

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



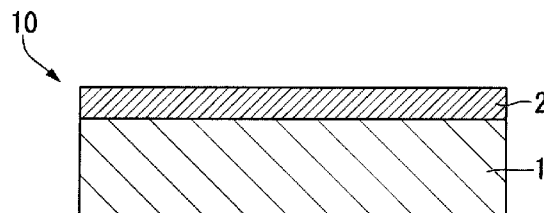
(10) 国際公開番号

WO 2014/157652 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059236
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-072943 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
特願 2013-189337 2013 年 9 月 12 日(12.09.2013) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 敏也(ISHII Toshiya); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 史朗, 外(SUZUKI Shirou et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS-BARRIER LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING GAS-BARRIER LAMINATE

(54) 発明の名称: ガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法



(57) Abstract: This gas-barrier laminate (10) comprises a biaxially oriented polypropylene substrate (1) and an aluminum-oxide thin film (2) formed on one surface of said biaxially oriented polypropylene substrate (1), and the biaxially oriented polypropylene substrate (1) exhibits a plane orientation coefficient (ΔP), as per phase-difference measurement, between 0.005 and 0.020, inclusive. Also, this gas-barrier laminate (10) comprises a biaxially oriented polypropylene substrate (1) and an aluminum-oxide thin film (2) formed on one surface of said biaxially oriented polypropylene substrate (1), and the biaxially oriented polypropylene substrate (1) exhibits a molecular-chain orientation angle, as measured by phase-difference measurement, between either 50° and 90° or -50° and -90°, inclusive, with respect to the MD direction.

(57) 要約: 本発明のガスバリア積層体 (10) は、二軸延伸ポリプロピレン基材 (1) と、前記二軸延伸ポリプロピレン基材 (1) の一方の面に形成された酸化アルミニウム薄膜 (2) とを有し、前記二軸延伸ポリプロピレン基材 (1) の位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005~0.020 の範囲である。また、本発明のガスバリア積層体 (10) は、二軸延伸ポリプロピレン基材 (1) と、前記二軸延伸ポリプロピレン基材 (1) の一方の面に形成された酸化アルミニウム薄膜 (2) とを有し、前記二軸延伸ポリプロピレン基材 (1) は、位相差測定法により測定される分子鎖の配向角が MD 方向に対して 50° から 90° または -50° から -90° の範囲である。



WO 2014/157652 A1

明 細 書

発明の名称： ガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、２軸延伸ポリプロピレンフィルム（以後OPPフィルムと略す）基材を用いたガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法に関する。

本願は、２０１３年３月２９日に日本に出願された特願２０１３－０７２９４３号及び２０１３年９月１２日に日本に出願された特願２０１３－１８９３３７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、食品や非食品および医薬品などの包装に用いられる包装材料は、内容物の変質を抑制し、内容物の機能や性質を保持することが求められている。このため、これらの包装材料には、酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体の透過を防止する機能を有することが必要である。このような包装材料としてはガスバリア積層体が知られている。

[0003] 従来、ガスバリア積層体には、ガスバリア層として、温度・湿度などの影響が少ないアルミニウム等の金属箔が一般的に用いられていた。しかしながら、アルミニウム等の金属箔を用いた包装材料は、温度・湿度の影響がなく高度なガスバリア性を有するが、包装材料を透視して内容物を確認することができない、使用後の廃棄の際は不燃物として処理しなければならない、検査の際金属探知機が使用できないなどの欠点を有し、問題があった。

[0004] そこで、これらの欠点を克服した包装材料として、例えば、高分子フィルム上に、真空蒸着法やスパッタリング法等の形成手法により酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を形成したフィルムが開発されている（例えば、特許文献１、２参照）。これらの蒸着フィルムは、透明性および酸素、水蒸気等のガス遮断性を有していることが知られ、並びに積層フィルムの密着性向上効果を有し、金属箔等では得られない透明性、ガスバリア性

を有する包装材料として好適とされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第3 4 4 2 6 8 6 号明細書

特許文献2：日本国特公昭6 3－2 8 0 1 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、単にフィルム基材に酸化アルミニウムを積層した従来のガスバリア積層体においては、基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性が弱いために、ボイル・レトルト処理などの加熱殺菌処理を行うとデラミネーションを引き起こすという欠点があった。更に、従来のようにフィルムの面配向係数を調整していない基材に酸化アルミニウムを積層した従来のガスバリア積層体においても、基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性が弱いために、ボイル・レトルト処理などの加熱殺菌処理を行うとデラミネーションを引き起こすという欠点があった。このような欠点を招く要因としては、基材と酸化アルミニウム薄膜との間での剥離（要因1）と、基材表層で生じる基材剥離（要因2）が挙げられる。要因1の場合、基材表面にアンカーコートを実施することによって、基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性を向上させ、こうした劣化をある程度抑制することは可能である。しかしながら、要因2のように剥離劣化の発生箇所が基材表層であった場合、劣化を十分に抑えることができないという問題があった。

[0007] 特に延伸ポリプロピレン（OPP）フィルムを用いる場合、一般的な包装材料であるポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムよりも、OPPフィルムの水蒸気バリア性が低く、OPPフィルム単体では気体の透過を防止する機能を有さない。また、OPPフィルムの破断強度は弱いため、上述のような問題が生じやすい。

[0008] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、ボイル・レトルト

処理においても、OPPフィルム基材に対する酸化アルミニウム薄膜の密着性を維持できるガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の第一態様のガスバリア積層体は、二軸延伸ポリプロピレン基材と、前記二軸延伸ポリプロピレン基材の一方の面に形成された酸化アルミニウム薄膜とを有し、前記二軸延伸ポリプロピレン基材の位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005～0.020の範囲である。
- [0010] 本発明の第一態様のガスバリア積層体においては、前記酸化アルミニウム薄膜のX線光電子分光法によって算出される酸素とアルミニウムの比（O/AI）が、1.0～1.5の範囲内であることが好ましい。
- [0011] 本発明の第一態様のガスバリア積層体においては、前記二軸延伸ポリプロピレン基材の一方の面にアンカーコート層が設けられていることが好ましい。
- [0012] 本発明の第一態様のガスバリア積層体においては、前記アンカーコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択されることが好ましい。
- [0013] 本発明の第一態様のガスバリア積層体においては、前記二軸延伸ポリプロピレン基材の一方の面に放電処理による下地処理層が設けられていることが好ましい。
- [0014] 本発明の第二態様のガスバリア積層体は、2軸延伸ポリプロピレンフィルムからなる基材と、前記基材の少なくとも一方の面に形成された酸化アルミニウム薄膜とを有し、前記2軸延伸ポリプロピレンフィルムは、位相差測定法により測定される分子鎖の配向角がMD方向に対して 50° から 90° または -50° から -90° の範囲である。
- [0015] 本発明の第二態様のガスバリア積層体においては、前記2軸延伸ポリプロピレンフィルムは、位相差測定法による面配向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲であることが好ましい。

- [0016] 本発明の第二態様のガスバリア積層体においては、前記酸化アルミニウム薄膜は、X線光電子分光法によって算出される酸素とアルミニウムの比（O/AI）が1.0～1.5の範囲内であることが好ましい。
- [0017] 本発明の第二態様のガスバリア積層体においては、前記酸化アルミニウム薄膜の膜厚は、10～300nmであることが好ましい。
- [0018] 本発明の第二態様のガスバリア積層体においては、前記基材と前記酸化アルミニウム薄膜との間にアンカーコート層を有することが好ましい。
- [0019] 本発明の第二態様のガスバリア積層体においては、前記アンカーコート層の材質は、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択されることが好ましい。
- [0020] 本発明の第二態様のガスバリア積層体においては、前記基材の一方の面に放電処理による下地処理層が設けられていることが好ましい。
- [0021] 本発明の第三態様のガスバリア積層体の製造方法は、位相差測定法により測定される分子鎖の配向角がMD方向に対して50°から90°または-50°から-90°である2軸延伸ポリプロピレンフィルムを基材として選択し、前記基材の少なくとも一方の面に、酸化アルミニウム薄膜を積層する。
- [0022] 本発明の第四態様のガスバリア積層体の製造方法は、位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005～0.020の範囲である2軸延伸ポリプロピレンフィルムを基材として選択し、前記基材の少なくとも一方の面に、酸化アルミニウム薄膜を積層する。

発明の効果

- [0023] 本発明者は、樹脂フィルムからなる基材に酸化アルミニウム薄膜を積層した従来のガスバリア積層体における密着性の低下を種々研究した結果、酸化アルミニウム薄膜が積層されたフィルム基材表面における凝集力の低下が、基材との密着性の低下を引き起こすことを究明した。
- [0024] 上記の研究結果に基づいて、本発明者は、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）基材の一方の面に酸化アルミニウム薄膜を形成することにおいて、OPP基材の面配向係数 ΔP が密着強度に関連していることを見出した。ここで

、前記面配向係数 ΔP とは、二軸延伸後、適切な熱固定温度で保持することで、フィルム面に対して水平方向に分子が配列する時の配列の度合いを意味し、位相差測定法により算出される。

[0025] すなわち、本発明の第一態様によれば、前記OPP基材の位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005～0.020の範囲であることにより、その上に積層される酸化アルミニウム薄膜とOPP基材との密着性を向上させることができる。しかも、この密着性は、ボイルやレトルト処理にも十分耐えることができる性能である。

[0026] また、本発明の第一態様によれば、前記酸化アルミニウム薄膜のX線光電子分光法によって算出される酸素とアルミニウムの比（O/AI）が、1.0～1.5の範囲内であることにより、透明性と密着性に優れたガスバリア性を供することができる。

[0027] また、本発明の第一態様によれば、前記OPP基材の一方の面にアンカーコート層を設けることで、OPP基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性をより向上させることができる。

[0028] また、本発明の第一態様によれば、前記アンカーコート層を、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択することで、OPP基材とアンカーコート層との親和力が増し、より密着性を向上させることができる。

[0029] また、本発明の第一態様によれば、前記OPP基材の一方の面にリアクティブイオンエッチング処理を施すことで、OPP基材の極めて表層に活性層であるリアクティブイオンエッチングなどの放電処理による処理層を設けることができ、また表面の不純物を除去することができ、さらには表面を適度に粗らすことができ、OPP基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性をより向上させることができる。

[0030] また、本発明の第一態様によれば、前記放電処理層が、アルゴン、窒素、酸素、および水素の少なくとも1種類のガスを用いるることにより、より効果的に活性層の形成や表面洗浄が可能となる。

[0031] 上記で説明したように、本発明によれば、従来OPP基材からなる透明なガスバリア積層体では耐性が不十分であったボイル、レトルト処理においても、OPP基材に対する酸化アルミニウム薄膜の密着性を維持できるガスバリア積層体を提供することができる。

[0032] 本発明の第二態様及び第三態様によると、ボイル・レトルト処理においても、OPP基材に対する酸化アルミニウム薄膜の密着性を維持できるガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明に係るガスバリア積層体の第一実施形態を示す断面図である。

[図2A]本発明に係るガスバリア積層体の第一実施形態の変形例を示す断面図である。

[図2B]本発明に係るガスバリア積層体の第一実施形態の変形例を示す断面図である。

[図2C]本発明に係るガスバリア積層体の第一実施形態の変形例を示す断面図である。

[図3]プレーナ型プラズマ処理装置でリアクティブイオンエッチング（RIE）を行う工程を示す概略図である。

[図4]ホロアノード・プラズマ処理装置でリアクティブイオンエッチング（RIE）を行う工程を示す概略図である。

[図5]本発明の第二実施形態において、OPPフィルム基材の配向角についての定義を示した説明図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明の実施形態に係るガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法について詳細に説明する。

以下の説明に用いる各図面では、各部材を認識可能な大きさとするため、各部材の縮尺を適宜変更している。

[0035] （第一実施形態）

図1は本発明に係るガスバリア積層体の第一実施形態を示す断面図である

。図1に示すように、本発明の第一実施形態においては、OPP基材1（2軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルムからなる基材）の一方の面（第一面）に酸化アルミニウム薄膜2を形成してなるガスバリア積層体10で、前記OPP基材は位相差測定法による面配向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲である。

[0036] また、図2A及び図2Bは本発明に係るガスバリア積層体10の第一実施形態の変形例を示す断面図である。本発明の第一実施形態においては、位相差測定法による面配向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲である前記OPP基材1の一方の面に、図2Aで示すようなアンカー層3を設け、その上に酸化アルミニウム薄膜2を形成してもよい。また、図2Bに示すような、後述するリアクティブイオンエッチング（RIE）処理などの放電処理を施して下地処理層4を設け、その上に酸化アルミニウム薄膜2を形成してもよい。

[0037] なお、前記面配向係数 ΔP は、位相差測定法、アッペの屈折率測定法などの手法を用いて求めることができる。しかしながら、アッペの屈折率測定法の場合には測定者による測定値のバラつきが大きくなる。これに対し、位相差測定法は測定者によらず安定して測定でき、測定者のバラつきも少ない。しかも、正確に面配向係数 ΔP を算出することができる。このため、面配向係数 ΔP の測定は位相差測定法が好ましい。

[0038] 本発明の第一実施形態のOPP基材1は、機械的強度が高く、寸法安定性にも優れる延伸した基材が用いられる。OPP基材1の面配向係数 ΔP を0.005から0.020の範囲に調整する方法としては、例えば、二軸延伸後、熱固定工程を経ることにより得られる。すなわち、二軸延伸および熱固定の条件を適切に選択することによって、面配向係数 ΔP を制御することができる。具体的には、例えば、二軸延伸後に低温で長時間による熱固定を行うことによって、前記面配向係数 ΔP を所望の範囲内に調整することが可能になる。また、後述するリアクティブイオンエッチング（RIE）処理などの表面処理により、面配向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲とな

るように表面を改質することも可能である。以上のように、OPP基材メーカーにて、予め面配向係数 ΔP を0.005から0.020の範囲に調整したOPP基材1を用いてもよいし、酸化アルミニウム薄膜2を形成する直前にOPP基材1の表面に改質処理を施してもよい。

[0039] 前記OPP基材1の厚さは、特に制限されないが、薄過ぎると、巻取り装置で酸化アルミニウム薄膜を形成する際にシワの発生やフィルムの破断が生じるおそれがある。一方、厚過ぎると、フィルムの柔軟性が低下するため巻取り装置での加工が困難となるおそれがある。従って、前記OPP基材1の厚みは、3～200 μm が好ましく、6～50 μm がより好ましい。この範囲にOPP基材1の厚さを設定することで、何等不都合を生じることなく巻取り装置で酸化アルミニウム薄膜を基材1上に形成することができる。

[0040] 本発明の第一実施形態の酸化アルミニウム薄膜2は、XPS測定法によって算出される酸素とアルミニウムの比(O/A比)が特定の値を有することが好ましい。O/A比が小さ過ぎると、十分なバリア性を確保できず、しかも着色して透明性が損なわれることからクラック等の膜欠陥が生じ易くなるおそれがある。その結果、酸化アルミニウム薄膜2を有するガスバリア積層体10のバリア性が低下し、酸化アルミニウム薄膜2とOPP基材1との間の密着性も低下するおそれがある。O/A比を1.0～1.5の範囲に規定した酸化アルミニウム薄膜2は、透明で、かつ基材1に対して高い密着性を示す。

[0041] また、酸化アルミニウム薄膜2は、適切な厚さを有することが好ましい。酸化アルミニウム薄膜2の厚さが薄過ぎると、均一な膜を形成することができず、ガスバリア材としての機能を十分に果たすことが困難になる。一方、酸化アルミニウム薄膜2の厚さが厚過ぎると、残留応力により柔軟性を保持できず、成膜後の外的要因によって亀裂が生じるおそれがある。5～300nmの範囲の厚さに規定した酸化アルミニウム薄膜2は、膜厚の均一化とガスバリア材として適切な柔軟性を示す。より好ましい酸化アルミニウム薄膜2の厚さは10～300nmである。

- [0042] また、酸化アルミニウム薄膜 2 は、緻密性及びOPP基材と酸化アルミニウム薄膜 2 との密着性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオン・ビームアシスト法を用いて蒸着してもよい。また、酸素等の各種ガスなどを吹き込みつつ蒸着を行う（反応蒸着）ことによって、蒸着される酸化アルミニウム薄膜の透明性をより一層高めることができる。
- [0043] 本発明の第一実施形態のガスバリア積層体 10 は、OPP基材 1 の表面に密着性を向上させるために下地層を形成し、その上に酸化アルミニウム薄膜 2 を設けた構造にしてもよい。例えば、図 2 A に示すように、下地層としてアンカーコート層 3 を形成することができる。また、図 2 B に示すように、下地層として前記OPP基材 1 の表層にRIE処理などのプラズマ処理を施して、下地処理層 4 を形成することもできる。
- [0044] 前記アンカーコート層 3 は、OPP基材 1 の表面にアンカーコート剤を塗布し、乾燥することによって形成することができる。アンカーコート剤をOPP基材 1 の表面に塗布することにより、OPP基材 1 と酸化アルミニウム薄膜 2 との密着性を高めるだけでなく、レベリング作用が生じ、酸化アルミニウム薄膜 2 の形成面の平坦性を向上させることができるので、クラック等の膜欠陥が少なく均一な酸化アルミニウム薄膜を形成とすることができる。前記アンカーコート剤としては、例えば、溶剤溶解性または水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂またはアルキルチタネート等から選択されることが好ましい。これらは単独または2種類以上組み合わせて使用することができる。
- [0045] また、アンカーコート層 3 の厚みは、5 nm～5 μm 程度が好ましい。より好ましくは、10 nm～1 μm である。このような厚さにすることで、内部応力が抑制された均一な層をOPP基材 1 上に形成することができる。また、アンカーコート層 3 の塗布性、接着性を改良するために、アンカーコート層形成に先立って、OPP基材 1 の表面に放電処理を施してもよい。

[0046] 一方、下地処理層4の形成には、コロナ処理、R I E処理などの放電処理を利用することができる。プラズマ中に発生したラジカルやイオンにより、O P P基材1の表面に官能基を付与することができ、密着性を向上させる化学効果が得られる。また、イオンエッチングによってO P P基材1の表面の不純物を除去すると共に、表面粗さを大きくすることができ、密着性を向上させる物理的効果も得られる。これはプラズマ処理によって、O P P基材1の表面に官能基を導入することができ、O P P基材表面とアルミナとの相互作用（水素結合： $C-OH \cdots Al$ ）が生じるためである。また、アンカーコート層3を形成した場合にも、アンカーコート層中のヒドロキシル基とO P P基材表面との間で水素結合が生じ、密着性向上に寄与する。その結果、O P P基材1と酸化アルミニウム薄膜2と密着性をさらに向上させ、ボイル、レトルト処理においても、O P P基材1と酸化アルミニウム薄膜2との間で剥離することのない耐性が得られる。

[0047] さらに、放電処理はO P P基材1の面配向係数 ΔP をより適切な値に調整する作用も有する。放電処理としては特に限定されないが、R I E処理が好ましい。また、R I E処理は、巻取り式のインライン装置を用いて行うことができ、O P P基材1が設置される冷却ドラムに電圧を印加するプレーナ型処理装置を用いることができる。例えば、図3に示すプレーナ型処理装置でO P P基材1をR I E処理する方法は、処理ロール7（冷却ロール）の内側に電極5（陰極）を配置し、O P P基材1を処理ロール7に沿って搬送しながら、O P P基材1の表面にプラズマ6中のイオンを作用してR I E処理を行う。このような方法によれば、O P P基材1を陰極（カソード）に近い位置に設置することができ、高い自己バイアスを得ることによってR I E処理を行うことができる。

[0048] また、R I E処理は図4に示すホロアノード・プラズマ処理装置を用いて行うこともできる。ホロアノード・プラズマ処理装置は、例えば、陽極として機能する処理ロール7を備える。陰極5及び陰極5の両端に配置された遮蔽板11は、処理ロール7の外部に処理ロール7と対向するように配置され

ている。陰極 5 は、開口部を有するボックス形状に形成されている。陰極 5 の開口部は、処理ロール 7 に対向するように開口している。遮蔽板 11 は、処理ロール 7 に沿った曲面形状を有する。ガス導入ノズル 9 は、陰極 5 に上方に配置され、処理ロール 7 と陰極 5 の間及び処理ロール 7 と遮蔽板 11 との間の空隙にガスを導入する。マッチングボックス 12 は、陰極 5 に背面に配置されている。

[0049] このようなホロアノード・プラズマ処理装置で OPP 基材 1 を RIE 処理するには、OPP 基材 1 を処理ロール 7 に沿って搬送しながら、マッチングボックス 12 から陰極 5 に電圧を印加し、ガスが導入される処理ロール 7 と陰極 5 および遮蔽板 11 の間にプラズマ 6 を発生して、陽極である処理ロール 7 に向けてプラズマ 6 中のラジカルを引き寄せることによって、OPP 基材 1 の表面にラジカルを作用させる。このラジカル作用は、化学反応だけが生じ、主にプラズマエッチングが行われる。このため、基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性を十分に向上させることができない。

[0050] このため、図 4 に示すホロアノード・プラズマ処理装置を用いて成膜を行ってもよい。ホロアノード・プラズマ処理装置の構成においては、陽極として機能する処理ロール 7 の面積 (S_a) が、対極となる OPP 基材 1 の面積 (S_c) より大きい ($S_a > S_c$)。これによって、OPP 基材 1 上に多くの自己バイアスを発生させることができる。この大きな自己バイアスにより、前述の化学反応に加えて、プラズマ中のイオン 6 を OPP 基材 1 に引き寄せるスパッタ作用（物理的作用）が働く。このため、RIE 処理後の OPP 基材 1 の表面に酸化アルミニウム薄膜を形成した際、OPP 基材 1 と酸化アルミニウム薄膜との間の密着性を向上できる。

[0051] RIE 処理において、ホロアノード電極中に磁石を組み込んで、磁気アシスト・ホロアノードを用いることが好ましい。これによって、より強力で安定したプラズマ表面処理を高速で行うことが可能となる。磁気電極から発生される磁界により、プラズマ閉じ込め効果をさらに高め、大きな自己バイアスで高いイオン電流密度を得ることができる。

[0052] R I Eによる前処理を行うためのガス種としては、例えば、アルゴン、酸素、窒素、水素を使用することができる。これらのガスは単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。R I E処理において、2基以上の処理装置を用いて、連続して処理を行うこともできる。このとき、使用される2基以上の処理装置は同じである必要はない。例えば、プレーナ型処理装置で基材を処理し、その後に連続してホロアノード・プラズマ処理装置を用いて処理を行うこともできる。

[0053] 本発明の第一実施形態のガスバリア積層体10において、前述した図1，図2A，及び図2Bのいずれの構造が採用された場合も、さらに別の層を含むことができる。例えば、OPP基材1の他方の面（第二面、第一面とは反対の面）にも酸化アルミニウム薄膜を形成してもよい。

[0054] また、図2Cに示されるように、酸化アルミニウム薄膜2上にオーバーコート層2aを形成して保護および接着性、印刷性を向上させてもよい。オーバーコート層の材料は、例えば、溶剤溶解性または水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等から選択することができる。オーバーコート層は、これらの材料を用いた単独層、または2種類以上の積層によって構成することができる。

[0055] オーバーコート層には、フィラーを添加してバリア性、摩耗性、滑り性等を向上させることもできる。フィラーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー、および層状無機フィラーなどが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。オーバーコート層は、前述の樹脂にフィラーを添加し、重合または縮合させることにより形成することが好ましい。

[0056] OPP基材1の片面のみに酸化アルミニウム薄膜が設けられる場合、他方の面には公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを

含む層を設けてもよい。

[0057] また、本発明の第一実施形態のガスバリア積層体10は、包装材料としての適性を考慮して、OPP基材1の一方の面に別のフィルムを積層することができる。このフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、ナイロン、ポリフッ化ビニルフィルムやポリフッ化ジビニルなどのフッ素系樹脂フィルムなどを用いることができる。さらに、上述したフィルム以外の樹脂フィルムを上記のようにOPP基材1上に積層することもできる。

[0058] (第二実施形態)

第二実施形態において、第一実施形態と同一部材には同一符号を付して、その説明は省略または簡略化する。

第二実施形態に係るガスバリア積層体は、第一実施形態と同様に、2軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルムからなる基材1(OPP基材)と、前記基材の少なくとも一方の面に積層された酸化アルミニウム薄膜2とを備える。特に、2軸延伸ポリプロピレンフィルムにおいては、位相差測定法により測定される配向角が、MD方向に対して 50° から 90° または -50° から -90° である。

[0059] ここで、配向角は、図5に示したように、MD方向を 0° として、左側に傾いて分子鎖が並んでいけば+、右側に傾いて分子鎖が並んでいけば-と定義する。なお図中、TDは、Transvers Directionであり、フィルムの幅方向を示す。

[0060] MD方向の配向角は可視光を用いた位相差測定法、マイクロウェーブを用いた分子配向測定法などの手法を用いて求めることができる。しかしながら、マイクロウェーブを用いた分子配向測定法の場合には測定者による測定値のバラつきが大きくなる。これに対し、位相差測定法は測定者によらず安定して測定でき、測定者のバラつきも少ない。しかも、正確に配向角を測定することができる。このため、MD方向に対する配向角の測定には位相差測定法を採用するのが良い。

- [0061] 本発明者は、樹脂フィルムからなる基材に酸化アルミニウム薄膜を積層した従来のガスバリア積層体における密着性の低下を種々研究した結果、酸化アルミニウム薄膜が積層されたフィルム基材表面における凝集力の低下が、基材と酸化アルミニウム薄膜との密着性の低下を引き起すことを究明した。
- [0062] このような究明結果に基づいて、本発明者は酸化アルミニウム薄膜を形成するOPPフィルムからなる基材表面の凝集力に関してさらに鋭意研究した結果、OPPフィルムからなる基材のMD方向に対する配向角が関連していることを見出したのである。
- [0063] すなわち、通常、OPPフィルムは二軸延伸した後、適切な熱固定温度で保持し、フィルム面のMD方向に対して分子が水平方向に配列するように調整される。この分子の配向の角度で、MD方向に対する配向角が決まる。位相差測定法により測定されたMD方向に対する配向角が 50° から 90° または -50° から -90° の範囲であるOPPフィルムを基材として用いることによって、基材の上に積層される酸化アルミニウム薄膜の密着性が高められる。しかも、こうした特性はボイル・レトルト処理環境下においても維持することができる。これは、本発明者によって初めて得られた知見である。
- [0064] 以下、本発明の第二実施形態に係るガスバリア積層体を、図1を参照して具体的に説明する。図1は、第二実施形態のガスバリア積層体を示す断面模式図である。ガスバリア積層体10は、OPPフィルム基材1の上に酸化アルミニウム薄膜2を積層した構造を有する。以下に述べる「OPPフィルム基材1」は、上述した第一実施形態の「基材1」及び「OPP基材1」に対応しているが、第二実施形態のOPPフィルム基材1の配向角が以下の範囲に規定されている。
- [0065] OPPフィルム基材1は、位相差測定法により測定されたMD方向に対する配向角が 50° から 90° または -50° から -90° の範囲に規定される。OPPフィルム基材1は、酸化アルミニウム薄膜2の透明性を損わないように透明であることが好ましい。

[0066] OPPフィルム基材1としては、第一実施形態と同様に、機械的強度が高く、寸法安定性にも優れる延伸した基材が用いられる。第二実施形態において、OPPフィルム基材1はMD方向に対する配向角が 50° から 90° または -50° から -90° の範囲を確保するために、二軸延伸および熱固定を経て作製された基材が用いられる。二軸延伸および熱固定の条件を適切に選択することによって、配向角を制御することができる。例えば、二軸延伸後に幅方向に対して中央部分を使用することによって、OPPフィルム基材1の配向角を所望の範囲内で選択することが可能になる。

[0067] さらに、位相差測定法による面配向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲にあることが好ましい。二軸延伸および熱固定の条件を適切に選択することによって、面配向係数 ΔP も制御することができる。例えば、二軸延伸後に低温長時間の熱固定を行うことによって、OPPフィルムの面配向係数 ΔP を所望の範囲内に調整することが可能になる。面配向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲であるOPPフィルムを基材として用いることによって、凝集力が向上し、基材の上に積層される酸化アルミニウム薄膜2との密着性がさらに高められる。

[0068] OPPフィルム基材1の厚さとしては、第一実施形態と同様の厚さが採用される。この基材の厚さとしては、 $3\sim 200\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは、 $6\sim 50\mu\text{m}$ である。

[0069] 酸化アルミニウム薄膜2を構成する酸化アルミニウムは、第一実施形態と略同様である。 $5\sim 300\text{nm}$ の範囲の厚さに規定した酸化アルミニウム薄膜2は、膜厚の均一化とガスバリア材として適切な柔軟性を示す。より好ましい酸化アルミニウム薄膜2の厚さは $10\sim 100\text{nm}$ である。

[0070] 第二実施形態に係るガスバリア積層体10は、図2Aに示すようにOPPフィルム基材1の表面に下地層3（アンカーコート層、アンカー層）を形成し、この下地層3の上に酸化アルミニウム薄膜2を設けた構造にしてもよい。下地層3としては、例えば、アンカーコート層を形成することができる。また、OPPフィルム基材1の表面にリアクティブイオンエッチング（RI

E) 処理などの処理による前処理を施すことによって下地層 3 を形成することもできる。

[0071] 上述した第一実施形態と同様に、アンカーコート層は、OPPフィルム基材 1 の表面にアンカーコート剤を塗布し、乾燥することによって形成することができる。アンカーコート層からなる下地層 3 は、OPPフィルム基材 1 と酸化アルミニウム薄膜 2 との密着性をさらに向上させる作用を有する。

[0072] アンカーコート層は、通常、5 nm～5 μm 程度の厚さにすることができる。このような厚さを有するアンカーコート層は、内部応力が抑制された均一な膜厚で基材表面に形成することができる。より好ましいアンカーコート層の厚さは、10 nm～1 μm である。アンカーコート層の塗布性、接着性を改良するために、アンカーコートに先立って、基材表面に RIE 処理、コロナ処理などの放電処理を施してもよい。

[0073] 一方、下地層 3 の形成において基材表面に放電処理を施す場合には、プラズマが利用される。プラズマ中に発生したラジカルやイオンにより、基材表面に官能基を付与する化学効果が得られる。また、イオンエッチングによって表面不純物を除去すると共に、表面粗さを大きくする、物理的効果も得られる。その結果、OPPフィルム基材 1 と酸化アルミニウム薄膜 2 との密着性をさらに向上させ、ボイル・レトルト処理においても両者は剥離しない構造となる。

[0074] さらに RIE 処理は、OPPフィルム基材 1 の配向角をより適切な値に調整する作用も有する。RIE による処理は、上述した第一実施形態で述べたように、図 3 に示す巻取り式のインライン装置を用いて行うことができる。また、図 4 に示すホロアノード・プラズマ処理装置を用いて RIE 処理を行ってもよい。

[0075] 第二実施形態に係るガスバリア積層体において、前述した図 1，図 2 A，及び図 2 B のいずれの構造の場合も、さらに別の層を含むことができる。例えば、OPPフィルム基材 1 の他方の面にも酸化アルミニウム薄膜 2 を形成してもよい。

[0076] 第二実施形態に係るガスバリア積層体 10 においては、上述した第一実施形態と同様に、包装材料としての適性を考慮して、別のフィルムを積層することができる。

[0077] (第三実施形態)

第三実施形態において、第二実施形態と同一部材には同一符号を付して、その説明は省略または簡略化する。

第三実施形態に係るガスバリア積層体の製造方法は、最初に、OPPフィルムから位相差測定法により測定される配向角がMD方向に対して 50° から 90° または -50° から -90° の範囲であるOPPフィルムを選択し、このOPPフィルムを基材として用いる。用意したOPPフィルムシートのうち、配向角が上記範囲内である領域部分を切り出して用いてもよい。

[0078] 次いで、前記OPPフィルム基材 1 の表面に酸化アルミニウム薄膜 2 を積層してガスバリア積層体 10 を製造する。酸化アルミニウム薄膜 2 の積層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、およびプラズマ気相成長法等を採用できる。生産性を考慮すれば、真空蒸着法が好ましい。

[0079] 真空蒸着法における加熱方式は特に限定されず、例えば、電子線加熱方式、抵抗加熱方式、および誘導加熱方式等を採用できる。電子線加熱方式または抵抗加熱方式は、蒸発材料の選択性を広げることができるため、より好ましい。

[0080] 第三実施形態において、酸化アルミニウム薄膜 2 を基材表面に積層するに先立って、前述の第二実施形態のようにアンカーコート層またはRIE処理、コロナ処理などの放電処理による下地層を形成することが許容される。

[0081] 第三実施形態において、酸化アルミニウム薄膜 2 上に前述の第二実施形態のようにオーバーコート層を形成することが許容される。また、第三実施形態において、OPPフィルム基材 1 の他方の面にも酸化アルミニウム薄膜 2 を積層することが許容される。

[0082] (第四実施形態)

第四実施形態において、第一、二実施形態と同一部材には同一符号を付して、その説明は省略または簡略化する。

第四実施形態に係るガスバリア積層体の製造方法は、最初に、OPPフィルムから位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005～0.020の範囲であるOPPフィルムを選択し、このOPPフィルムを基材として用いる。

[0083] さらに、位相差測定法により測定される配向角がMD方向に対して50°から90°または-50°から-90°の範囲であるOPPフィルムを用いることが密着性の点でより好ましい。用意したOPPフィルムシートのうち、配向角が上記範囲内の領域部分を切り出して用いても良い。

[0084] 次いで、前記OPPフィルム基材1の表面に酸化アルミニウム薄膜2を積層してガスバリア積層体10を製造する。酸化アルミニウム薄膜2の積層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、およびプラズマ気相成長法等を採用できる。生産性を考慮すれば、真空蒸着法が好ましい。

[0085] 真空蒸着法における加熱方式は特に限定されず、例えば、電子線加熱方式、抵抗加熱方式、および誘導加熱方式等を採用できる。電子線加熱方式または抵抗加熱方式は、蒸発材料の選択性を広げることができるため、より好ましい。

[0086] 第四実施形態において、酸化アルミニウム薄膜2を基材表面に積層するに先立って、前述の第一、二実施形態のようにアンカーコート層またはRIE処理、コロナ処理などの放電処理による下地層を形成することが許容される。

[0087] 第四実施形態において、酸化アルミニウム薄膜2上に前述の第一、二実施形態のようにオーバーコート層を形成することが許容される。また、第四実施形態において、OPPフィルム基材1の他方の面にも酸化アルミニウム薄膜2を積層することが許容される。

[0088] 本発明の好ましい実施形態を説明し、上記で説明してきたが、これらは本

発明の例示的なものであり、限定するものとして考慮されるべきではないことを理解すべきである。追加、省略、置換、およびその他の変更は、本発明の範囲から逸脱することなく行うことができる。従って、本発明は、前述の説明によって限定されていると見なされるべきではなく、特許請求の範囲によって制限されている。

実施例

[0089] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0090] まず、本発明の第一実施形態に対応する実施例 1～5 と、比較例 1～5 とについて説明する。

<実施例 1>

二軸延伸後の熱固定処理により、面配向係数 ΔP を 0.011 に調整した厚さ 20 μm の OPP フィルム（基材）を用意した。基材の一方の面に、シランカップリング剤、アクリルポリオール及びイソシアネート化合物を含む複合物と溶媒とを混合して得られた塗液をグラビアコートし、加熱乾燥することで約 0.3 μm のウレタン系樹脂からなるアンカーコート層を形成した。次に、電子線加熱方式により、O/AI の比が 1.2、厚さ 15 nm の酸化アルミニウム薄膜を形成した。

次いで、テトラエトキシシラン加水分解溶液とポリビニルアルコール／水／イソプロピルアルコール混合溶液を混合することによって溶液を用意し、この溶液をグラビアコートによって塗工することによって厚さ 500 nm のオーバーコート層を酸化アルミニウム薄膜上に形成した。以上の工程によってガスバリア積層体を作製した。

なお、面配向係数 ΔP は位相差測定装置（王子計測機器社製、KOBRA-WR）を用い、OPP フィルムの 40 mm × 40 mm の面積について、0°～50°（10°ピッチ）の入射角で位相差を測定して算出した。

[0091] また、酸化アルミニウム薄膜の O/AI 比は、X線光電子分光分析装置（日本電子社製、JPS-90MXV）を用いて、X線光電子分光法（XPS

）により求めた。具体的には、X線源として非単色化 $Mg K \alpha$ （ $1253.6 eV$ ）を使用し、 $100W$ （ $10kV-10mA$ ）のX線出力で測定した。O/AI比を求めるための定量分析には、それぞれO1sで 2.28 、Al2pで 0.6 の相対感度因子を用いた。

[0092] <実施例2>

面配向係数 ΔP を 0.012 、O/AIの比を 1.3 とした以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0093] <実施例3>

面配向係数 ΔP を 0.013 に調整したOPPフィルムに、窒素ガスを用いてRIE処理し、その後、O/AIの比を 1.5 の酸化アルミニウム薄膜を形成した以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0094] <実施例4>

面配向係数 ΔP を 0.009 に調整したOPPフィルムに、アルゴンガスを用いてRIE処理し、その後、O/AIの比を 1.0 の酸化アルミニウム薄膜を形成した以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0095] <実施例5>

面配向係数 ΔP を 0.010 に調整したOPPフィルムに、厚さ $1 \mu m$ のポリエステル樹脂系アンカーコート層を設け、その後、O/AIの比を 1.4 の酸化アルミニウム薄膜を形成した以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0096] <比較例1>

面配向係数 ΔP を 0.021 、O/AIの比を 1.7 とした以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0097] <比較例2>

面配向係数 ΔP を 0.025 、O/AIの比を 1.8 とした以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0098] <比較例 3>

面配向係数 ΔP を0.030、 O/AI の比を0.9とした以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0099] <比較例 4>

面配向係数 ΔP を0.023、 O/AI の比を1.0とした以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0100] <比較例 5>

面配向係数 ΔP を0.026、 O/AI の比を1.4とした以外は、実施例1と同様の条件においてガスバリア積層体を作製した。

[0101] <評価>

実施例1～5、比較例1～5で得られたガスバリア積層体について、以下の手法にて剥離強度を測定した。測定結果を以下の表1に記す。

[0102] 上記ガスバリア積層体の蒸着面に、厚さ15 μm のナイロンフィルムと、無延伸ポリプロピレンフィルムとを、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートし、積層構造を得た。接着されたOPPフィルムと酸化アルミニウム薄膜との界面で剥がしてきかけ（剥離開始箇所）を作って、剥離強度を測定した。引張試験機は、オリエンテック社製テンシロンRTC-1250を用いて、180°で剥離した時の剥離強度を測定した。なお、剥離強度が2 N/15 mm以上を合格（○）、2 N/15 mm未満を不合格（×）、と判定した。

[0103]

[表1]

	面配向係数 (ΔP)	O/AI	剥離強度 [N/15mm]	評価
実施例 1	0.011	1.2	3.0	○
実施例 2	0.012	1.3	2.9	○
実施例 3	0.013	1.5	2.8	○
実施例 4	0.009	1.0	3.5	○
実施例 5	0.010	1.4	3.2	○
比較例 1	0.021	1.7	0.5	×
比較例 2	0.025	1.8	0.3	×
比較例 3	0.030	0.9	0.2	×
比較例 4	0.023	1.0	0.4	×
比較例 5	0.026	1.4	0.2	×

[0104] <比較結果>

実施例 1 ～ 5 で得られた本発明品は、いずれも剥離強度が 2.8 N/15 mm 以上（最大 3.5 N/15 mm）を示し、基材と酸化アルミニウム薄膜との間の高い密着性により、ボイル、レトルト処理にも十分耐えることができる密着強度を有する結果が得られた。一方、比較例 1 ～ 5 は剥離強度が 0.2 ～ 0.5 N/15 mm と、合格レベルである 2 N/15 mm には遠く及ばない密着強度を示した。

[0105] 次に、本発明の第二実施形態に対応する実施例 6 ～ 10 と、比較例 6 ～ 10 について説明する。

まず、厚さ 20 μ m の OPP フィルム（基材）を 10 種用意した。この 10 種の OPP フィルムの中で、実施例 8, 9 では、それぞれ面配向係数が 0.023, 0.026 の OPP フィルムを用い、これら OPP フィルムに RIE 処理を施すことにより RIE 処理層（下地処理層）を形成した。これらの基材について、それぞれ位相差を測定して配向角及び面配向係数を求めた。すなわち、位相差測定装置（王子計測機器社製、KOBRA-WR）により OPP フィルムの 40 mm × 40 mm の面積について、0° ～ 50°（1

0° ピッチ) の入射角で位相差を測定した。測定された8種類のOPPフィルムのMD方向に対する配向角及び面配向係数を下記表2に示す。なお、実施例8, 9の面配向係数はRIE処理層の表面での測定値である。

[0106] 次いで、基材の一方の面に、シランカップリング剤、アクリルポリオール及びイソシアネート化合物を含む複合物と溶媒とを混合して得られた塗液をグラビアコートし、加熱乾燥することで約0.3 μm のウレタン系樹脂からなるアンカーコート層を形成した。次に、各OPPフィルムの方の面に電子線加熱方式により酸化アルミニウムを蒸着して厚さ15 nmの薄膜を積層することにより8種類のガスバリア積層体サンプルを製造した。

[0107] 得られた各サンプルにおける酸化アルミニウム薄膜中のO/AI比をX線光電子分光法(XPS)により求めた。測定装置は、X線光電子分光分析装置(日本電子株式会社製、JPS-90MXV)である。X線源として、非単色化MgK α (1253.6 eV)を使用し、100W(10 kV-10 mA)のX線出力で測定した。O/AI比を求めるための定量分析には、それぞれ0.1 sで2.28、AI 2pで0.6の相対感度因子を用いた。8種類のサンプルのO/AI比を下記表2に示す。

[0108] また、各サンプルについて次のような手法によって剥離強度を調べた。ガスバリア積層体サンプルの蒸着面に、厚さ15 μm ナイロンフィルム(ONy)と、無延伸ポリプロピレン(CPP)とを、ウレタン系接着剤を用いてラミネートし、積層構造を得た。接着されたOPPフィルムと酸化アルミニウム薄膜との界面で剥がしてきかけ(剥離開始箇所)を作り、剥離強度を測定した。引張試験機は、オリエンテック社製テンシロンRTC-1250を用いて、180°に剥離した時の剥離強度を測定した。その結果を下記表2に示す。なお、表2の評価において剥離強度が2 N/15 mm以上を合格(O)、2 N/15 mm未満を不合格(X)、と判定した。

[0109]

[表2]

	面配向係数	配向角[°]	O/AI	剥離強度[N/15mm]	評価
実施例 6	0.011	87.2	1.3	3.1	○
実施例 7	0.012	82.6	1.2	3.0	○
実施例 8	0.013	-78.3	1.4	2.8	○
実施例 9	0.009	75.4	1.1	2.7	○
実施例 10	0.010	-62.6	1.4	2.3	○
比較例 6	0.021	45.2	1.8	0.4	×
比較例 7	0.025	38.6	1.9	0.2	×
比較例 8	0.030	-28.5	0.9	0.1	×
比較例 9	0.023	45.6	1.6	0.1	×
比較例 10	0.026	-45.7	0.8	0.2	×

[0110] 表2から明らかなように配向角が45.2°のOPPフィルムを基材として用いた比較例6では、剥離強度が0.5N/15mmであり、合格範囲から外れている。また、配向角が38.6°のOPPフィルムを基材として用いた比較例7も同様に、剥離強度が0.3N/15mmであり、合格範囲から外れている。さらに、配向角-28.5°のOPPフィルムを基材として用いた比較例8では、剥離強度が0.2N/15mmであり、合格範囲から外れている。同様にRIE処理を施していない比較例9、10の配向角は、それぞれ45.6°と-45.7°であり、これらの剥離強度は0.2N/15mmと0.3N/15mmであり、合格範囲から外れている。RIE処理の効果がわかる。このように配向角が0°から50°または0から-50°のOPPフィルムを基材として用いた比較例6～8では、所望の密着性を有するガスバリア積層体を得ることができないことがわかる。

[0111] これに対し、位相差法により測定された配向角が50から90°または-50から-90°のPETフィルムを基材として用いた実施例6～10のサンプルではいずれも剥離強度は2.2N/15mm以上で、最大では3.2N/15mmにも及び、基材と酸化アルミニウム薄膜の間に高い密着性を付与できることがわかる。

[0112] 以上のように、位相差法によりMD方向に対する配向角が所定の範囲内に

規定されたOPPフィルムによって、未加熱処理はもちろんのこと、ボイル・レトルト処理でも密着性が劣化しにくいガスバリア積層体を提供できる。本発明によれば、食品や精密電子部品および医薬品の包材として用いられるガスバリア積層体及びガスバリア積層体の製造方法を提供できる。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明は、食品や精密電子部品および医薬品の包材として、ボイル、レトルト処理に対応できるガスバリア積層体として提供することができる。

符号の説明

- [0114] 1・・・OPP基材（OPPフィルム基材）
2・・・酸化アルミニウム薄膜
3・・・アンカーコート層（下地層）
4・・・下地処理層
5・・・電極（陰極）
6・・・プラズマ（プラズマ中のイオン）
7・・・冷却ロール（処理ロール）
9・・・ガス導入ノズル（ガス導入口）
10・・・ガスバリア積層体
11・・・遮蔽板
12・・・マッチングボックス

請求の範囲

- [請求項1] ガスバリア積層体であって、
 二軸延伸ポリプロピレン基材と、
 前記二軸延伸ポリプロピレン基材の一方の面に形成された酸化アルミニウム薄膜と、
 を有し、
 前記二軸延伸ポリプロピレン基材の位相差測定法による面配向係数 ΔP が、 $0.005 \sim 0.020$ の範囲であるガスバリア積層体。
- [請求項2] 前記酸化アルミニウム薄膜のX線光電子分光法によって算出される酸素とアルミニウムの比(O/AI)が、 $1.0 \sim 1.5$ の範囲内である請求項1に記載のガスバリア積層体。
- [請求項3] 前記二軸延伸ポリプロピレン基材の一方の面にアンカーコート層が設けられている請求項1又は請求項2に記載のガスバリア積層体。
- [請求項4] 前記アンカーコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択される請求項3に記載のガスバリア積層体。
- [請求項5] 前記二軸延伸ポリプロピレン基材の一方の面に放電処理による下地処理層が設けられている請求項1または請求項2に記載のガスバリア積層体。
- [請求項6] ガスバリア積層体であって、
 2軸延伸ポリプロピレンフィルムからなる基材と、
 前記基材の少なくとも一方の面に形成された酸化アルミニウム薄膜と、
 を有し、
 前記2軸延伸ポリプロピレンフィルムは、位相差測定法により測定される分子鎖の配向角がMD方向に対して 50° から 90° または -50° から -90° の範囲であるガスバリア積層体。
- [請求項7] 前記2軸延伸ポリプロピレンフィルムは、位相差測定法による面配

向係数 ΔP が0.005から0.020の範囲である請求項6に記載のガスバリア積層体。

[請求項8] 前記酸化アルミニウム薄膜は、X線光電子分光法によって算出される酸素とアルミニウムの比(O/A1)が1.0～1.5の範囲内である請求項6又は請求項7に記載のガスバリア積層体。

[請求項9] 前記酸化アルミニウム薄膜の膜厚は、10～300nmである請求項6から請求項8のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。

[請求項10] 前記基材と前記酸化アルミニウム薄膜との間にアンカーコート層を有する請求項6から請求項9のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。

[請求項11] 前記アンカーコート層の材質は、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂から選択される請求項10に記載のガスバリア積層体。

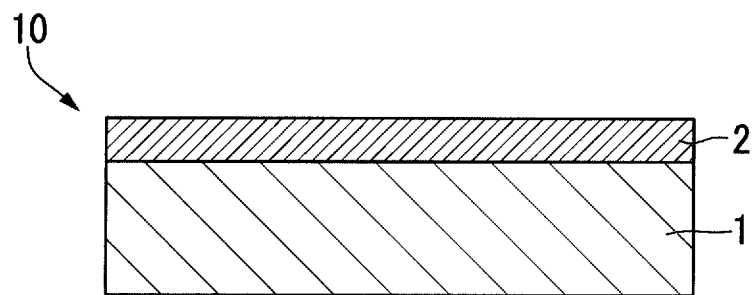
[請求項12] 前記基材の一方の面に放電処理による下地処理層が設けられている請求項6から請求項10のいずれかに記載のガスバリア積層体。

[請求項13] ガスバリア積層体の製造方法であって、
位相差測定法により測定される分子鎖の配向角がMD方向に対して50°から90°または-50°から-90°である2軸延伸ポリプロピレンフィルムを基材として選択し、

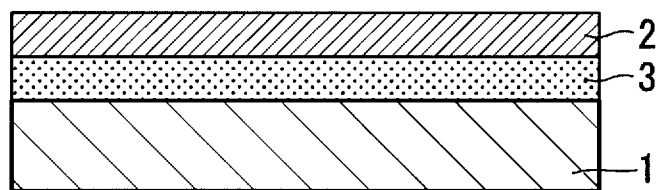
前記基材の少なくとも一方の面に、酸化アルミニウム薄膜を積層するガスバリア積層体の製造方法。

[請求項14] ガスバリア積層体の製造方法であって、
位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005～0.020の範囲である2軸延伸ポリプロピレンフィルムを基材として選択し、
前記基材の少なくとも一方の面に、酸化アルミニウム薄膜を積層するガスバリア積層体の製造方法。

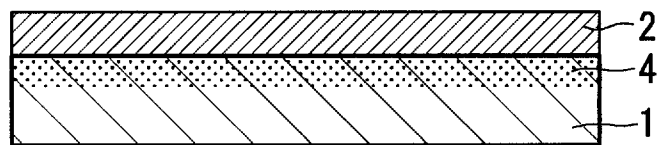
[図1]



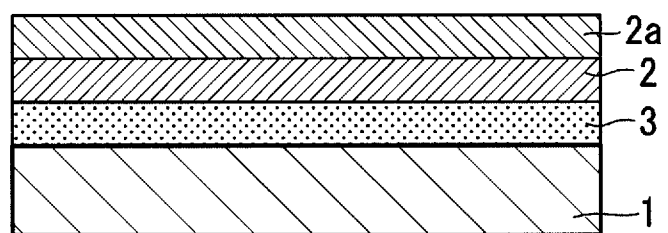
[図2A]



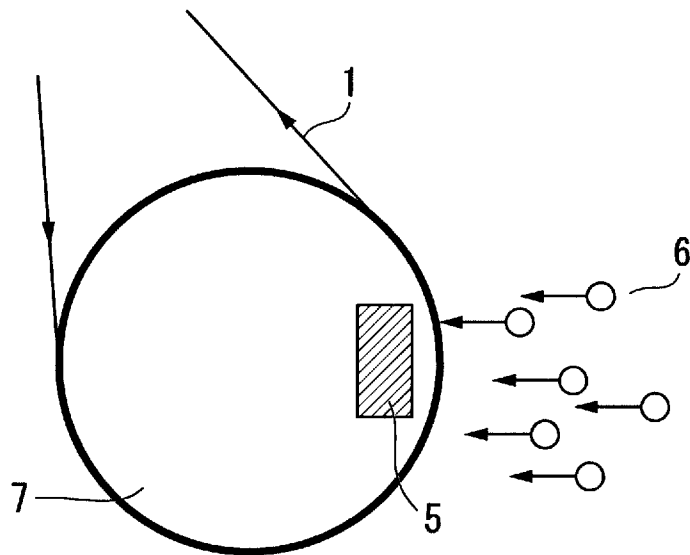
[図2B]



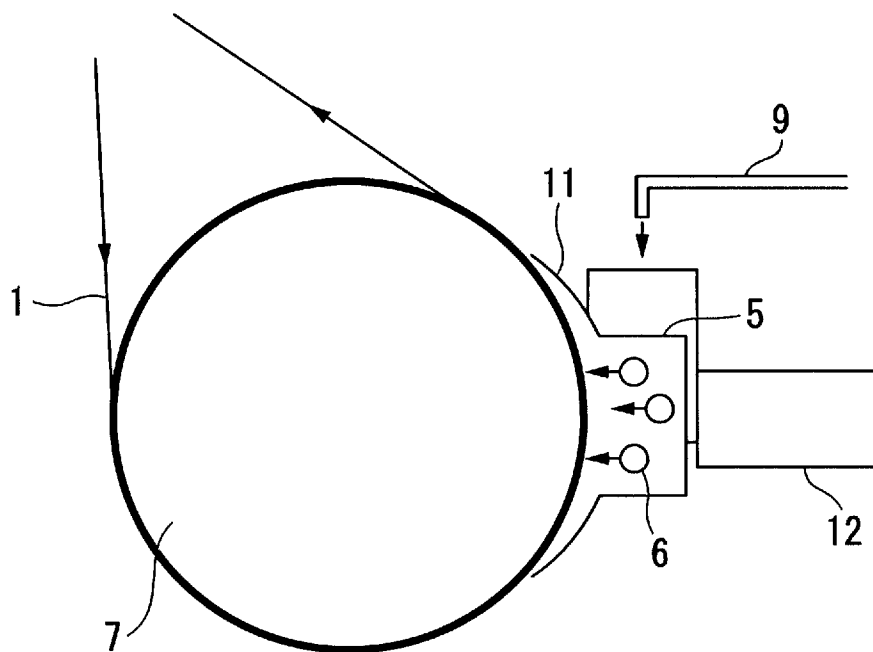
[図2C]



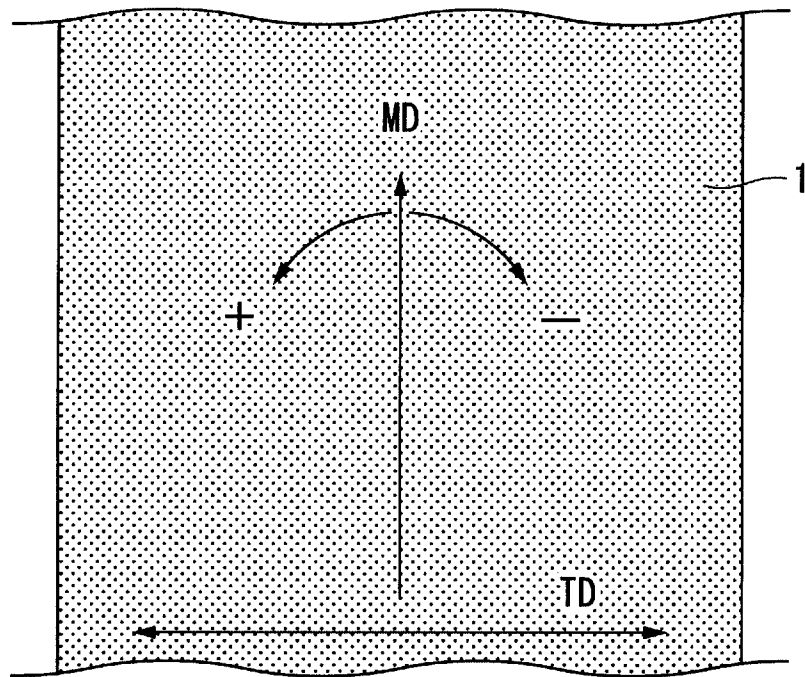
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C23C14/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-184252 A (Toray Industries, Inc.), 20 August 2009 (20.08.2009), claims; paragraphs [0003], [0032] to [0034], [0039], [0047], [0089], [0090] (Family: none)	1, 3-7, 9-14 2, 8
X Y	JP 2002-144503 A (Toray Industries, Inc.), 21 May 2002 (21.05.2002), claims; paragraphs [0022], [0031], [0032], [0035] (Family: none)	1, 3-7, 9-14 2, 8
Y	JP 2012-206381 A (Nitto Denko Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraphs [0026], [0034], [0050] (Family: none)	2, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2014 (20.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059236

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-301878 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), claims (Family: none)	1-14
A	JP 61-225049 A (Toray Industries, Inc.), 06 October 1986 (06.10.1986), claims; page 3, lower left column, line 16 to lower right column, line 8; page 4, upper left column, lines 3 to 11; page 4, lower left column, lines 13 to 17 (Family: none)	1-14
A	JP 2011-12126 A (Lintec Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraph [0024] (Family: none)	1-14
A	JP 2009-79170 A (Toray Industries, Inc.), 16 April 2009 (16.04.2009), paragraph [0036] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C23C14/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-184252 A（東レ株式会社）2009.08.20 【特許請求の範囲】、【0003】、【0032】乃至【0034】、 【0039】、【0047】、【0089】、【0090】 （ファミリーなし）	1, 3-7, 9-14 2, 8
X Y	JP 2002-144503 A（東レ株式会社）2002.05.21 【特許請求の範囲】、【0022】、【0031】、【0032】、 【0035】 （ファミリーなし）	1, 3-7, 9-14 2, 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中山 基志

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

5 0 8 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-206381 A (日東電工株式会社) 2012. 10. 25 【特許請求の範囲】、【0026】、【0034】、【0050】 (ファミリーなし)	2, 8
A	JP 2007-301878 A (凸版印刷株式会社) 2007. 11. 22 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 61-225049 A (東レ株式会社) 1986. 10. 06 特許請求の範囲、第3頁左下欄第16行乃至右下欄第8行、 第4頁左上欄第3行乃至第11行、 第4頁左下欄第13行乃至第17行 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-12126 A (リンテック株式会社) 2011. 01. 20 【特許請求の範囲】、【0024】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2009-79170 A (東レ株式会社) 2009. 04. 16 【0036】 (ファミリーなし)	1-14