(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3583182号

(P3583182)

(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年8月6日(2004.8.6)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B32B 27/28	B32B 27/28	102
C08J 7/00	C08J 7/00	306
C08J 7/06	C08J 7/06	Z
C23C 16/02	C23C 16/02	

請求項の数 3　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平7-50665
(22)出願日　平成7年3月10日(1995.3.10)
(65)公開番号　特開平8-244177
(43)公開日　平成8年9月24日(1996.9.24)
審査請求日　平成13年10月17日(2001.10.17)

前置審査

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　榛田　滋行
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　廣藤　俐
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　芦原　ゆりか

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蒸着フィルムの製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エチレン含有量２０～６５モル％、ビニルエステル成分のけん化度９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物層を二軸延伸面積倍率が４以上となるように二軸延伸し、ついで融点－５℃～融点－８０℃の温度で熱処理した後、少なくとも片方の表面をマイクロ波を用いたアルゴンガスプラズマでプラズマ処理し、ついで該表面にアルゴンガス、ケイ素化合物、酸素からなる混合ガスにマイクロ波を照射してケイ素酸化物をプラズマ化学蒸着することを特徴とする蒸着フィルムの製法。

【請求項２】

ケイ素酸化物が、ＳｉＯｘの分子式を有し、ケイ素と酸素の比率が、ケイ素１に対し酸素１．５～２．０である請求項１に記載の蒸着フィルムの製法。

【請求項３】

請求項１または２に記載された製法により製造された蒸着フィルムの蒸着面に基材を積層した積層体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、高湿度条件下でもガスバリアー性の良好な、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物よりなる蒸着フィルムに関する。

【０００２】

【従来の技術】
従来、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物（以下ＥＶＯＨと略称する）はそのガスバリアー性の良さより各種用途に用いられている。しかし高湿度条件下ではガスバリアー性が悪化する傾向にあり、その改善が研究されている。
【０００３】
特公昭５１－４８５１０号公報には、フレキシブルプラスチックフィルム表面に、真空蒸着法により珪素酸化物の薄膜を設け、その面上に一般式ＲＳｉＲ′３で示されるオルガノファンクショナルシラン系化合物の溶液を塗布乾燥後、該シラン系化合物層上に被覆樹脂を設けることを特徴とする積層フィルムの製造方法について述べられている。該公報には真空蒸着法に関してのみ記載があり、ケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させること、およびＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。
【０００４】
特公平６－５５４７１号公報には、１２０℃，５分間の条件における縦方向及び横方向の寸法変化率の各々の絶対値の和が２％以下で、かつ上記条件における揮発減量が１重量％以下であり、少なくとも一軸方向に３倍以上延伸されたＥＶＯＨフィルムの片方の面に、ケイ素酸化物の透明な薄膜層が形成されてなることを特徴とするガスバリアー性の優れた透明プラスチックフィルムについて述べられている。該公報には真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法に関してのみ記載があり、ケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させること、およびＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。
【０００５】
特開昭６０－６４５９号公報には、ナイロンもしくはポリエステルフィルム表面に低温プラズマ処理を施し、該表面にカルボキシル基含有ポリオレフィン単独もしくはカルボキシル基含有ポリオレフィンと未変性ポリオレフィンとの混合物の層をヒートシールラミネーションもしくはエクストルーションラミネーションにより設けてなることを特徴とする積層体について述べられている。該公報にはナイロンもしくはポリエステルフィルム表面を低温プラズマ処理することの記載はあるが、ＥＶＯＨ表面を低温プラズマ処理すること、および該表面にケイ素酸化物をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。
【０００６】
特開昭６３－２４２５４１号公報には、接着層を介して成る二軸延伸ポリアミドフィルムと無延伸ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムとの積層体に於て、該二軸延伸ポリアミドフィルムの被積層面を、窒素ガス又は少なくとも窒素ガスを含有する混合ガスにより低温プラズマ処理することを特徴とする包装材料について述べられている。該公報にも二軸延伸ポリアミドフィルムを低温プラズマ処理することの記載はあるが、ＥＶＯＨ表面を低温プラズマ処理すること、および該表面にケイ素酸化物をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。
【０００７】
特公平６－９２１４５号公報には、金属酸化物を含有するＥＶＯＨ膜表面に金属酸化物の薄膜を有するガス遮断性材料について述べられている。該公報による方法は高湿度条件下においても良好なガスバリアー性を有し、しかも屈曲、摩擦等の機械的な外力を受けても優れたガスバリアー性が維持されているが、完全に満足できるものではない。また該公報にもＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。
【０００８】

特開平３－９９８４２号公報には、ビニルシラン系化合物を共重合したＥＶＯＨ膜表面に金属酸化物の薄膜を有するガス遮断性材料について述べられている。該公報による方法も高湿度条件下においても良好なガスバリアー性を有しているが、完全に満足できるものではない。また該公報にもＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。

【０００９】

特開平３－１６４２４６号公報には、シランガス雰囲気下でプラズマ処理されたフッ素系重合体の表面にオルガノポリシロキサン硬化層を形成させてなる複合構造体について述べられている。該公報には、フッ素系重合体の表面をシランガス雰囲気下でプラズマ処理すすることの記載はあるが、ＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。

【００１０】

特開平６－３４００２３号公報には、プラスチックフィルム上にＳｉＯｘ（ｘ＝１．７～２．０）組成で３０オングストロームから２０００オングストロームの厚みにプラズマ化学蒸着したフィルムを構成の一部または全部とする気体透過性と水蒸気透過性の小さいバリアー性包装袋について述べられている。該公報には、ＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることより、高湿度条件下でガスバリアー性の悪化を抑制できることに関する記述が無い。該公報の実施例には、親水性フィルムとして二軸延伸ナイロンフィルムへの蒸着について述べられているが、本発明の比較例１に示すように、プラズマ処理を行わない場合には、親水性フィルムであるＥＶＯＨフィルムや二軸延伸ナイロンフィルムの場合には、２０℃、６５％ＲＨのような湿度条件下ではバリアー性は非常に良好であるが、高湿度条件下においてはバリアー性が悪化しやすい。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

このように、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物よりなる蒸着フィルムは高湿度条件下ガスバリアー性の改善はある程度可能であるが、未だ十分満足できるものがなく、高湿度条件下でもガスバリアー性の良好な、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物よりなる蒸着フィルムが切望されている。

【００１２】

しかして、本発明は上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、高湿度条件下においてもガスバリアー性が良好な、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物よりなる蒸着フィルム、および該フィルムを用いた積層体を得ることを目的とする。

【００１３】

【課題を解決する為の手段】

上記目的は、エチレン含有量２０～６５モル％、ビニルエステル成分のけん化度９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物層を二軸延伸面積倍率が４以上となるように二軸延伸し、ついで融点－５℃～融点－８０℃の温度で熱処理した後、少なくとも片方の表面をマイクロ波を用いたアルゴンガスプラズマでプラズマ処理し、ついで該表面にアルゴンガス、ケイ素化合物、酸素からなる混合ガスにマイクロ波を照射してケイ素酸化物をプラズマ化学蒸着することを特徴とする蒸着フィルムの製法、および該製法により製造された蒸着フィルムの蒸着面に基材を積層する積層体を提供することによって達成される。

【００１４】

以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明において、ＥＶＯＨとは、エチレンとビニルエステルを、メタノールやｔ－ブタノールやジメチルスルホキシドなどの溶剤中で、加圧下で過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどの重合開始剤を用い公知の方法

で重合させ、続いて酸、またはアルカリ触媒でけん化して得られる物である。脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、バーサチック酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステルなどがあげられ、芳香族カルボン酸ビニルエステルなども使用可能であるが、価格の点から酢酸ビニルエステルが、またガスバリアー性の点からピバリン酸ビニルエステルが好ましい。ＥＶＯＨのエチレン含有量は２０～６５モル％、好ましくは２５～５０モル％、ビニルエステル成分のけん化度は９０モル％以上、好ましくは９５モル％以上である。エチレン含有量が２０モル％未満では、溶融成形加工が困難で、６５モル％を越えると十分なガスバリアー性が得られない。一方、けん化度が９０モル％未満は、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、ＥＶＯＨの熱安定性が悪化し、得られる膜面にゲルが発生しやすい。

【００１５】

また、ＥＶＯＨには更に少量のプロピレン、イソブテン、４－メチルペンテン－１、ヘキセン、オクテンなどのα－オレフィン、イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物、不飽和スルホン酸、その塩、アルキルチオール類、Ｎ－ビニルピロリドンなどの共重合成分を含んでいても差支えない。また特開平６－２９８８４７号公報に記載されているような過酸化水素水処理を行っていても良い。

【００１６】

また、ＥＶＯＨはエチレン含有量の異なる２種類以上のＥＶＯＨの混合物であってもよく、また、重合度やけん化度の異なる２種類以上のＥＶＯＨの混合物であってもよい。さらに、エチレン含有量と重合度やけん化度が共に異なっていてもよい。

【００１７】

また、ＥＶＯＨには、本発明を阻害しない範囲で、酸化防止剤、色剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、可塑剤、ホウ酸などの架橋剤、無機充填剤、無機乾燥剤などの各種添加剤、ポリアミド、ポリオレフィン、高吸水性樹脂などの各種樹脂を配合してもよい。

【００１８】

本発明においてＥＶＯＨの溶融粘度は押出製膜可能であれば特に制限はないが、温度２１０℃、荷重２．１６ｋｇでＡＳＴＭ Ｄ １２３８に準じて測定したメルトインデックスは０．０１～１００ｇ／１０分、好ましくは０．１～５０ｇ／１０分、より好ましくは０．３～２０ｇ／１０分である。またＥＶＯＨフィルムは二軸延伸されており、その二軸延伸面積倍率は４以上である。

【００１９】

また、ＥＶＯＨフィルムが、エチレン含有量が異なる２種以上のＥＶＯＨの多層体であっても良い。ＥＶＯＨの多層体は、すべての層が二軸延伸されていても良いし、特定の層だけが二軸延伸されていても良いしが、二軸延伸された面が少なくとも片方の外表面に露出し、該外表面にプラズマ化学蒸着によりケイ素酸化物層を形成させる。

【００２０】

また本発明においてＥＶＯＨフィルムは、融点－５℃～融点－８０℃、好ましくは融点－５℃～融点－６０℃、より好ましくは融点－１０℃～融点－５０℃の温度で１秒以上、好ましくは２秒以上熱処理されている。

【００２１】

ＥＶＯＨの厚みは好ましくは３～３０μｍ、より好ましくは５～２０μｍ、さらに好ましくは８～１５μｍである。ＥＶＯＨの厚みが前記範囲内にあるとき、機械的特性が充分である。

【００２２】

本発明においてＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させることが重要である。比較例１に示すように、ＥＶＯＨ表面をプラズマ処理せずにケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させた場合は、高湿度

条件下でのバリアー性改善効果は小さい。また比較例３に示すように、ケイ素酸化物を高周波誘電加熱や電子線加熱し、ＥＶＯＨ表面にケイ素酸化物層を物理蒸着により形成させた場合にも、高湿度条件下でのバリアー性改善効果はやはり小さい。

【００２３】

本発明においてＥＶＯＨ表面をプラズマ処理し、ついで該表面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させる方法を以下に詳述する。まず０～１４０℃、好ましくは１０～１２０℃、より好ましくは２０～１００℃の温度で、１０～１×１０↑－７Ｔｏｒｒ、好ましくは１～１×１０↑－６Ｔｏｒｒ、より好ましくは１×１０↑－１～１×１０↑－５Ｔｏｒｒの減圧下、アルゴンガスにマイクロ波を照射し、アルゴンガスプラズマを発生させＥＶＯＨ表面をプラズマ処理する。プラズマ処理時間は、０．０１～６０秒、好ましくは０．０５～３０秒、より好ましくは０．１～１０秒である。

【００２４】

ついでガス化可能なケイ素化合物（例えば特開平３－１６４２４６号公報に例示されているものも使用可能であるが、好ましくはシラン、テトラメチルシラン、ジシラン、ヘキサメチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンである）とアルゴンガスと酸素の混合ガスにマイクロ波を照射し、ケイ素酸化物プラズマを発生させ、該ＥＶＯＨのプラズマ処理面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させる。この内、ケイ素化合物としてはシランが好ましい。プラズマ処理する場合およびケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させる時のフィルム引取速度に特に制限はないが、引取速度は１～３００ｍ／分、好ましくは１０～２００ｍ／分、より好ましくは３０～２００ｍ／分が望ましい。遅い場合は経済性に劣るばかりで無く、ＥＶＯＨフィルムの耐熱性からＥＶＯＨフィルムが変形する恐れがある。また速い場合は蒸着膜の厚さが望みの厚さに達しない恐れがあるが、プラズマ化学蒸着を多段で行い、最終的に望みの厚さにすることで引取速度を高めることが可能であり、さらにプラズマ化学蒸着の間の工程で冷却ロールにフィルムを接触させて冷却し、ＥＶＯＨフィルムの耐熱性不足をカバーすることできるので望ましい。

【００２５】

ケイ素酸化物（ＳｉＯｘ）のケイ素と酸素の比率は、ケイ素１に対し酸素（ｘ）１．５～２．０、好ましくは１．７～２．０、より好ましくは１．８～２．０であり、ケイ素酸化物層の厚みは３０～２０００オングストローム、好ましくは５０～１０００オングストローム、より好ましくは７０～８００オングストローム、さらに好ましくは１００～５００オングストロームである。

【００２６】

前記ケイ素酸化物層には、窒化ケイ素などが含まれていても良く、またケイ素酸化物以外の金属酸化物や金属窒化物が１種以上含まれていても良い。むしろ他の金属酸化物や金属窒化物の合計が５０重量％未満であれば、蒸着膜の耐屈曲性が改善されるので望ましい。金属の種類に制限はなく、プラズマに存在させることが可能であれば該金属酸化物や金属窒化物の原料にも制限はないが、ホウ素としてのジボラン、リンとしてのホスフィン、ゲルマニウムとしてのゲルマン、セレンとしてのセレン化水素、アンチモンとしてのスチビン、テルルとしてのテルル化水素、アルミニウムとしてのトリエチルアルミニウム、亜鉛としてのジメチル亜鉛、ガリウムとしてのトリメチルガリウム、カドミウムとしてのジメチルカドミウム、インジウムとしてのトリメチルインジウム、スズとしてのテトラメチルスズ、鉛としてのテトラエチル鉛、チタンとしてのテトライソプロポキシチタンなどが例示される。

【００２７】

本発明において、蒸着フィルムの蒸着面にのみ（両面が蒸着面の場合は両面に）または蒸着面と非蒸着面に、強度保持やヒートシール性付与、水や機械的外力からの蒸着層の保護などを目的として基材を１種ないし２種以上積層しても良い。積層される基材は両面同一の種類であっても良いし、異なっていても良い。両面に他の基材を積層する場合の順序に特に制限は無いが、まず蒸着面に基材を積層するほうが、蒸着層をその後の加工工程にお

けるロールとの摩擦などの機械的外力から保護する上で好ましい。蒸着フィルムに積層される基材としてはポリブテン－１、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂を原料とするフィルム（無延伸、一軸延伸、二軸延伸、圧延を問わない）またはシート、紙、ポリ塩化ビニリデンコートフィルム、アルミ箔などがあげられる。これら基材の内、蒸着面に積層する場合には、２０℃水中に２日浸した時の縦方向及び横方向の寸法変化率の各々の絶対値の和が５％以下、好ましくは２％以下、より好ましくは１％以下、さらに好ましくは１％以下のものを用いた方が良い。

【００２８】

ポリブテン－１としては、ブテン－１のホモポリマー、およびブテン－１を主成分とする、エチレン、プロピレン、ブテン－２、イソブチレン、ブタジエン、ペンテン－１、４－メチルペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１などとの共重合体、さらには無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されたものなどがあげられる。

【００２９】

ポリプロピレンとしては、プロピレンのホモポリマー、およびプロピレンを主成分とする、エチレン、ブテン－１、ペンテン－１、４－メチルペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、１，４－ヘキサジエン、スチレンなどとの共重合体、さらには無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されたものなどがあげられる。

【００３０】

ポリエチレンとしては、エチレンのホモポリマーである高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、およびエチレンを主成分とする、プロピレン、ブテン－１、４－メチルペンテン－１、１－ヘキセン、１－オクテン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシディルなどとの共重合体があげられる。前記共重合体のうちアクリル酸やメタクリル酸との共重合体は、ナトリウム、亜鉛、アルミニウムなどで架橋されていても良いし、また酢酸ビニルとの共重合体は、酢酸ビニル成分の一部または全てがけん化されていても良い。またポリエチレンは、無水マレイン酸などのカルボン酸でグラフト変性されていても良い。

【００３１】

ポリエステルとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール成分と、パラヒドロキシ安息香酸、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸成分と、テレフタール酸、イソフタール酸、２，６－ナフタリンジカルボン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ピメリン酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸などの多価カルボン酸及びそのエステル成分を原料として得られるポリエステルなどがあげられる。

【００３２】

ポリアクリロニトリルとしては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フマロニトリル、マレオニトリルなどのニトリルを主成分とし、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、ハロゲン置換スチレン、スルホン酸置換スチレン、メタクリルスルホン酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、アクリル酸、フマール酸メチル、イタコン酸メチル、マレイン酸メチル、フマール酸エチル、イタコン酸エチル、マレイン酸エチル、フマール酸、イタコン酸、マレイン酸などとの共重合体を硬質体相とし、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、イソプレン、ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル、アクリル

酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、１，３－ブチレングリコールジメタアクリレートなどの共重合体を弾性体相とした物があげられる。

【００３３】

ポリカーボネートとしては、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンなどのジオール成分と、ジフェニルカーボネート、ホスゲンなどの炭酸成分を原料として得られるポリカーボネートなどがあげられる。

【００３４】

ポリ塩化ビニルとしては、塩化ビニルを主成分とする、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシディルなどとの共重合体があげられる。

【００３５】

ポリ塩化ビニリデンとしては、塩化ビニリデンを主成分とする、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシディルなどとの共重合体があげられる。

【００３６】

ポリスチレンとしては、スチレンを主成分とする、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸グリシディル、ブタジエンなどとの共重合体があげられる。

【００３７】

ポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン、メタキシリレンジアミントリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、４，４´－ジアミノ－ジシクロヘキシルプロパン、、３，３´－ジメチル－４，４´－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタンなどのジアミン成分と、２，６－ナフタリンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ピメリン酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸などの多価カルボン酸成分を原料として得られるポリアミドや、

δ－バレロラクタム、ε－カプロラクタム、ω－ラウロラクタム、ω－アミノウンデカン酸、ω－アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸を原料として得られるポリアミドおよびそれらの共重合体が例示される。さらにイソシアネート系化合物を原料に添加しても良い。

【００３８】

紙としては、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂よりなる合成紙、レーヨン紙、蒸着紙、ポリ塩化ビニリデン加工紙、ワックス加工紙、クラフト紙、グラシン紙、カートン紙、和紙などが例示される。

【００３９】

これらの内、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリメタキシリレンアジポアミドフィルム、二軸延伸ポリ塩化ビニリデンフィルム、無延伸ポリアクリロニトリルフィルム、無延伸非晶性ナイロンフィルム、無延伸ポリエチレンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルムが特に好ましい。

【００４０】

本発明において蒸着フィルムの蒸着面と基材との積層方法は、該蒸着フィルムの蒸着面に接着剤を塗布した後、前記熱可塑性樹脂の溶融体を直接積層する押出ラミネーション、接着剤を該蒸着フィルムの蒸着面、および／または他のフィルムないしシートに塗布後、熱可塑性樹脂の溶融体を介して他のフィルムないしシートまたは該蒸着フィルムの蒸着面を積層するポリサンドラミネーション、接着剤を基材（基材の積層される面はコロナ処理やオゾン処理されていることが好ましい）に塗布後、該蒸着フィルムの蒸着面を積層するドライラミネーション、接着剤を該蒸着フィルムの蒸着面に塗布後、基材（基材の積層され

る面はコロナ処理やオゾン処理されていることが好ましい）を積層するドライラミネーション、接着剤を該蒸着フィルムの蒸着面に塗布後、熱可塑性樹脂の溶融体を一旦冷却し基材となし、ロール状に巻き取ることなく直接積層するニーラムラミネーション（基材の積層される面はコロナ処理やオゾン処理されていることが好ましい）などが例示される。これらの内、ドライラミネーションとニーラムラミネーションが好ましく、接着剤を基材に塗布後、該蒸着フィルムの蒸着面を積層するドライラミネーションが特に好ましい。接着剤は、アルキルチタネート、一液型接着剤、二液型接着剤などを採用可能であるが、二液硬化型接着剤（溶剤型、無溶剤型を問わない）が好ましい。

【００４１】

このようにして得られた積層体は、ガスバリアー性に優れており、水羊羹、プリン、ゼリー、蜜豆などの菓子類、ぜんまい、蕨、沢庵、菜の花などの漬物類、ソーセージ、蒲鉾などの加工食品、コーンスープ、ミートソース、釜飯、肉じゃが、煮豆などの惣菜類を初め各種食品などの包装用、工業用薬品、電子部品基盤、ＥＬ発光素子などの包装用、真空断熱材用フィルム、ガス封入断熱材用フィルム、バルーン、ガスホルダーなどに好適に適用できる。

【００４２】

以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。なお部、％とあるのは、特に断りのない限りいずれも重量基準である。

【００４３】

【実施例】

実施例１

エチレン含有量３２モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（融点１８４℃）を２４０℃でＴダイより押出し、急冷して厚み１５０μｍの原反を得た。該原反を縦３．５倍×横３倍に同時二軸延伸し、１７０℃で３秒間熱処理を行い、１５μｍの二軸延伸フィルムを得た。

【００４４】

該二軸延伸フィルムの片面を、４０℃の温度、１×１０↑－４Ｔｏｒｒの減圧下、マイクロ波を用いたアルゴンガスプラズマでプラズマ処理した。続いて同条件でアルゴンガス、シラン、酸素からなる混合ガスにマイクロ波を照射してケイ素酸化物プラズマを発生させ、該ＥＶＯＨのプラズマ処理面にケイ素酸化物層をプラズマ化学蒸着により形成させ蒸着フィルムを得た。ケイ素酸化物層の厚みは２００オングストローム、ケイ素酸化物層の組成はケイ素１に対し酸素１．８であった。

【００４５】

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（ダイアホイルヘキスト株式会社製　Ｈ５００）のコロナ処理面に、ドライラミネート用接着剤（武田薬品工業株式会社製　タケラック　Ａ－５２０／タケネート　Ａ－５０）を、固形分として３ｇ／ｍ↑２塗布し、７０℃で溶剤を蒸発させた後、該ケイ素酸化物層を積層して積層体を得た。

【００４６】

さらに、該積層体のＥＶＯＨ面に、前記ドライラミネート用接着剤を、固形分として３ｇ／ｍ↑２塗布し、７０℃で溶剤を蒸発させた後、厚さ６０μｍの低密度ポリエチレンフィルム（アイセロ化学株式会社製　スズロンＬ　Ｓ２０１）を積層して積層フィルムを得た。該積層フィルムを４０℃で３日間エージングした。

【００４７】

２０℃、１００％ＲＨに調湿したフィルムをモコン社のＯＸ－ＴＲＡＮ　１０／５０Ａ型を用い、同条件で酸素透過量を測定した結果は、０．８ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと良好であった。

【００４８】

比較例１

実施例１において、アルゴンガスプラズマでプラズマ処理せず、直接ケイ素酸化物層をプ

ラズマ化学蒸着により形成させ蒸着フィルムを得た以外は、実施例１と同様の条件で積層フィルムを得た。

【００４９】

２０℃、８５％ＲＨに調湿したフィルムをモコン社のＯＸ－ＴＲＡＮ　１０／５０Ａ型を用い、同条件で酸素透過量を測定した結果は、０．８ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと良好であった。しかし２０℃、１００％ＲＨに調湿したフィルムを、同条件で酸素透過量を測定した結果は、５ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと劣っていた。

【００５０】

実施例２

厚さ６０μｍのポリプロピレンフィルム（東セロ株式会社製　ＧＨＣ）のコロナ処理面に、実施例１で用いたドライラミネート用接着剤を、固形分として３ｇ／ｍ↑２塗布し、７０℃で溶剤を蒸発させた後、実施例１で用いた蒸着フィルムのケイ素酸化物層を積層して積層体を得た。該積層体を４０℃で３日間エージングした。

【００５１】

２０℃、１００％ＲＨに調湿したフィルムを、同条件で酸素透過量を測定した結果は、０．８ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと良好であった。

【００５２】

比較例２

４０℃の温度、１×１０↑－５Ｔｏｒｒの減圧下、電子ビームを用い酸化ケイ素を加熱し、実施例１で用いたＥＶＯＨ二軸延伸フィルムの片面にケイ素酸化物層を物理蒸着（真空蒸着）により形成させ蒸着フィルムを得た。ケイ素酸化物層の厚みは５０００オングストローム、ケイ素酸化物層の組成はケイ素１に対し酸素１．５であった。以下は実施例２と同様に操作を行い該積層体を得た。

【００５３】

２０℃、１００％ＲＨに調湿したフィルムを、同条件で酸素透過量を測定した結果は、８ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと不良であった。

【００５４】

比較例３

実施例２において蒸着操作をしなかった以外は、実施例２と同様の操作を行った。

【００５５】

２０℃、１００％ＲＨに調湿したフィルムを、同条件で酸素透過量を測定した結果は、１０ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと不良であった。

【００５６】

【表１】

	実施例１	比較例１	実施例２
ＥＶＯＨフィルム			
エチレン　モル％	３２	３２	３２
鹸化度　モル％	９９．５	９９．５	９９．５
厚み　μｍ	１５	１５	１５
延伸倍率　縦×横	３．５×３	３．５×３	３．５×３
融点　℃	１８４	１８４	１８４
熱処理温度　℃	１７０	１７０	１７０
熱処理時間　秒	３	３	３
プラズマ処理	有り	無し	有り
蒸着	化学蒸着	化学蒸着	化学蒸着
蒸着膜厚　＃	２００	２００	２００
基材	ＯＰＥＴ	ＯＰＥＴ	ＣＰＰ
	ＬＤＰＥ	ＬＤＰＥ	
積層方法	ドライラミ	ドライラミ	ドライラミ
酸素透過量　＊	０．８	７	０．８

＃　単位：オングストローム

＊　２０℃、１００％ＲＨで測定　単位：ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍ

ＯＰＥＴ　二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

ＣＰＰ　ポリプロピレンフィルム

ＬＤＰＥ　低密度ポリエチレンフィルム

【００５７】

【表２】

	比較例２	比較例３
ＥＶＯＨフィルム		
エチレン　モル％	３２	３２
鹸化度　モル％	９９．５	９９．５
厚み　μｍ	１５	１５
延伸倍率　縦×横	３．５×３	３．５×３
融点　℃	１８４	１８４
熱処理温度　℃	１７０	１７０
熱処理時間　秒	３	３
プラズマ処理	無し	無し
蒸着	物理蒸着	無し
蒸着膜厚　＃	５０００	０
基材	ＣＰＰ	ＣＰＰ
積層方法	ドライラミ	ドライラミ
酸素透過量　＊	８	１０

＃　単位：オングストローム

＊　２０℃、１００％ＲＨで測定　単位：ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍ

ＣＰＰ　ポリプロピレンフィルム

ＬＤＰＥ　低密度ポリエチレンフィルム

【００５８】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の蒸着フィルムは、高湿度条件下においてもガスバリアー性が良好であり、各種食品、医薬品、工業薬品、電子部品などの包装、断熱材用フィルム、バルーン、ガスホルダーなどに好適に適用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－２０８４７５（ＪＰ，Ａ）
特公平０６－０９２１４５（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０３－０９９８４２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９４／０１１５４４（WO，Ａ１）
特開平０４－２１２８４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３０３１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４００２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２６７０３２（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０９２６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B32B 1/00-35/00
C08J 7/06
C23C 16/00-16/56