%)
イソプロピルアルコール	3.294
H ₂ O	2.196
組成 b : エチルシリケート 40 (コルコート社製)	11.460
イソプロピルアルコール	17.662
アルミニウムアセチルアセトン	0.020
H ₂ O	13.752
組成 c : ポリビニルアルコール系樹脂	1.520
シランカップリング剤	0.050
イソプロピルアルコール	13.844
H ₂ O	35.462
酢酸	0.130
合 計	100.000 (wt%)

次に、上記の(1)で形成したプラズマ処理面の上に、上記で製造したガスバリア性組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、次いで、100で30秒間、加熱処理して、厚さ0.4 g/m²(乾燥状態)のガスバリア性塗布膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性積層フィルムを製造した。

(3) . 次に、上記の(2)で製造したガスバリア性積層フィルムのガスバリア性塗布膜の面に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他等からなる所定の印刷模様を印刷して印刷模様層を形成した。

次に、上記で形成した印刷模様層を含む全面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚1.5 g/m²(乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ25 μmの二軸延伸ナイロン6フィルムを重ね合わせてドライラミネート積層した。

更に、上記でドライラミネート積層した二軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚1.5 g/m²(乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ50 μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(密度0.912 g/cm³、滑剤及びアンチブロック剤添加)を重ね合わせてドライラミネート積層して、本発明に係る積層材を製造した。

(4) . 次に、上記で製造した本発明に係る積層材の2枚を用意し、その直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの面を対向して重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部を三方ヒートシールしてシール部を形成すると共に上方に開口部を有する三方シール型の軟包装用袋を製造した。

上記で製造した三方シール型の軟包装用袋内に、1色のカラーインクを内部に貯留するインクカートリッジを充填し、次いで、上記の軟包装用袋内を、チャンバー式真空包装機で0.1 MPaの圧力条件で脱気しながら減圧状態にして真空包装しながら、上記の軟包装用袋の開口部をヒートシールし、上方のシール部を形成して、本発明に係るインクカートリッジ包装体を製造した。

上記で製造したインクカートリッジ包装体は、包装用袋を構成する積層材が、インクカートリッジの外表面の形状に追従して、しわ等の発生が認められず、その外表面に極めて美しく密着し、また、積層材が、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、更に、透明性等を有し、インクカートリッジ内に貯留するインクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているものであり、また、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れているという利点を有するものであった。

【0082】

(1) . 基材フィルムとして、厚さ $15 \mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロン6フィルムを使用し、まず、上記の二軸延伸ナイロン6フィルムをプラズマ化学蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、これを繰り出し、その二軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面の上に、下記の蒸着条件により、膜厚 200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比；ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = $1 : 11 : 10$ (単位：S l m)

真空チャンバー内の真空度； $5.2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度； $5.1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$

冷却・電極ドラム供給電力； 30 kW

フィルムの搬送速度； 100 m/min

蒸着面；コロナ処理面

次に、上記で厚さ 200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、その酸化珪素の蒸着膜面に、上記の実施例 1と同様にして、プラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を 54 dyne/cm 以上向上させたプラズマ処理面を形成した。

(2) . 他方、下記の表 2 に示す組成に従って、調製した組成 a . のポリビニルアルコール系樹脂水溶液、酢酸、イソプロピルアルコール及びイオン交換水からなる混合液に、予め調製した組成 b . のエチルシリケート 40 (コルコート社製)、イソプロピルアルコール、アセチルアセトンアルミニウム、イオン交換水からなる加水分解液を加えて攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を得た。

(表 2)

組成 a : ポリビニルアルコール系樹脂	1 . 2 3 5 (w t %)
イソプロピルアルコール	2 0 . 1 3 9
H_2O	4 3 . 8 6 6
酢酸	0 . 1 0 4
組成 b : エチルシリケート 40 (コルコート社製)	9 . 2 5 9
イソプロピルアルコール	8 . 8 8 8
アルミニウムアセチルアセトン	0 . 0 1 8
H_2O	1 6 . 4 9 3
合 計	1 0 0 . 0 0 0 (w t %)

次に、上記の(1)で形成したプラズマ処理面の上に、上記で製造したガスバリア性組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、次いで、 100 で 30 秒間、加熱処理して、厚さ 0.4 g/m^2 (乾燥状態)のガスバリア性塗布膜を形成して、本発明に係るガスバリア性積層フィルムを製造した。

(3) . 次に、厚さ $20 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ処理面に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他等からなる所定の印刷模様を印刷して印刷模様層を形成した。

次に、上記で形成した印刷模様層を含む全面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚 1.5 g/m^2 (乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、上記の(2)で製造した本発明に係るガスバリア性積層フィルムのガスバリア性塗布膜の面を対向させて、二軸延伸ポリプロピレンフィルムとガスバリア性積層フィルムとをドライラミネート積層した。

更に、上記でドライラミネート積層したガスバリア性積層フィルムの二軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚 1.5 g/m^2 (乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ $50 \mu\text{m}$ のシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・オレフィン共重合体フィルム(密度 0.902 g/m^3 、滑剤及びアンチブロック剤添加)を重ね合わせてドライラミネート積層して、本発

10

20

30

40

50

明に係る積層材を製造した。

(4) . 次に、上記で製造した本発明に係る積層材の2枚を用意し、そのシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン - オレフィン共重合体フィルムの面を対向して重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部を三方ヒートシールしてシール部を形成すると共に上方に開口部を有する三方シール型の軟包装用袋を製造した。

上記で製造した三方シール型の軟包装用袋内に、1色のカラーインクを内部に貯留するインクカートリッジを充填し、次いで、上記の軟包装用袋内を、チャンバー式真空包装機で0.1MPaの圧力条件で脱気しながら減圧状態にして真空包装し、次いで、上記の軟包装用袋の開口部をヒートシールし、上方のシール部を形成して、本発明に係るインクカートリッジ包装体を製造した。

10

上記で製造したインクカートリッジ包装体は、包装用袋を構成する積層材が、インクカートリッジの外表面の形状に追従して、しわ等の発生が認められず、その外表面に極めて美しく密着し、また、積層材が、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、更に、透明性等を有し、インクカートリッジ内に貯留するインクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているものであり、また、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れているという利点を有するものであった。

【0083】

(1) . 基材フィルムとして、厚さ15 μ mの二軸延伸ナイロン6フィルムを使用し、まず、上記の二軸延伸ナイロン6フィルムをプラズマ化学蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、これを繰り出し、その二軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面の上に、下記の蒸着条件により、膜厚200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

20

(蒸着条件)

反応ガス混合比；ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = 1：11：10 (単位：Slm)

真空チャンバー内の真空度；5.2 $\times 10^{-6}$ mba r

蒸着チャンバー内の真空度；5.1 $\times 10^{-2}$ mba r

冷却・電極ドラム供給電力；30kw

フィルムの搬送速度；100m/min

蒸着面；コロナ処理面

30

次に、上記で厚さ200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、その酸化珪素の蒸着膜面に、上記の実施例1と同様にして、プラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を54dyne/cm以上向上させたプラズマ処理面を形成した。

(2) . 他方、下記の表3に示す組成に従って、調製した組成b.のポリビニルアルコール系樹脂、N、N-ジメチルベンジルアミン32重量%エタノール溶液及びイオン交換水からなる混合液に、予め調製した組成a.のエチルシリケート(テトラエトキシシラン)、エタノール、2N塩酸、イオン交換水及びシランカップリング剤(エポキシシランSH6040)からなる加水分解液を加えて攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を得た。

(表3)

40

組成a：エチルシリケート	34.074 (wt%)
エタノール	34.074
2N 塩酸	2.535
H ₂ O	2.058
シランカップリング剤	3.407
組成b：ポリビニルアルコール系樹脂	2.372
H ₂ O	21.344
N、N-ジメチルベンジルアミンエタノール溶液	0.136
(32wt%)	
合 計	100.000 (wt%)

50

次に、上記の(1)で形成したプラズマ処理面の上に、上記で製造したガスバリア性組成物を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、次いで、100で30秒間、加熱処理して、厚さ0.4 g/m²(乾燥状態)のガスバリア性塗布膜を形成して、本発明にかかるガスバリア性積層フィルムを製造した。

(3)．次に、上記の(2)で製造したガスバリア性積層フィルムのガスバリア性塗布膜の面に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他等からなる所定の印刷模様を印刷して印刷模様層を形成した。

次に、上記で形成した印刷模様層を含む全面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚1.5 g/m²(乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ70 μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(密度0.905 g/m³、滑剤及びアンチブロック剤添加)を重ね合わせてドライラミネート積層して、本発明に係る積層材を製造した。

(4)．次に、上記で製造した本発明に係る積層材の2枚を用意し、そのシングルサイト触媒を使用して重合したエチレン・オレフィン共重合体フィルムの面を対向して重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部を三方ヒートシールしてシール部を形成すると共に上方に開口部を有する三方シール型の軟包装用袋を製造した。

上記で製造した三方シール型の軟包装用袋内に、1色のカラーインクを内部に貯留するインクカートリッジを充填し、次いで、上記の軟包装用袋内を、チャンバー式真空包装機で0.1 MPaの圧力条件で脱気しながら減圧状態にして真空包装し、次いで、上記の軟包装用袋の開口部をヒートシールし、上方のシール部を形成して、本発明に係るインクカートリッジ包装体を製造した。

上記で製造したインクカートリッジ包装体は、包装用袋を構成する積層材が、インクカートリッジの外表面の形状に追従して、しわ等の発生が認められず、その外表面に極めて美しく密着し、また、積層材が、特に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、更に、透明性等を有し、インクカートリッジ内に貯留するインクの変色、変質、乾燥等を防止し、インクの品質保全性等に優れているものであり、また、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れているという利点を有するものであった。

【0084】

〔比較例1〕

上記の実施例1において、厚さ50 μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの代わりに、厚さ50 μmの低密度ポリエチレンフィルム(密度、0.924、滑剤及びアンチブロック剤添加)を使用し、その他は、上記の実施例1と同様にして、実施例1と同様に、積層材、軟包装用袋、インクカートリッジ包装体を製造した。

【0085】

〔比較例2〕

上記の実施例1において、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚4.5 g/m²(乾燥状態)になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成し、そのラミネート用接着剤層面に、厚さ50 μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(密度0.912 g/cm³、滑剤及びアンチブロック剤添加)を重ね合わせてドライラミネート積層して、積層材を製造した。

その他は、上記の実施例1と同様にして、実施例1と同様に、積層材、軟包装用袋、インクカートリッジ包装体を製造した。

【0086】

〔比較例3〕

(1)．まず、基材フィルムとして、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を使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記に示す条件で、上記の二軸延伸ポリエステルフィルムのコロナ処理面に、厚さ200の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比；ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = 1 . 2 : 5 . 0 : 2 . 5 (単位：S l m)

到達圧力； $5 . 0 \times 10^{-5} \text{ m b a r}$

製膜圧力； $7 . 0 \times 10^{-2} \text{ m b a r}$

ライン速度；150 m / m i n

パワー；35 k w

次に、上記で厚さ200 の酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、その酸化珪素の蒸着膜の面に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、パワー9 k w、酸素ガス(O_2)：アルゴンガス(Ar) = 7 . 0 : 2 . 5 (単位：S l m) からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 $6 . 0 \times 10^{-2} \text{ m b a r}$ 、処理速度420 m / m i nで酸素／アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を54 d y n e / c m以上向上させてたプラズマ処理面を形成した。

10

(2) . 次に、上記の(1)で形成したプラズマ処理面の面に、通常のグラビアインキ組成物を使用し、グラビア印刷方式により、文字、図形、記号、絵柄、その他等からなる所定の印刷模様を印刷して印刷模様層を形成した。

次に、上記で形成した印刷模様層を含む全面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚 $1 . 5 \text{ g} / \text{m}^2$ (乾燥状態) になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ25 μm の二軸延伸ナイロン6フィルムを重ね合わせてドライラミネート積層した。

20

更に、上記でドライラミネ - ト積層した二軸延伸ナイロン6フィルムのコロナ処理面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を使用し、これを、グラビアロールコート法により、膜厚 $1 . 5 \text{ g} / \text{m}^2$ (乾燥状態) になるようにコーティングしてラミネート用接着剤層を形成した。

次いで、上記で形成したラミネート用接着剤層面に、厚さ50 μm の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム (密度 $0 . 912 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、滑剤及びアンチブロック剤添加) を重ね合わせてドライラミネ - ト積層して、積層材を製造した。

以下、上記の実施例1と同様にして、実施例1と同様に、積層材、軟包装用袋、インクカ - トリッジ包装体を製造した。

30

【0087】

〔実験例〕

上記の実施例1～3、比較例1～3で製造した積層材について、酸素透過度、水蒸気透過度、および、腰を測定した。

また、上記の実施例1～3、比較例1～3で製造したインクカ - トリッジ包装体について、脱気シ - ル後の外観を評価した。

(1) . 酸素透過度の測定

これは、積層材について、温度23 、湿度90 % R Hの条件で、米国、モコン (M O C O N) 社製の測定機〔機種名、オクストラン (O X - T R A N 2 / 2 0) 〕にて測定した。

40

(2) . 水蒸気透過度の測定

これは、積層材について、温度40 、湿度90 % R Hの条件で、米国、モコン (M O C O N) 社製の測定機〔機種名、パ - マトラン (P E R M A T R A N 3 / 3 1) 〕にて測定した。

(3) . 腰の測定

これは、積層材について、温度23 、湿度50 % R Hの条件で、東洋精機製作所製の測定機 (製品名、ル - プスティックネステスタ) で測定した。

(4) . インクカ - トリッジ包装体の脱気シ - ル後の外観評価

これは、脱気シールしたインクカートリッジ包装体についてしわの発生の程度やインクのしみ出しの有無を確認して測定した。

50

上記の測定結果について、下記の表 4 に示す。

【 0 0 8 8 】

【表 4】

(表 4)

	積層材			
	酸素透過度	水蒸気透過度	腰	
			流れ方向	巾方向
実施例 1	0. 2 5	0. 7 7	0. 0 5 2	0. 0 6 2
実施例 2	0. 2 4	1. 1 7	0. 0 5 4	0. 0 6 4
実施例 3	0. 2 8	1. 4 9	0. 0 3 1	0. 0 4 2
比較例 1	0. 3 2	0. 6 4	0. 0 6 3	0. 0 7 2
比較例 2	0. 2 9	0. 7 1	0. 0 5 8	0. 0 6 8
比較例 3	1. 6 3	1. 1 7	0. 0 5 1	0. 0 6 1

10

	インクカートリッジ包装体の外観	総合評価
実施例 1	しわほとんど発生せず インクの滲み出しなし	○
実施例 2	しわ若干発生 インクの滲み出しなし	○
実施例 3	しわほとんど発生せず インクの滲み出しなし	○
比較例 1	しわ多く発生 インクの滲み出しあり	×
比較例 2	しわ発生 インクの滲み出しなし	△～×
比較例 3	しわほとんど発生せず インクの滲み出しなし	△

20

30

上記の表 4 において、酸素透過度の単位は、 $[\text{cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot 23 \sim 90 \% \text{RH}]$ であり、水蒸気透過度の単位は、 $[\text{g} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot 40 \sim 90 \% \text{RH}]$ であり、腰の単位は、 $[\text{N}]$ (ただし、積層材は、巾 15 mm、ル - プ長さ 60 mm とした。) である。

また、上記の表 4 において、○ は、良を意味し、△ は、中を意味し、× は、不良を意味するものである。

40

【 0 0 8 9 】

上記の表 4 に示す結果より明らかなように、本発明に係る積層材は、酸素透過度、水蒸気透過度において優れているものであり、更に、腰等に優れ、インクカートリッジの真空包装に適するものであった。

更に、インクカートリッジ包装体の外観も美麗であり、その商品価値を減ずるものではなかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 0 】

本発明に係る積層材、軟包装用袋、インクカートリッジ包装体は、強度等を有して耐久

50

性に優れ、かつ、耐熱性、防湿性、ヒ - トシ - ル性、耐ピンホ - ル性、耐突き刺し性、透明性等にも優れ、更に、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、その内容物の充填包装適性、保存適性等を有し、更にまた、使用後において包装用袋は、焼却廃棄処理する際に有害物質等を発生することなく、廃棄処理適性、環境適性等に極めて優れているという利点を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 1 】

【図 1】本発明に係る積層材についてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図 2】本発明に係る積層材についてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

10

【図 3】本発明に係る積層材についてその一例の層構成の概略を示す概略的断面図である。

【図 4】図 1 に示す本発明に係る積層材を使用して製袋してなる軟包装用袋からなる袋状容器本体についてその一例を示す概略的斜視図である。

【図 5】図 1 に示す本発明に係る積層材を使用して製袋してなる軟包装用袋からなる袋状容器本体にインクカ - トリッジを充填し、真空包装したインクカ - トリッジ包装体についてその一例を示す概略的斜視図である。

【図 6】低温プラズマ化学蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

【図 7】真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

20

【符号の説明】

【 0 0 9 2 】

A 積層材

A1 積層材

A2 積層材

B 袋状容器本体

C インクカ - トリッジ包装体

1 基材フィルム

2 無機酸化物の蒸着膜

3 ガスバリア性塗布膜

30

4 直鎖状低密度ポリエチレン

4 a シングルサイト触媒を使用して重合したエチレン - ・オレフィン共重合体

5 ヒ - トシ - ル性樹脂層

6 表面基材フィルム

7 中間基材

1 1 シ - ル部

1 2 開口部

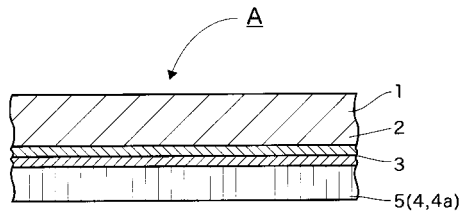
1 3 軟包装用袋

1 4 内容物

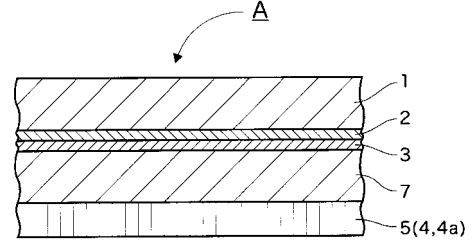
1 5 上方シ - ル部

40

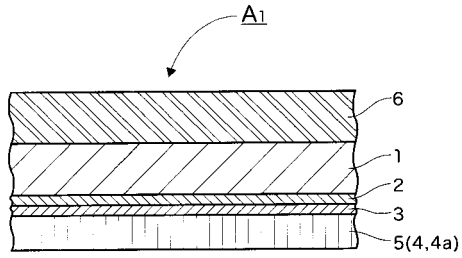
【図 1】



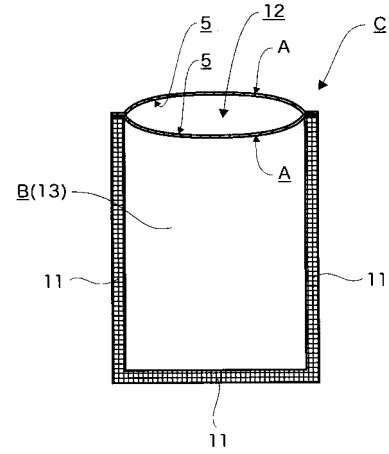
【図 3】



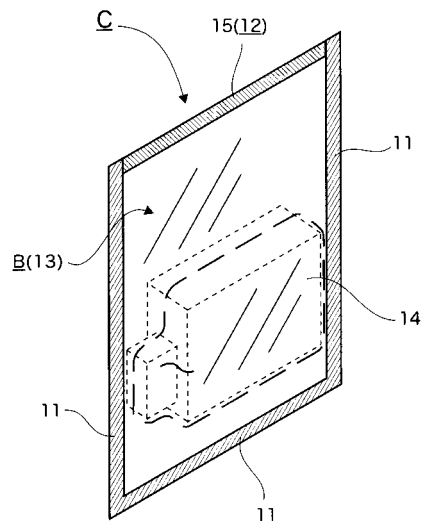
【図 2】



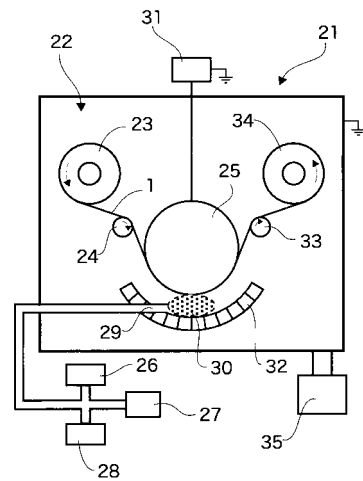
【図 4】



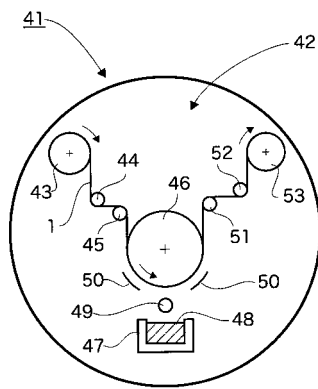
【図 5】



【図 6】



【図 7】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 3 2 B 27/34 (2006.01)		B 3 2 B 27/32		D
B 3 2 B 27/36 (2006.01)		B 3 2 B 27/32		E
B 4 1 J 2/175 (2006.01)		B 3 2 B 27/32	1 0 3	
B 6 5 D 30/02 (2006.01)		B 3 2 B 27/34		
B 6 5 D 65/40 (2006.01)		B 3 2 B 27/36		
		B 4 1 J 3/04	1 0 2 Z	
		B 6 5 D 30/02		
		B 6 5 D 65/40		D

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 4 9 2 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 8 8 9 0 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 1 4 5 4 9 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 5 6 0 0 7 (J P , A)
 特開平 0 8 - 0 5 3 5 5 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B 6 5 D 8 1 / 2 4