

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/143461 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/12 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054249
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 15 日(15.02.2016)
- (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 2015-047210 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015) JP
特願 2015-170548 2015 年 8 月 31 日(31.08.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 伊関 清司(ISEKI, Kiyoshi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 伊藤 晃侍(ITO, Kouji); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, 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, ST, 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: TRANSPARENT BARRIER FILM MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 透明バリアフィルムの製造法

(57) Abstract: [Problem] To provide with stable quality a transparent barrier film that has excellent tolerance to printing and has an organic layer and an inorganic layer that are prepared under vacuum. [Solution] A method for manufacturing a transparent barrier film having an inorganic layer and an organic layer in said order on at least one surface of a plastic film is characterized in comprising: a step for forming a mixed liquid organic layer on the surface of the inorganic layer using a mixed liquid comprising a compound having acryloyl groups and/or methacryloyl groups and at least 50 ppm of a polymerization inhibitor with respect to said compound having acryloyl groups and/or methacryloyl groups; and a step for forming the organic layer by curing said mixed liquid organic layer.

(57) 要約: 【課題】耐印刷性に優れて真空を利用して作成した有機層、無機層を有した透明バリアフィルムを安定した品質で提供すること。【解決手段】少なくともプラスチックフィルムの片面に無機層と有機層とをこの順に有する透明バリアフィルムの製造方法であって、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基と前記アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物に対して 50 ppm 以上の重合禁止剤を含む混合液を用いて、前記無機層表面に混合液体有機層を形成する工程、前記混合液体有機層を硬化し前記有機層を形成する工程を含むことを特徴とする透明バリアフィルムの製造法。



WO 2016/143461 A1

明 細 書

発明の名称：透明バリアフィルムの製造法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性に優れた食品、医薬品、電子部品等の気密性を要求される包装材料、または、ガス遮断材料として使用される透明バリアフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] ガスバリア性のすぐれたフィルムとしては、プラスチックフィルム上にアルミニウム箔を積層したもの、塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体をコーティングしたものが知られている。また、無機薄膜を利用したものとしては、酸化珪素薄膜、酸化アルミニウム薄膜等を積層したものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

しかし、プラスチックフィルム上に形成した無機薄膜層は非常に薄いため無機薄膜層に印刷加工などの後加工を行うとガスバリア性が低化することがある。たとえば印刷工程ではグラビアロールや印刷インクに含まれる顔料粒子との擦れのため、無機薄膜層が傷付きバリア性が低下することがある。

この改良のために、無機薄膜層を保護するための有機層を無機層上にコーティングする方法がある。その一つに、溶剤に有機物を溶かしたものを大気中で塗布し乾燥し有機層を形成する方法がある。

しかし、この方法では真空中で無機薄膜層を形成した後、改めて大気中で有機層を形成するというプロセスを要し、効率が悪い。

[0003] 一方、真空プロセスを利用した方法では、アクリル化合物を加熱・蒸発させ形成した液体層に放射線を当てて重合し硬化させた有機層を形成する方法がある（例えば、特許文献2参照。）。

しかし、この方法ではアクリル化合物を加熱・蒸発させる加熱源の周辺部で熱によりアクリル化合物の重合反応が起こり、ゲル状あるいは固化したアクリル由来の有機物が付着する。長時間の蒸着ではこれらが多量に堆積し、

アクリル化合物の加熱・蒸発を妨げたり蒸発したアクリル蒸気の流れを妨げたりする。したがって、ゲル状あるいは固化したアクリル由来の有機物を定期的に除去する必要がある。ゲル或は固体の有機物の除去は時間がかかり蒸着装置の稼働効率を下げる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2700019号公報

特許文献2：特許第2996516号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記問題点を解決するものであり、プラスチックフィルムの片面に無機層を設け、無機層上に有機層を積層した優れたバリア性をもつ透明バリアフィルムを安定した品質で提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は、少なくともプラスチックフィルムの片面に無機層と有機層とをこの順に有する透明バリアフィルムの製造方法であって、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物と前記アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物に対して100ppm以上の重合禁止剤とを含む混合液を用いて、前記無機層表面に混合液体の化合物層を形成する工程、前記混合液体の化合物層を硬化し前記有機層を形成する真空蒸着工程を含むことを特徴とする透明バリアフィルムの製造法である。

[0007] さらにまた、この場合において、前記重合禁止剤の150℃での蒸気圧が2kPa以下であることが好適である。

[0008] さらにまた、この場合において、前記重合禁止剤が酸素が共存していない状況においても重合禁止効果を発揮する化合物であることが好適である。

[0009] さらにまた、この場合において、前記混合液をフラッシュ蒸着法により蒸発させ前記無機層表面に液体有機層を形成した後に、電子線照射により硬化

し前記有機層を形成させることが好適である。

発明の効果

[0010] 本発明により、無機層と有機層とを有する透明バリアフィルムを真空プロセスを利用して効率よく一貫した工程で形成できる。しかも、長時間安定して形成できる。

また、本発明で形成される透明バリアフィルムは印刷や他フィルムとのラミネートなど加工後もバリア性が劣化することなく高い気密性を要求される包装材料、または、ガス遮断材料として使用することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の製造法による透明バリアフィルムの概略図

[図2]本発明の製造法に用いる装置の一例の概略図

[図3]本発明の製造法に用いる有機蒸着源の一例の概略図

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の積層体である透明バリアフィルムの一例をあげて説明する。図1に本発明の透明ガスバリアフィルムの積層体を示し、図2及び図3に一例としての製造装置を示す。

[0013] (プラスチックフィルム)

本発明でいうプラスチックフィルム(1)とは、有機高分子を溶融押出して、必要に応じ、長手方向、および、または、幅方向に延伸、冷却、熱固定を施したフィルムであり、有機高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ナイロン6、ナイロン4、ナイロン66、ナイロン12、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニールアルコール、全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイドなどがあげられる。また、これらの(有機重合体)有機高分子は他の有機重合体を少量共重合したり、ブレンドしたりしてもよい。

[0014] さらにこの有機高分子には、公知の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、帯電

防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていてもよく、その透明度は特に限定するものではないが、透明ガスバリアフィルムとして使用する場合には、50%以上の透過率をもつものが好ましい。

本発明のプラスチックフィルム（1）は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、薄膜層を積層するに先行して、該フィルムをコロナ放電処理、グロー放電処理、その他の表面粗面化処理を施してもよく、また、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾が施されていてもよい。

[0015] 本発明におけるプラスチックフィルム（1）は、その厚さが1 μm 以上300 μm 以下の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは9 μm 以上25 μm 以下の範囲である。

[0016] （無機層）

本発明でいう無機層（2）は、物質としては、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Mg、Sn、Cu、Fe等の金属や、これら金属の酸化物、窒化物、フッ素物、硫化物等が挙げられ、具体的には、 SiO_x （ $x=1.0\sim 2.0$ ）、アルミナ、マグネシア、硫化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化セリウム、あるいはこれらの混合物が例示される。無機層（2）は1層でもあるいは2層以上の積層体であってもよい。

[0017] 本発明では、特に好ましい無機層（2）としては酸化アルミニウムと酸化ケイ素とを蒸着して作成した複合酸化物層や酸化アルミニウムと酸化マグネシウムとを蒸着して作成した複合酸化物層が好ましい。

酸化アルミニウムと酸化ケイ素とを蒸着して作成した複合酸化物の場合、無機化合物薄膜中に含まれる酸化アルミニウムの重量比率は特に限定されないが、無機化合物薄膜中に含まれる酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素（酸化マグネシウム）の合計100重量%に対し、酸化アルミニウムの比率が10重量%以上が好ましく、さらに20重量%以上が好ましく、さらに30重量%以上が好ましい。

また酸化アルミニウムの比率が90重量%以下が好ましく、さらに75重量%以下が好ましく、さらに65重量%以下であることが好ましい。

酸化アルミニウムの比率が75重量%を超えると、柔軟性が乏しくなる傾向があるためハンドリングによる割れが生じ易く、安定したバリア性が得られ難くなる場合がある。一方、酸化アルミニウムの比率が30重量%未満であるとバリア性が低下する傾向にある。

[0018] 本発明の無機層(2)の膜厚は、特に限定されないが、5～500nmが好ましく、さらに好ましくは8nm以上、100nm以下であり、無機層(2)の膜厚が5nm未満では、満足のいくガスバリア性が得られ難くなる場合があり、一方、500nmを超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性の向上の効果は得られず、耐屈曲性や製造コストの点でかえって不利となる。

[0019] 本発明の無機層(2)の形成方法としては、公知の方法、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等の物理蒸着法や、PECVD等の化学蒸着法等が採用される。

[0020] 真空蒸着法においては、蒸着材料としてアルミニウム、珪素、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、亜鉛等の金属、また、 SiO_x ($x = 1.0 \sim 2.0$)、アルミナ、マグネシア、硫化亜鉛、チタニア、ジルコニア等の化合物およびそれらの混合物が用いられる。加熱方法としては抵抗加熱、誘導加熱、電子線加熱等が採用される。また、反応ガスとして、酸素等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いたりした反応性蒸着法を採用してもよい。

[0021] (有機層)

本発明で言う有機層(3)は、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物を硬化して形成される。アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物は、単独種類を使用してもよいし、複種類を混合して使用してもよい。

好ましいのは少なくとも、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤ではない化合物とアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物を使用する

ことである。

[0022] アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤ではない化合物とは特に限定されるものではないが、例えばフェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、PEG#200ジメタクリレート、PEG#400ジメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルーフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、トリエチレングリコールジアクリレート、PEG200#ジアクリレート、PEG400#ジアクリレート、PEG600#ジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールアクリル酸付加物、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを上げることができる。

このとき、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を1分子あたり2個以上を有するものが好ましい。

[0023] アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つシランカップリング剤とは、少なくともアクリロイル基および／またはメタクリロイル基と加

水分解性基とを持つ有機珪素化合物を言う。例えば3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを上げることができる。

[0024] 本発明においては、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤ではない化合物とアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物とが架橋共重合して得られる有機層中におけるアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物の重量割合は5重量%以上が好ましい。

[0025] アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤ではない化合物とアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物の合計重量に対するアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物の重量割合は、有機層に含まれる珪素原子の量を測定することにより、算出することができる。

[0026] アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物は、無機層と有機層との密着力の改善に寄与するが、含有量は5重量%以上が好ましい。さらに好ましくは10重量%以上である。アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物の含有率が増えると密着力は向上するが、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリング剤である化合物は高価でありまた、無機層との界面で反応できない過剰のものも増えるので50重量%以下が好ましい。40重量%以下がより好ましく、30重量%以下が最も好ましい。

[0027] 有機層は、無機層の保護機能とシーラントなどと接着剤で張り付ける際の密着力改善の機能がある。保護機能を満足するためには、有機層は50nm

以上が好ましい。50 nm以下であると印刷インキに含まれる顔料粒子等から無機層を保護できない。また、150 nm以上の膜厚があると保護機能は増すが、有機層の応力や含まれる欠陥が増すため密着力が低下する。

[0028] (重合禁止剤)

本発明における重合禁止剤とはアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物が、光や熱で架橋するのを防ぐ化合物である。重合禁止剤には、ヒドロキノンなどのキノン系重合禁止剤、4-メトキシフェノールなどのフェノール系重合禁止剤、フェニルー t-ブチルニトロソなどのニトロソ、またはニトロソ系重合禁止剤、4-メトキシ-1-ナフトール、1,4-ジエトキシナフタレンなどの縮合多環芳香族骨格を有する重合禁止剤（例えば、特開2012-111741）等々が挙げられる。

[0029] 本発明では、重合禁止剤はアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物と混合して使用されるが、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物は蒸着時には真空下で加熱されるため、酸素が共存していない状況においても重合禁止効果を発揮する重合禁止剤を使用するのが好ましい。酸素が共存していない状況においても重合禁止効果を発揮する重合禁止剤には、4-メトキシ-1-ナフトール、1,4-ジエトキシナフタレンなどの縮合多環芳香族骨格を有する重合禁止剤が挙げられる。

[0030] また、本発明では、使用する重合禁止剤のうち少なくとも1種類は、150℃での蒸気圧が2 kPa以下である重合禁止剤を使用することが好適である。150℃での蒸気圧が2 kPa以下である重合禁止剤には、例えば縮合多環芳香族骨格をもつ4-メトキシ-1-ナフトール（蒸気圧0.82 kPa：175℃）、1,4-ジエトキシナフタレン（蒸気圧1.3 kPa：175℃）がある。

150℃での蒸気圧が2 kPaより高い重合禁止剤は、蒸着時に加熱されたときにアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物より先に蒸発しアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物が蒸発前に重合してしまいゲル物や固形物を形成しやすい。

[0031] 本発明で言う重合禁止剤の添加量としては、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物に対して、100ppm以上で5000ppm以下が好ましい。100ppm以下であると蒸発前にアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物がゲル化、硬化してしまい、多すぎると無駄になる。好ましくは200ppm以上、5000ppm以下であり、より好ましくは500ppm以上5000ppm以下であり、さらに好ましくは800ppm以上5000ppmである。

本発明においてppmは特にことわりがない限りmg/kgを意味することとする。

[0032] 有機層を形成する方法としては、真空プロセスである蒸着法が適している。アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物を容器に入れて加熱し蒸発させ、無機層上に混合液体の化合物層を形成する。混合液体の化合物層に電子線或は紫外線を当てて硬化させて有機層を形成する。紫外線を使って硬化する場合は、化合物に光重合開始剤を添加する必要がある。本発明には電子線による硬化の方が好ましい。

また、該蒸着法では、化合物が長時間加熱された状態で保持されるため、本願発明において重合禁止剤の添加量を多めに添加する必要がある。

本願発明においては、蒸着法は、十分に加熱した板等の上に少量ずつアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物を滴下して、瞬間に蒸発させるフラッシュ蒸着法が好ましい。通常の蒸着法でのように、2種類以上の化合物を混合した材料を蒸発させようとするると混合時のそれぞれの化合物の割合と無機層上に形成された混合液体におけるそれぞれの化合物の割合がずれるが、フラッシュ蒸着では、そのずれが少ない。また、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物を長時間加熱した状態に置かなくて良いため、ゲル物が生成しにくいという点も好ましい。

[0033] 本発明の透明バリアフィルム製造法を概略図 図2、図3を使い説明する。基板のプラスチックフィルムのロールを巻出しロール(4)にセットする。巻き出されたプラスチックフィルム(1)はプラズマ処理器(5)を通過

して表面を処理する。電子銃（６）により坩堝（７）内に入っているセラミックを加熱して蒸発させ、無機コーティングロール（８）上を走行しているプラスチックフィルムに無機層を形成する。

[0034] アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物と重合禁止剤との混合液体の化合物（１３）を、液体容器（１４）に入れる。化合物（１３）は液体ポンプ（１５）により有機蒸着源（１６）内部に移送される。移送した化合物（１３）は、電熱線（１７）により加熱した加熱板（１８）に接触し蒸気となる。蒸気は有機ノズル（９）の達するまでに凝縮しないように加熱してある有機蒸着源（１６）内を移動し有機ノズル（９）に達する。

[0035] 加熱された有機ノズル（９）からでてきた化合物（１３）の蒸気は有機コーティングロール（１０）上を走行する無機層を積層したプラスチックフィルムに蒸着する。無機層上にはアクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物と重合禁止剤との混合液体の化合物の有機層が形成される。形成された混合液体の化合物層に電子線照射装置（１１）を使い電子線を照射して、架橋硬化する。このようにして無機層上に有機層を形成して巻取ロール（１２）に巻き取る。

実施例

[0036] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0037] （実施例１）

基板フィルムとして透明蒸着フィルム（東洋紡株式会社製 VE100 厚み $12\mu\text{m}$ ）を使った。VE100はポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミナ-シリカの複合酸化物を蒸着したものである。

メタクリロイル基を持つ化合物としてPEG200#ジアクリレート（共栄社化学株式会社製 ライトエステル4EG 重合禁止剤として4-メトキシフェノール 100ppm含有）に、重合禁止剤1,4-ジエトキシナフタレン（川崎化成工業株式会社製 キノパワー QS-40 蒸気圧1.3

3 kPa (175℃)) を0.1重量%添加して、混合液体の化合物を調製した。

次に、蒸着はヒーターにより150℃に加熱した銅板の上に調製した混合液体の化合物を0.5ml滴下して蒸発させ、基板フィルムに液相の化合物層を形成した。

このとき、真空チャンバーは化合物の付着を低減するため80℃に加熱した。

さらに、電子銃（株式会社 オメガترون製 OME-0202PE）で加速度電圧3kV、照射電流2mAで電子ビームを液相の化合物層に10sec照射し硬化させた。

加熱板の温度が下がるのを待ち、フィルムを取り出し有機層の膜厚を確認すると96nmであることが確認できた。

また、真空チャンバー内の加熱板には液体の化合物が付着していたが簡易なふき取りで除去できた。

[0038]（比較例1）

実施例1において、重合禁止剤として1,4-ジエトキシナフタレン（川崎化成工業株式会社製 キノパワー QS-40 蒸気圧1.33kPa (175℃)) を添加しない以外は、実施例1と同様に蒸着を行った。92nmの膜厚の有機層が形成された。

加熱板には、ゲル状の付着物があった。アルコールでは溶解しなかった。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明により、蒸着源の加熱部の汚れを防ぎ、安定した化合物の蒸発が実現できる。これにより品質の安定した耐印刷性に優れて優れた透明バリアフィルムを提供できる。

符号の説明

[0040] 1 : プラスチックフィルム

2 : 無機層

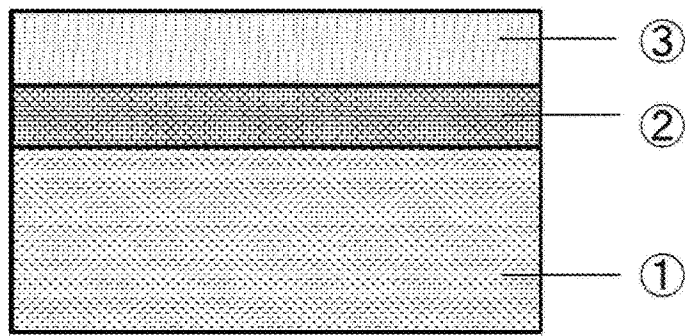
3 : 有機層

- 4 : 巻出しロール
- 5 : プラズマ処理器
- 6 : 電子銃
- 7 : 坩堝
- 8 : 無機コーティングロール
- 9 : 有機ノズル
- 10 : 有機コーティングロール
- 11 : 電子線照射装置
- 12 : 巻取ロール
- 13 : 化合物
- 14 : 液体容器
- 15 : 液体ポンプ
- 16 : 有機蒸着源
- 17 : 電熱線
- 18 : 加熱板

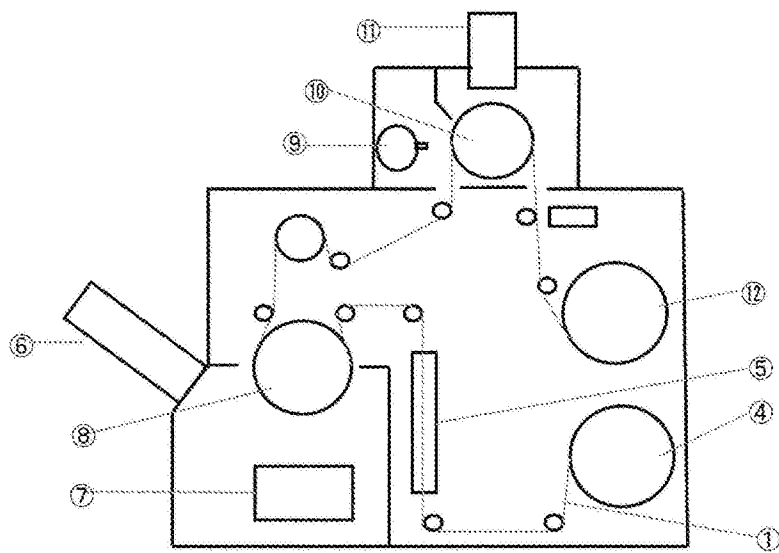
請求の範囲

- [請求項1] 少なくともプラスチックフィルムの片面に無機層と有機層とをこの順に有する透明バリアフィルムの製造方法であって、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物と前記アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持つ化合物に対して100ppm以上の重合禁止剤とを含む混合液を用いて、前記無機層表面に混合液体の化合物層を形成する真空蒸着工程、前記混合液体の化合物層を硬化し前記有機層を形成する工程を含むことを特徴とする透明バリアフィルムの製造法。
- [請求項2] 前記重合禁止剤の150℃での蒸気圧が2kPa以下である請求項1に記載の透明バリアフィルムの製造法。
- [請求項3] 前記重合禁止剤が酸素が共存していない状況においても重合禁止効果を発揮する化合物である請求項1～2のいずれかに記載の透明バリアフィルムの製造法。
- [請求項4] 前記混合液をフラッシュ蒸着法により蒸発させ前記プラスチックフィルム表面に混合液体有機層を形成した後に、電子線照射により硬化し、前記有機層を形成する請求項1から3に記載の透明バリアフィルムの製造法。

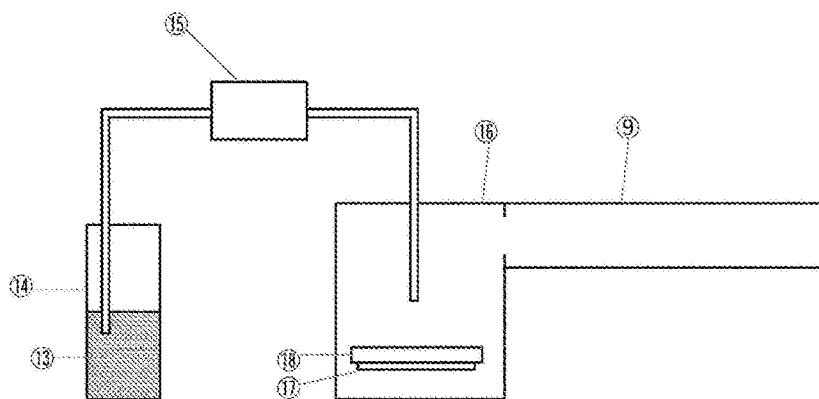
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/12(2006.01)i, B32B9/00(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)

C23C14/12, B32B9/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 2014-521839 A (3M Innovative Properties Co.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims 1, 5, 7; paragraph [0048]; examples & US 2014/0178567 A1 paragraph [0051]; examples; claims 1, 5, 7 & CN 103732792 A & KR 10-2014-0064829 A	1 2-4
Y	JP 2012-111741 A (Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), paragraphs [0002], [0003], [0063], [0084] (Family: none)	2, 3

☒ 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
28 March 2016 (28.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-95932 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0004], [0021]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2014-143195 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), paragraphs [0035], [0036] (Family: none)	1-4
Y	JP 2009-71301 A (ASM Japan Kabushiki Kaisha), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraphs [0037], [0041] & US 2009/0068852 A1 paragraphs [0047], [0052] & CN 101386973 A & KR 10-2009-0027156 A	1-4
Y	US 6040017 A (Sigma Laboratories, Inc.), 21 March 2000 (21.03.2000), page 4, left column, lines 25, 26 (Family: none)	1-4
A	JP 2007-113043 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 10 May 2007 (10.05.2007), claim 1; paragraph [0184] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/12(2006.01)i, B32B9/00(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 (IPC))

Int.Cl. C23C14/12, B32B9/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

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 2014-521839 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2014.08.28, 請求項1、請求項5、請求項7、[0048]、 実施例 & US 2014/0178567 A1, [0051], EXAMPLES, claim1, claim5, claim7 & CN 103732792 A & KR 10-2014-0064829 A	1 2-4
Y	JP 2012-111741 A (川崎化成工業株式会社) 2012.06.14, [0002]、 [0003]、[0063]、[0084] (ファミリーなし)	2,3

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

28.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

小川 武

4G

5371

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 2006-95932 A (凸版印刷株式会社) 2006.04.13, 請求項1、請求項4、[0001]、[0004]、[0021]、実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2014-143195 A (積水化学工業株式会社) 2014.08.07, [0035]、[0036] (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2009-71301 A (日本エー・エス・エム株式会社) 2009.04.02, [0037]、[0041] & US 2009/0068852 A1, [0047], [0052] & CN 101386973 A & KR 10-2009-0027156 A	1-4
Y	US 6040017 A (Sigma Laboratories, Inc.) 2000.03.21, 第4頁左欄第25、26行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-113043 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.05.10, 請求項1、[0184] (ファミリーなし)	1-4