

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-231039

(P2005-231039A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl.⁷

B32B 9/00

B32B 27/00

B32B 27/28

B32B 27/30

C08J 7/00

F I

B32B 9/00

B32B 27/00

B32B 27/28

B32B 27/30

C08J 7/00

テーマコード (参考)

4F006

4F073

4F100

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-39157 (P2004-39157)

(22) 出願日 平成16年2月17日 (2004.2.17)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100111659

弁理士 金山 聡

(72) 発明者 秋田 紀雄

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

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB14 AB20 AB76 BA05

CA07 EA03

4F073 AA17 BA06 BA23 BA29 BB01

CA01 EA01

最終頁に続く

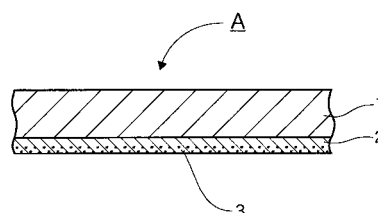
(54) 【発明の名称】 バリア性フィルムおよびそれを使用した積層材

(57) 【要約】

【課題】 高いガスバリア性を安定して維持するとともに、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備えたバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 基材フィルム的一方の面に、または、基材フィルム的一方の面に設けた無機酸化物の蒸着膜の上に、一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ 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塗布膜を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理面を設けることを特徴とするバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材に関するものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材フィルムの一方向の面に、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を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を設けることを特徴とするバリア性フィルム。

【請求項 2】

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上に、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を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を設けることを特徴とするバリア性フィルム。

【請求項 3】

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 ~ 2 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 4】

一般式 $R^1_n M(OR^2)_m$ 中の M が、珪素、ジルコニウム、チタニウム、または、アルミニウムからなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 5】

アルコキシドが、アルコキシシランからなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 6】

アルコキシドが、アルコキシドの加水分解物、または、アルコキシドの加水分解縮合物からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 7】

ガスバリア性組成物が、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からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 8】

ガスバリア性組成物が、シランカップリング剤を含むことを特徴とする上記の請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 9】

ガスバリア性塗布膜が、1 層ないし 2 層以上重層した複合ポリマ - 層からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 10】

ガスバリア性塗布膜が、ガスバリア性組成物を塗工して塗工膜を設けた基材フィルムを、20 ~ 180 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

10

20

30

40

50

熱処理した硬化膜からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 1 1】

プラズマ処理が、酸素ガスを含む無機ガスをプラズマガスとして使用してプラズマ処理することを特徴とする上記の請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載するガスバリア性積層フィルム。

【請求項 1 2】

無機酸化物の蒸着膜が、化学気相成長法または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

10

【請求項 1 3】

無機酸化物の蒸着膜が、化学気相成長法による酸化珪素の蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 1 4】

無機酸化物の蒸着膜が、物理気相成長法による酸化アルミニウムの蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載するバリア性フィルム。

【請求項 1 5】

基材フィルムの一方向の面に、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、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を設けた構成からなるバリア性フィルムを使用し、そのバリア性フィルムのプラズマ処理面に、ヒートシール性樹脂層を積層することを特徴とする積層材。

20

【請求項 1 6】

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上に、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、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を設けた構成からなるバリア性フィルムを使用し、そのバリア性フィルムのプラズマ処理面に、ヒートシール性樹脂層を積層することを特徴とする積層材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリア性フィルムおよびそれを使用した積層材に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

従来、飲食品、化成品、雑貨品、その他等を充填包装する包装用材料としては、充填包装する内容物の変質、変色、その他等を防止するために、酸素ガス、水蒸気等の透過を遮断、阻止する、種々の形態からなるバリア性基材が、開発され、提案されている。

その最も代表的なものとしては、例えば、アルミニウム箔ないしその蒸着膜が、提案されているが、このものは、極めて安定したガスバリア性を発揮するものの、使用後、ゴミとして焼却処理する場合、その焼却適性に劣り、使用後の廃棄処理が容易でありという問題点があり、また、透明性に欠けるという問題点もある。

【0003】

これに対処するために、例えば、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン・ビニルアルコ

50

- ル共重合体、その他等からなる酸素、水蒸気等の透過を遮断、阻止するバリア性樹脂フィルムを使用することが試みられている。

しかし、ポリ塩化ビニリデン系樹脂は、その構造中に塩素原子を含有することから、使用後、ゴミとして焼却処理する場合、有害な塩素ガスが発生し、環境衛生上好ましくないという問題点がある。

一方、エチレン・ビニルアルコ-ル共重合体は、酸素透過性が低く、かつ、香味成分の吸着性が低いという長所を有するものの、水蒸気に接触するとガスバリア性が、著しく低下してしまうという問題がある。

このため、バリア性基材としてのエチレン・ビニルアルコ-ル共重合体を水蒸気から遮断するために複雑な積層構造とする必要があり、製造コストの増大を来しているというのが実状である。 10

【0004】

そこで、近年、高いガスバリア性と保香性を安定して発揮し、かつ、透明性を有するバリア性基材として、珪素酸化物、酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜からなるバリア層を備えたバリア性基材が、開発され、提案されている。

而して、上記のバリア性基材は、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、あるいは、ポリプロピレン系樹脂等の樹脂フィルムからなる基材フィルムの一方の面に、珪素酸化物、酸化アルミニウム等の無機酸化物を真空蒸着により付着させて、その無機酸化物の薄膜を設けることにより製造されている。

このものは、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れていると共に透明性に優れ、また、使用後において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、環境適性等に優れているものであり、その用途が、多方面に展開され、その需要量が、拡大しているものである。 20

しかしながら、上記の珪素酸化物、酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜からなるバリア層は、単に、無機酸化物を加熱し、蒸気化し、その粒子を基材フィルムの上に蒸着、付着させたものであるため、無機酸化物の粒子間に結晶粒界という隙間が存在しており、ガスバリア性に優れているとは言え、十分に満足し得るガスバリア性を有するものであるとは言えないものであるというのが実状である。

このため、例えば、その膜厚を厚く(500~1000)すること、あるいは、無機酸化物の薄膜中の酸素原子割合を小さくして、そのガスバリア性を向上させること、その他等の改良案が提案されているが、反面、例えば、膜厚を厚くすると、その透明性が低下すること、また、膜厚を厚くすることにより無機酸化物の薄膜が、伸縮性、延展性等に劣り、クラック等が生じやすいこと、基材フィルムと無機酸化物の薄膜を構成する粒子との密着力が弱いこと等の種々の問題がある。 30

【0005】

上記の珪素酸化物、酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜からなるバリア層を備えたバリア性基材の問題点を解決し、そのガスバリア性能を向上させるために、上記の珪素酸化物、酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜の上に、例えば、一般式ⅠⅠで示される R_1-Si 基を有するアルコキシシランと、一般式ⅠⅠⅠで示される R_1-Si 基を有さないアルコキシシランとをアルコ-ル系溶剤に溶解し、酸触媒を用いて加水分解して得た加水分解生成物(例えば、特許文献1参照。)、一般式Ⅰで示される Si アルコキシドの加水分解物と、一般式ⅠⅠおよび/または一般式ⅠⅠⅠで示される Ti 、 Zr 、 Al 、から選んだ1種類または2種類以上の金属アルコキシドの加水分解物の混合物(例えば、特許文献2参照。)、アルコキシシラン、シランカップリング剤およびホウ酸を含有する組成物(例えば、特許文献3参照。)、アルコキシシラン、シランカップリング剤およびポリビニ-ルアルコ-ルを含有する組成物(例えば、特許文献4参照。)、あるいは、アルコキシシラン、シランカップリング剤およびエチレン・ビニ-ルアルコ-ルコポリマ-を含有する組成物(例えば、特許文献5参照。)を塗布、乾燥し、そのコ-ティング膜を形成して、種々のバリア性基材を製造することが試みられている。 40

具体的には、例えば、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層 50

を第1層とし、水溶性高分子と、(a) 1種以上のアルコキシドまたは/およびその加水分解物または(b) 塩化錫の少なくともいずれか1つを含む水溶液、或いは水/アルコール混合溶液を主剤とするコ-ティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜を第2層として積層してなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムが、提案されている(例えば、特許文献6参照。)。

また、樹脂成形体の少なくとも片面に、金属または金属酸化物蒸着層が積層され、更に、分子内に1級および/または2級アミノ基を有し、かつSi(OR¹)基を含まない有機化合物(A)と、該アミノ基と反応し得る官能基を分子内に有する化合物(B)、有機金属化合物(C)および/またはその加水分解縮合物と溶媒(D)を含有する表面処理用組成物による処理膜を積層した表面処理樹脂成形体が、提案されている(例えば、特許文

10

【特許文献1】特開平8-302043号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献2】特開平10-244613号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献3】特許第2971105号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献4】特許第2556940号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献5】特許第2880654号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献6】特許第2790054号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献7】特開平8-295848号公報(特許請求の範囲等)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

しかしなが、上記の特許文献1~5に係る組成物によるコ-ティング膜を形成したバリア性基材においては、酸素ガスに対するガスバリア性を向上させることはできるが、水蒸気に対するバリア性が不十分であるという問題点がある。

上記の特許文献6、7に示す具体例においても、水蒸気に対するバリア性が不十分であるという傾向があり、十分に満足し得るものであるとは言い難いものである。

通常、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、あるいは、ポリプロピレン系樹脂等の樹脂フィルムからなる基材フィルム的一方の面に、真空蒸着等により、珪素酸化物、酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜を設け、更に、その無機酸化物の薄膜の面に、接着剤層あるいはアンカ-コ-ト剤層等を介して、ヒ-トシ-ル性樹脂層を積層した積層材においては、無機酸化物の薄膜による水蒸気バリア性とヒ-トシ-ル性樹脂層による水蒸気バリア性との理論計算値よりも高い水蒸気バリア性を示すことが知られているが、上記のように水蒸気に対するバリア性が不十分であるという問題点に対する理由は、詳らかではなく、その説明は困難である。

30

そこで、本発明は、上記のような事情に鑑みて、酸素ガスに対するガスバリア性は勿論のこと、水蒸気に対するバリア性も向上させ、酸素ガス、水蒸気等に対する高いガスバリア性を安定して維持すると共に、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備えたバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

40

本発明者は、上記のような課題を解決すべく種々検討の結果、まず、一般式R¹_nM(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、次いで、基材フィルム的一方の面に、あるいは、上記の基材フィルム的一方の面に、無機酸化物の蒸着膜を設けた後、その無機酸化物の蒸着膜の面に、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、しかる後、上記の塗工膜を設けた基材フィルムを、20~180で、かつ、上記の基材フィルムの

50

融点以下の温度で10秒～10分間加熱処理して、基材フィルムの一方向の面に、あるいは、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、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1層ないしそれ以上を形成し、更に、上記で形成した上記のガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜の面に、真空中で、酸素ガスを含む無機ガスからなるプラズマガスを使用してプラズマ処理して、プラズマ処理面を形成し、更に、そのプラズマ処理面に、接着剤層あるいはアンカ・コート剤層等を介して、ヒートシール性樹脂層を積層して、種々の積層材を製造したところ、酸素ガスに対するガスバリア性は勿論のこと、水蒸気に対するバリア性も向上し、相対的に、酸素ガス、水蒸気等に対する高いガスバリア性を安定して維持すると共に、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備えたバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材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。

10

【0008】

すなわち、本発明は、基材フィルムの一方向の面に、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、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を設けることを特徴とするバリア性フィルム、あるいは、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上に、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、該ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を設けることを特徴とするバリア性フィルムおよびそれらを使用した積層材に関するものである。

20

【発明の効果】

【0009】

上記の本発明においては、まず、ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜の面に、真空中で、酸素ガスを含む無機ガスからなるプラズマガスを使用してプラズマ処理を施してプラズマ処理面を形成することにより、上記のガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜中に存在するSi-C結合等をSiO₂化するものであり、これにより、ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜の架橋密度等を高め、その湿度依存性等を改良し、酸素ガスに対するガスバリア性は勿論のこと、水蒸気に対するバリア性も向上し、相対的に、酸素ガス、水蒸気等に対する高いガスバリア性を安定して維持することを可能とするものである。

30

また、上記の本発明においては、ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜の面に、真空中で、酸素ガスを含む無機ガスからなるプラズマガスを使用してプラズマ処理を施してプラズマ処理面を形成することにより、該プラズマ処理面の面に、例えば、印刷模様層、接着剤層、アンカ・コート剤層、ヒートシール性樹脂層、その他等の基材を積層する場合、その蜜接着性等を向上させ、その積層強度等を著しく高めることを可能とするものである。

40

更に、本発明において、ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜自体は、ポリビニルアルコール系樹脂又はエチレン・ビニルアルコール共重合体と1種以上のアルコキシドとが、相互に化学的に反応して、極めて強固な三次元網状複合ポリマ層を構成し、而して、それと無機酸化物の蒸着膜とが相乗し、極めて高いガスバリア性を安定して維持するとともに、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備えたバリア性フィルムを製造し得ることができるものである。

50

特に、本発明においては、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を併用する場合には、ポリビニルアルコール系樹脂と１種以上のアルコキシド、エチレン・ビニルアルコール共重合体と１種以上のアルコキシド、および、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と１種以上のアルコキシドとが各々組み合わされて、極めて複雑なハイブリット状の強固な三次元網状複合ポリマ - 層を構成し、而して、それらと無機酸化物の蒸着膜とが相乗して、更に極めて高いガスバリア性を安定して維持するとともに、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備えたバリア性フィルムを製造し得ることができるものである。

また、本発明において、ガスバリア性塗布膜を２層以上重層する場合には、無機酸化物の蒸着膜と２層以上のガスバリア性塗布膜からなる複合ポリマ - 層とにより、上記と同様に、それらが相乗し、極めて高いガスバリア性を安定して維持するとともに、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備えたバリア性フィルムを製造し得ることができるものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

本発明に係るバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材について、以下に図面等を用いて更に詳しく説明する。

図１および図２は、本発明に係るバリア性フィルムについてその層構成の一二例を示す概略的断面図であり、図３は、図１に示す本発明に係るバリア性フィルムを使用した本発明に係る積層材についてその層構成の一例を示す概略的断面図であり、図４は、図２に示す本発明に係るバリア性フィルムを使用した本発明に係る積層材についてその層構成の一例を示す概略的断面図である。

20

【００１１】

まず、本発明に係るバリア性フィルムＡは、図１に示すように、基材フィルム１の一方の面に、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２を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜２の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面３を設けた構成を基本構造とするものである。

30

【００１２】

また、本発明に係るバリア性フィルムについて別の例を例示すると、図２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４を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜４の面上に、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２を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜２の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面３を設けた構成を基本構造とするものである。

40

上記の例示は、本発明にかかるバリア性フィルムについて、その層構成の一二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、図示しないが、上記の本発明にかかるバリア性フィルムにおいて、無機酸化物の蒸着膜としては、同種ないし異種からなり、更に、２層以上を重層した無機酸化物の蒸着膜からなる複合膜として構成することができるものである。

【００１３】

次に、本発明において、上記のような本発明に係るバリア性フィルムを使用した本発明に係る積層材について例示すると、上記の図１に示す本発明に係るバリア性フィルムＡを

50

使用する例で説明すると、図 3 に示すように、基材フィルム 1 の一方の面に、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 2 を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜 2 の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面 3 を設けた構成からなるバリア性フィルム A のプラズマ処理面 3 の面に、印刷模様層 5、ラミネート用接着剤層 6、および、ヒートシール性樹脂層 7 等を順次に積層して、本発明に係るバリア性フィルム A を使用した本発明に係る積層材 B を製造することができる。

10

【0014】

あるいは、本発明において、上記の図 2 に示す本発明に係るバリア性フィルム A₁ を使用する例で説明すると、図 4 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 4 を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜 4 の面上に、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 2 を設け、更に、該ガスバリア性塗布膜 2 の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面 3 を設けた構成からなるバリア性フィルム A₁ のプラズマ処理面 3 の面に、上記と同様に、印刷模様層 5、ラミネート用接着剤層 6、および、ヒートシール性樹脂層 7 等を順次に積層して、本発明に係るバリア性フィルム A₁ を使用した本発明に係る積層材 B₁ を製造することができる。

20

上記の例示は、本発明に係るバリア性フィルムを使用した本発明に係る積層材について、その層構成の一二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、図示しないが、本発明に係るバリア性フィルムのプラズマ処理面の面には、種々の基材を積層することができ、例えば、上記のように印刷模様層、ラミネート用接着剤層、アンカ・コート剤層、溶融押出樹脂層、プライマ・剤層、各種のプラスチックフィルム層、その他等の任意の基材を積層し、種々の形態からなる積層材を製造し得るものである。

30

【0015】

而して、本発明において、上記のような本発明に係る積層材を使用し、これを製袋して、種々の形態からなる包装用袋を製造することができ、例えば、図示しないが、上記の図 3、図 4 等 に示す本発明に係る積層材を用意し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部の二ないし三方をヒートシールしてヒートシール部を形成すると共にその上部に開口部を形成して、本発明に係る積層材を使用した二ないし三方シール型の包装用袋を製造することができる。

而して、本発明においては、上記で製造した包装用袋を使用し、その上部の開口部から、例えば、飲食品、その他等の内容物を充填し、次いで、その開口部をヒートシールして上部のヒートシール部を形成して、本発明に係る積層材を使用して製造した包装用袋を使用した包装製品を製造することができる。

40

上記の例示は、本発明に係る積層材を使用した包装用袋、包装製品についてその一例を例示したものであり、本発明は、これによって限定されるものではなく、例えば、包装用袋の形態としては、図示しないが、例えば、ピロ・包装形態、ガセット包装形態、スタンディング（自立性）パウチ包装形態、その他等の内容物に合った種々の形態からなる包装用袋を製造し得るものである。

【0016】

次に、本発明において、上記の本発明に係るバリア性フィルムおよびそれを使用した積層材等について、そのバリア性フィルム、積層材等を構成する材料、その製造法等につい

50

て説明すると、まず、本発明に係るバリア性フィルムを構成する基材フィルムとしては、これに、ガスバリア性塗布膜、無機酸化物の蒸着膜等を設けることから、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、特に、強度を有して強靱であり、かつ、耐熱性を有し、無機酸化物の蒸着膜を形成する条件に耐え、無機酸化物の蒸着膜の特性を損なうことなく良好に保持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。

具体的には、本発明において、基材フィルムとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、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)、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、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、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリ-ルフタレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエ-テルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタル系樹脂、セルロ-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。

なお、本発明においては、特に、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、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。

【0017】

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-ブラ-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、6~100 μ m位、より好ましくは、9~50 μ m位が望ましい。

【0018】

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、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、染料、顔料等の着色剤、その他等を任意に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。

【0019】

また、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の表面には、後述するガスバリア性塗布膜、無機酸化物の蒸着膜等との密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後述するガスバリア性塗布膜、無機酸化物の蒸着膜等との密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-コート剤層、アンダ-コート剤層、アンカ-コ-

10

20

30

40

50

ト剤層、接着剤層、あるいは、蒸着アンカ - コ - 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。

上記の前処理のコ - 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 - 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 - 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。

【0020】

次に、本発明において、本発明に係るバリア性フィルム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、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 - 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、上記の基材フィルムの一方向の面に、または、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、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 ~ 180 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、または、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、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を包含する製造工程により製造することができるものである。

【0021】

あるいは、本発明において、本発明に係るバリア性フィルムを構成するガスバリア性塗布膜としては、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 - 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、上記の基材フィルムの一方向の面に、または、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、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 2 層以上重層する工程、上記の 2 層以上重層した塗工膜を設けた基材フィルムを、20 ~ 180 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、または、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、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 - 層を形成する工程を包含する製造工程により製造することができるものである。

【0022】

上記において、本発明に係るバリア性フィルムを構成するガスバリア性塗布膜を形成する一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ 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。

【0023】

上記の一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ 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、ケイ素を挙げることができる。

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。

【0024】

また、上記の一般式 $R^1_n M(OR^2)_m$ で表されるアルコキシドにおいて、 R^1 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 $R^1_n M(OR^2)_m$ で表されるアルコキシドにおいて、 R^2 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。

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。

【0025】

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 $Si(ORa)_4$ (ただし、式中、*Ra*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、*Ra*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 $Si(OC_2H_5)_4$ 、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。

【0026】

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 $Rb_n Si(ORc)_{4-m}$ (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、*Rb*、*Rc*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 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、メチルトリエトキシシラン $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、ジメチルジメトキシシラン $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、ジメチルジエトキシシラン $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、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。

【0027】

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 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、テトラエトキシジルコニウム $Zr(OC_2H_5)_4$ 、テトラ*i*プロポキシジルコニウム $Zr(iso-C_3H_7)_4$ 、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。

【0028】

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 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、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 $Ti(iso-OC_3H_7)_4$ 、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。

【0029】

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 $Al(OC_2H_5)_4$ 、テトラエトキシアルミニウム $Al(OC_2H_5)_4$ 、テトライソプロポキシアルミニウム $Al(iso-OC_3H_7)_4$ 、テトラnブトキシアルミニウム $Al(OC_4H_9)_4$ 、その他等を使用することができる。

【0030】

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積層フィルムの靱性、耐熱性等を向上させることができ、また、延伸時のフィルムの耐レトルト性などの低下が回避されるものである。

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、基材フィルムを被覆した際に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。

【0031】

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、本発明に係るバリア性フィルム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、基材フィルムを被覆した際に、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。

【0032】

次に、本発明に係るバリア性フィルムを構成す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。

【0033】

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

10

20

30

40

50

ルアルコール系樹脂：エチレン・ビニルアルコ - ル共重合体 = 10 : 0 . 0 5 ~ 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。

【0034】

また、本発明において、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 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 5 0 0 重量部の範囲であり、好ましくは、約 2 0 ~ 2 0 0 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、5 0 0 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、得られるバリア性フィルム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。

10

【0035】

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。

20

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 - 1 1 0 (ケン化度 = 9 9 %、重合度 = 1 , 0 0 0)、同社製のクラレポバールLM - 2 0 S O (ケン化度 = 4 0 %、重合度 = 2 , 0 0 0)、日本合成化学工業株式会社製のゴーセノールNM - 1 4 (ケン化度 = 9 9 %、重合度 = 1 , 4 0 0)等を使用することができる。

【0036】

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、8 0 モル% 以上、より好ましくは、9 0 モル% 以上、さらに好ましくは、9 5 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。

30

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返し単位の含量 (以下「エチレン含量」ともいう) は、通常、0 ~ 5 0 モル%、好ましくは、2 0 ~ 4 5 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 - F 1 0 1 (エチレン含量 ; 3 2 モル%)、日本合成化学工業株式会社製、ソアノールD 2 9 0 8 (エチレン含量 ; 2 9 モル%)等を使用することができる。

40

【0037】

次に、本発明において、本発明に係るバリア性フィルムを構成す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 $R^1_n M (OR^2)_m$ (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、上記のようなポリビニルアルコ - 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。

【0038】

50

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。 10

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が大きくなり、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。

【0039】

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。 20

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。 30

【0040】

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、ガスバリア性積層フィルム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。 40

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。

【0041】

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 50

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。

【0042】

次に、本発明においては、本発明に係るバリア性フィルムは、具体的には、例えば、以下のようにして製造される。 10

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、または、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、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。 20

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20～180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、本発明に係るバリア性フィルム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バリア性フィルムは、ガスバリア性に優れているものである。 30

【0043】

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バリア性フィルムにおいては、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。

【0044】

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、本発明に係るバリア性フィルム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、本発明に係るバリア性フィルム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。 40

【0045】

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 50

アルコール共重合体とを組み合わせる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、本発明に係るバリア性フィルムのガスバリア性の向上に有効な手段となるものである。

【0046】

次に、本発明に係るバリア性フィルムの製造法について、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。

10

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

20

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。

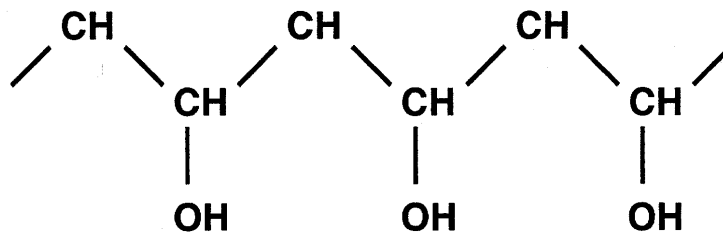
すなわち、このOH基が、下記の式(I)に示されるポリビニルアルコール系樹脂、または、下記の式(II)に示されるエチレン・ビニルアルコール共重合体と重縮合反応し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有する、例えば、下記の式(IV)に示される複合ポリマー、あるいは、下記の式(V)及び(VI)に示される共重合した複合ポリマーが生じると考えられるものである。

30

【0047】

【化 1】

式【I】

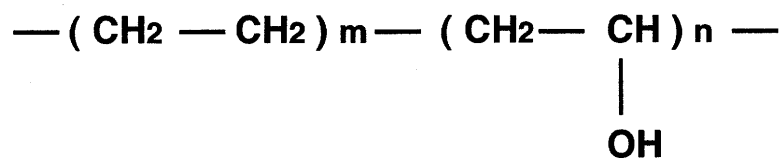


10

【0048】

【化 2】

式【II】



20

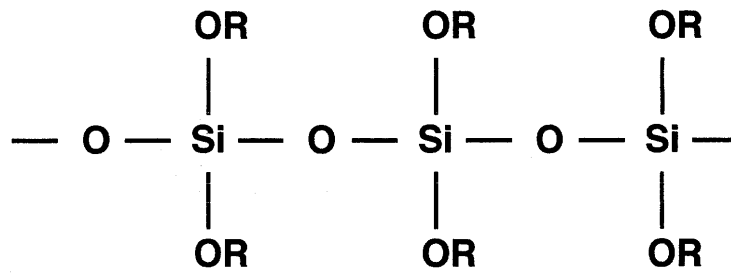
上式において、m,n は 1 以上の整数を表す。

30

【0049】

【化 3】

式【Ⅲ】



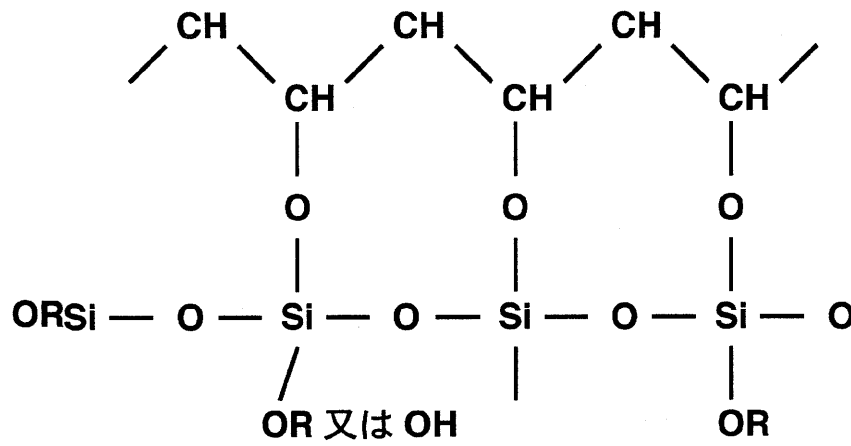
10

【 0 0 5 0 】

【化 4】

20

式【Ⅳ】

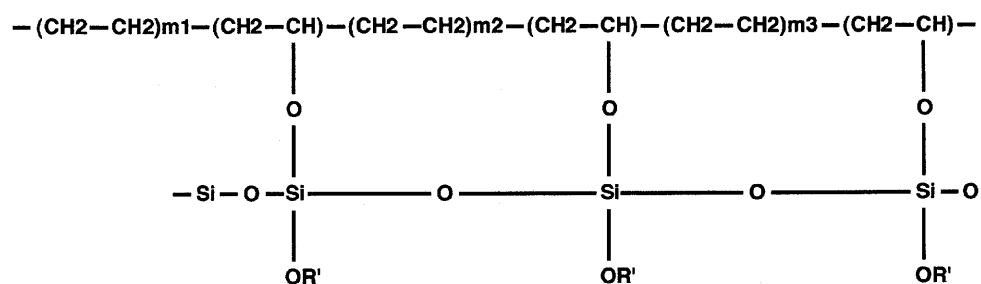


30

【 0 0 5 1 】

【化 5】

式【V】



10

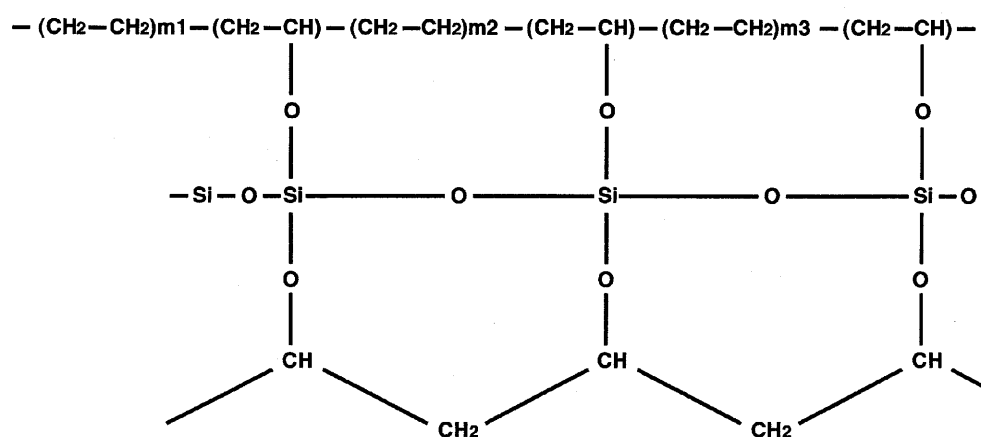
上式において、R' はH又はアルキル基を表し、
 そしてm1,m2,m3, は1以上の整数を表す。

20

【 0 0 5 2】

【化 6】

式【VI】



30

40

上式において、m1,m2,m3, は1以上の整数を表す。

【 0 0 5 3】

50

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、または、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、または、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。

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、または、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、または、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表面と、塗工層との接着性も良好なものとなるものである。

10

【0054】

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。

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。

20

【0055】

本発明に係るバリア性フィルムは、上記のような優れた特性を有するので、包装材料として有用であり、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、食品包装用フィルムを構成するバリア性基材として、好適に使用されるものである。

特に、 N_2 あるいは、 CO_2 ガス等を充填した、いわゆる、ガス充填包装に用いた場合には、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、本発明に係るバリア性フィルムは、熱水処理、特に、高圧熱水処理（レトルト処理）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。

30

【0056】

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、スピスコート、ディップング、刷毛、バーコード、アプリケータ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 ~ 30 μm 、好ましくは、0.1 ~ 10 μm 位の塗工膜を形成することができ、更に、通常的环境下、50 ~ 300、好ましくは、70 ~ 200 の温度で、0.005 ~ 60 分間、好ましくは、0.01 ~ 10 分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、本発明のガスバリア性塗布膜を形成することができる。

40

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。

【0057】

本発明は、以上において説明したように、例えば、厚さ 12 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等の基体フィルム、該基体フィルムの上の無機酸化物の蒸着膜、該無機酸化物の蒸着膜の上に設けたアルコキシシラン、ポリビニルアルコール及び /

50

又はエチレンビニルアルコ-ルコポリマ-、必要に応じてシランカップリング剤の添加からなるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜等を順次に設けたガスバリア性積層材に関するものである。

【0058】

次に、本発明において、本発明に係るバリア性フィルムを構成するプラズマ処理面について説明すると、まず、かかるプラズマ処理面を形成するプラズマ処理としては、気体をア-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なうプラズマ表面処理法等を利用してプラズマ処理を行うことができる。

すなわち、本発明においては、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の無機ガスをプラズマガスとして使用する方法でプラズマ処理を行うことができるものである。

10

而して、本発明において、ガスバリア性塗布膜の表面に、プラズマ処理を行うに際しては、プラズマ放電処理の際に、例えば、酸素ガス、または、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスのように酸素ガスを含む無機ガスをプラズマガスとして使用してプラズマ処理を行なうことが好ましいものである。

本発明においては、上記のようなプラズマ処理により、より低い電圧でプラズマ処理を行なうことが可能であり、また、これにより、ガスバリア性塗布膜の表面の変色等もなく、また、そのガスバリア性塗布膜の表面に、例えば、化学反応等によりOH基等を導入することができ、更に、ガスバリア性塗布膜中に存在するSi-C結合等をSiO₂化することを可能とするものである。

20

而して、本発明においては、上記のようなプラズマ処理によるプラズマ処理面により、ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜の架橋密度等を高め、その湿度依存性等を改良し、酸素ガスに対するガスバリア性は勿論のこと、水蒸気に対するバリア性も向上し、相対的に、酸素ガス、水蒸気等に対する高いガスバリア性を安定して維持することを可能とするものであり、更にまた、ガスバリア性塗布膜の面に、真空中で、酸素ガスを含む無機ガスからなるプラズマガスを使用してプラズマ処理を施してプラズマ処理面を形成することにより、該プラズマ処理面の面に、例えば、印刷模様層、接着剤層、アンカ-コート剤層、ヒ-トシ-ル性樹脂層、その他等の基材を積層する場合、その蜜接着性等を向上させ、その積層強度等を著しく高めることを可能とするものである。

【0059】

30

ところで、本発明において、上記のプラズマ処理としては、プラズマ処理条件が極めて重要であり、その条件によって得られる効果は、いろいろと異なるものである。

而して、本発明において、プラズマ処理による化学反応等に影響する要因としては、プラズマ出力、ガスの種類、ガスの供給量、および、処理時間等を挙げることができる。

本発明において、プラズマ処理としては、具体的には、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを使用することが望ましく、そして、その酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスのガス圧としては、 $1 \times 10^{-1} \sim 10^{-10}$ Torr位、より好ましくは、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-8}$ Torr位が望ましく、また、酸素ガスとアルゴンガスとの比率としては、分圧比で酸素ガス：アルゴンガス = 100：0～30：70位、より好ましくは、90：10～70：30位が望ましく、更に、そのプラズマ出力としては、100～2500 W位、より好ましくは、500～1500 W位が望ましく、更にまた、その処理速度としては、100～600 m/min位、より好ましくは、200～500 m/min位が望ましい。

40

上記の酸素ガスとアルゴンガスとの分圧比において、アルゴンガス分圧が高くなると、プラズマで活性化される酸素分子が少なくなり、アルゴンガスが還元性ガスとして働き、水酸基の導入が阻害されることから好ましくないものである。

また、上記のプラズマ出力が、100 W未満、更には、500 W未満の場合には、酸素ガスの活性化が低下し、高活性の酸素原子が生成しにくいことから好ましくなく、また、1500 Wを越えると、更には、2500 Wを越えると、プラズマ出力が高すぎるので、ガスバリア性塗布膜等の劣化により、そのものの物性が低下するという問題を引き起こすことから好ましくないものである。

50

更に、上記の処理速度が、 100 m/min 未満、更には、 250 m/min 未満であると、酸素プラズマ量が少なく、また、 600 m/min を越えると、更には、 500 m/min を越えると、ガスバリア性塗布膜の酸化が急速に進み、透明性は高くなるが、バリア性が低下して好ましくないものである。

【0060】

本発明において、プラズマ処理において、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 (Audio Frequency: AF、Radio Frequency: RF) 放電、マイクロ波放電等の3通りの装置を利用することができる。

而して、本発明においては、 3.56 MHz の高周波 (AF) 放電装置を利用することができる。

【0061】

次に、本発明において、本発明に係るバリア性フィルムを構成する無機酸化物の蒸着膜について説明すると、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、または、物理気相成長法、あるいは、その両者を併用して、無機酸化物の蒸着膜の1層からなる単層膜あるいは2層以上からなる多層膜または複合膜を形成して製造することができるものである。

【0062】

本発明において、上記の化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜について更に説明すると、かかる化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜としては、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。

本発明においては、具体的には、基材フィルムの一方向の面に、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。

【0063】

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5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5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。

10

20

30

40

50

次いで、上記で酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム1は、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い、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。

10

【0064】

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、

20

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。

30

【0065】

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 SiO_x 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、 SiO_x 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。

40

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位と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。

【0066】

50

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に密着し、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 SiO_x (ただし、 x は、 $0 \sim 2$ 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 SiO_x (ただし、 x は、 $1.3 \sim 1.9$ 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。 10

【0067】

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、 $\text{C}-\text{H}$ 結合を有する化合物、 $\text{Si}-\text{H}$ 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 部位を持つヒドロカ - ボン、 SiH_3 シリル、 SiH_2 シリレン等のヒドロシリカ、 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。 20

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。

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。 30

【0068】

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により、上記のような物性を確認することができる。 40

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。

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 50

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。

【 0 0 6 9 】

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。

10

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。

【 0 0 7 0 】

次に、本発明において、上記の物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜について更に詳しく説明すると、かかる物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜としては、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 (P h y s i c a l V a p o r D e p o s i t i o n 法、P V D 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。

20

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。

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 (E B) 等にて行うことができる。

【 0 0 7 1 】

30

本発明において、物理気相成長法による無機酸化物の薄膜を形成する方法について、その具体例を挙げると、図 6 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 6 に示すように、巻き取り式真空蒸着装置 4 1 の真空チャンバ - 4 2 の中で、巻き出し口 - ル 4 3 から繰り出す基材フィルム 1 は、ガイド口 - ル 4 4、4 5 を介して、冷却したコ - ティングドラム 4 6 に案内される。

而して、上記の冷却したコ - ティングドラム 4 6 上に案内された基材フィルム 1 の上に、るつぼ 4 7 で熱せられた蒸着源 4 8、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 4 9 より酸素ガス等を噴出し、これを供給しながら、マスク 5 0、5 0 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 5 1、5 2 を介して送り出し、巻き取り口 - ル 5 3 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。

40

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。

【 0 0 7 2 】

50

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。

而して、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、 SiO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 等のように MO_x （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。 10

また、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。

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、1.0～2.0、アルミニウム（Al）は、0.5～1.5の範囲の値のものを使用することができる。 20

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、50～2000 位、好ましくは、100～1000 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。

【0073】

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。 30

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。 40

【0074】

次に、本発明において、上記で製造される本発明に係るバリア性フィルムは、これをバリア性基材として使用し、これと、他のプラスチックフィルム、紙基材、セロハン、織布ないし不織布、ガラス板、その他等の種々の基材の1種ないし2種以上と任意に積層して、種々の形態からなる積層材を製造し、而して、該積層材を包装用材料、光学部材、太陽電池モジュール用保護シート、有機ELディスプレイ用保護フィルム、フィルム液晶ディスプレイ用保護フィルム、ポリマ-バッテリー-用包材、または、アルミ包装材料、その他等の種々の用途に適用し得るものである。

上記の積層材の製造法について例示すれば、例えば、前述の本発明に係るバリア性フィ 50

ルムを構成するプラズマ処理面の面に、例えば、ラミネート用接着剤層を形成し、しかる後、該ラミネート用接着剤層等を介して、例えば、ヒートシール性樹脂層等を構成するプラスチックフィルム等の所望の基材をドライラミネート積層法を用いて積層することにより、種々の形態からなる積層材を製造することができる。

あるいは、本発明においては、例えば、本発明に係るバリア性フィルムを構成するプラズマ処理面の面に、例えば、アンカコート剤層を形成し、しかる後、該アンカコート剤層等を介して、各種の樹脂等を溶融押出して、例えば、ヒートシール性樹脂層等を構成するプラスチックフィルム等の所望の基材を溶融押出ラミネート積層法を用いて積層することにより、各種の形態からなる積層材を製造することができる。

なお、本発明においては、本発明に係るバリア性フィルムを構成する基材フィルムの上にも、上記と同様にして、所望の他の基材を任意に積層して種々の形態からなる積層材を製造し得るものであり、また、本発明においては、各層間に更に所望の基材を任意に積層して種々の形態からなる積層材を製造し得るものであり、而して、本発明においては、その使用目的、使用形態、用途、その他等によって、他の基材を任意に積層して、種々の形態の積層材を設計して製造することができるものである。

10

【0075】

次に、本発明において、上記のような積層材の使用例として、包装用容器を例にして説明すると、本発明においては、包装用容器としては、例えば、上記の積層材を2枚用意し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層の面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部の三方を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設けて、三方シール型の軟包装用容器を製造することができる。

20

而して、本発明においては、図示しないが、上記で製造した三方シール型の軟包装用容器の開口部から、例えば、飲食品、その他等の内容物を充填し、次いで、上方の開口部をヒートシールして上部のヒートシール部等を形成し、更に、必要に応じて、例えば、ボイル処理、レトルト処理等を施して、種々の形態からなる包装製品を製造することができるものである。

なお、本発明においては、上記に例示の包装用容器に限定されるものでないことは言うまでもないことであり、その目的、用途等により、軟包装用袋、液体紙製容器、紙缶、その他等の種々の形態の包装用容器を製造することができることは言うまでもないことである。

30

【0076】

次に、本発明において、積層材を構成するラミネート用接着剤層について説明すると、かかる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、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。

40

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。

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、そのコティンク量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)位が望ましい。

50

【0077】

次に、本発明において、積層材を構成するアンカ - コ - ト剤層について説明すると、かかるアンカ - コ - ト剤層を構成するアンカ - コ - ト剤としては、例えば、アルキルチタネ - ト等の有機チタン系、イソシアネ - ト系、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、その他等の水性ないし油性の各種のアンカ - コ - ト剤を使用することができる。

上記のアンカ - コ - ト剤は、例えば、ロ - ルコ - ト、グラビアロ - ルコ - ト、キスコ - ト、その他等のコ - ティング法を用いてコ - ティングすることができ、そのコ - ティング量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位が望ましい。

【0078】

また、上記の溶融押出ラミネ - ト積層法における溶融押出樹脂層としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、酸変性ポリエチレン系樹脂、酸変性ポリプロピレン系樹脂、エチレン - アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、サ - リン系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル系樹脂、エチレン - アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の熱可塑性樹脂の1種ないし2種以上を使用することができる。

なお、上記の溶融押出ラミネ - ト積層法において、より強固な接着強度を得るために、例えば、上記のアンカ - コ - ト剤等のアンカ - コ - ト剤層を介して、積層することができる。

【0079】

次に、本発明において、積層材の最内層等を形成するプラスチックフィルム等の基材としては、例えば、熱によって溶融し相互に融着し得るヒ - トシ - ル性樹脂のフィルムないしシートを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、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、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、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アイオノマ - 樹脂、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマ - 、ポリブテンポリマ - 、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマ - ル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等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。

而して、上記のフィルムないしシートは、その樹脂を含む組成物によるコ - ティング膜の状態で使用することができる。

その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、 $5 \mu\text{m}$ ないし $300 \mu\text{m}$ 位が好ましくは、更には、 $10 \mu\text{m}$ ないし $100 \mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0080】

更にまた、本発明において、上記の積層材を構成するプラスチックフィルム等の基材としては、例えば、積層材の基本素材となるものとして、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、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する樹脂のフィルムないしシートを使用することができ、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、ポリオレフィン系樹脂、ポリカ - ボネ - ト系樹脂、ポリスチレン系樹脂、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、その他等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。

そのフィルムの厚さとしては、 $5 \mu\text{m}$ ないし $100 \mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $10 \mu\text{m}$ ないし $50 \mu\text{m}$ 位が望ましい。

なお、本発明においては、上記のような基材フィルムには、例えば、文字、図形、記号

10

20

30

40

50

、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷等が施されているもよい。

【0081】

次にまた、本発明において、上記の積層材を構成する基材としては、例えば、紙層を構成する各種の紙基材を使用することができ、具体的には、本発明において、紙基材としては、賦型性、耐屈曲性、剛性等を持たせるものであり、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白口・ル紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材、その他等を使用することができる。

上記において、紙層を構成する紙基材としては、坪量約80～600g/m²位のもの、好ましくは、坪量約100～450g/m²位のものを使用することが望ましい。

10

勿論、本発明においては、紙層を構成する紙基材と、上記に挙げた基材フィルムとしての各種の樹脂のフィルムないしシート等を併用して使用することができる。

【0082】

更に、本発明において、上記の積層材を構成する材料として、例えば、水蒸気、水等の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、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリア性を有するポリビニルアルコール、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、ナイロンMXD6樹脂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。

20

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。

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、5μmないし300μm位、更には、10μmないし100μm位が望ましい。

【0083】

なお、本発明においては、通常、上記の積層材は各種の用途に適用される場合、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、上記の積層材には、厳しい条件が要求され、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、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して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(AS系樹脂)、アクリロニトリル・ブタジェン・スチレン共重合体(ABS系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカボネート系樹脂、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ン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタル系樹脂、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から任意に選択して使用することができる。

30

40

その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。

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300μm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。

【0084】

50

而して、本発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカ・コ・ティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等の公知の前処理、アンカ・コ・ト剤、接着剤等を使用することができる。

【0085】

なお、本発明においては、上記の積層材を構成するいずれかの層間に所望の印刷模様層を形成することができるものである。

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、前述のコ・ティング薄膜の上に、文字、図形、記号、模様等からなる所望の印刷模様を印刷して、本発明にかかる印刷模様層を形成することができる。

【0086】

次に、本発明において、上記のような積層材を使用して包装用容器を製造する製袋ないし製函する方法について説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した積層材を使用し、その内層のヒートシール性フィルムの面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。

而して、その製袋方法としては、上記の積層材を、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、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、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。

その他、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の積層材を使用してチューブ容器等も製造することができる。

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。

なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパ等を任意に取り付けることができる。

【0087】

次にまた、包装用容器として、紙基材を含む液体充填用紙容器の場合、例えば、積層材として、紙基材を積層した積層材を製造し、これから所望の紙容器を製造するブランク板を製造し、しかる後該ブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を製函して、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはゲベルトップタイプの液体用紙容器等を製造することができる。

また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

【0088】

本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品、ケミカルカイロ等の雑貨品、その他等の物品の充填包装に使用されるものである。

10

20

30

40

50

而して、本発明においては、特に、例えば、醤油、ソ - ス、ス - プ等を充填包装する液体用小袋、餅を充填包装する小袋、生菓子等を充填包装する軟包装用袋、あるいは、ボトルあるいはレトルト食品等を充填包装する軟包装用袋等の飲食物等を充填包装する包装容器として有用なものである。

【実施例 1】

【0089】

上記の本発明について以下に実施例を挙げて更に具体的に説明する。

(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、その二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に、下記の表 1 に示す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°C で 30 秒間、加熱処理して、厚さ $3\ \mu\text{m}$ (乾燥状態) のガスバリア性塗布膜を形成した。

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、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 (エポキシシリカ 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 : EVOH (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	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%)

(2) . 次に、上記の (1) で形成したガスバリア性塗布膜を形成した二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのガスバリア性塗布膜の面に、真空度 10^{-3} Torr で、プラズマ出力 15 kW、酸素ガス (O₂) : アルゴンガス (Ar) = 3.0 : 1.0 (単位 : Slm) からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 $6.0 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 、処理速度 300 m/min で酸素 / アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、プラズマ処理面を形成して、本発明に係るバリア性フィルムを製造した。

(3) . 次いで、上記で製造したバリア性フィルムの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、上記と同様に、グラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ $4.0\ \text{g/m}^2$ (乾燥状態) のラミネート用接着剤層を形成した。

次に、上記のラミネート用接着剤層の面に、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者を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、上記で製造した積層材を 2 枚用意し、その最内層に位置するヒ - トシ - ル性樹脂層としての低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、しかる後

、その外周周辺の端部の三方をヒ - トシ - ルして三方シ - ル型の液体充填包装用袋を製造し、次いで、その開口部から、例えば、水を充填し、しかる後、その開口部をヒ - トシ - ルして、本発明にかかる包装製品を製造した。

【実施例 2】

【0090】

(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 - トフィルムを使用し、まず、その二軸延伸ポリエチレンテレフタレ - ト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、その二軸延伸ポリエチレンテレフタレ - ト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 100 の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

10

(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 100 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 150 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 以上向上させたプラズマ処理面を形成した。

20

(2) . 他方、下記の表 2 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、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 (エポキシシリカ 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。

30

(表 2)

組成 a : EVOH (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_2O	2.196
組成 b : エチルシリケート 40	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_2O	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_2O	35.462
酢酸	0.130

40

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 10 秒間、加熱処理して、厚さ $0.3\mu\text{m}$ (乾燥状態) のガスバリア性塗布膜を形成した。

(3) . 次に、上記の (1) と (2) とで形成した酸化珪素の蒸着膜とガスバリア性塗

50

布膜を形成した二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのガスバリア性塗布膜の面に、真空度 1.0×10^{-3} Torr で、プラズマ出力 15 kW、酸素ガス (O_2) : アルゴンガス (Ar) = 3.0 : 1.0 (単位: Slm) からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 6.0×10^{-5} Torr、処理速度 300 m/min で酸素/アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、プラズマ処理面を形成して、本発明に係るバリア性フィルムを製造した。

(4) . 次いで、上記で製造したバリア性フィルムの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、上記と同様に、グラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ 4.0 g/m² (乾燥状態) のラミネート用接着剤層を形成した。 10

次に、上記のラミネート用接着剤層の面に、厚さ 30 μ m の低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者を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。

(5) . 次に、上記で製造した積層材を2枚用意し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層としての低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部の三方をヒートシールして三方シール型の液体充填包装用袋を製造し、次いで、その開口部から、例えば、水を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして、本発明にかかる包装製品を製造した。

【実施例3】

20

【0091】

(1) . 基材フィルムとして、厚さ 12 μ 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、まず、上記の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き取り式の真空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、その二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に、アルミニウムを蒸着源に用いて、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による真空蒸着法により、下記の蒸着条件により、膜厚 200 の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着チャンバー内の真空度; 2×10^{-4} mbar

巻き取りチャンバー内の真空度; 2×10^{-2} mbar 30

電子ビーム電力; 25 kW

フィルムの搬送速度; 240 m/min

蒸着面; コロナ処理面

次に、上記で厚さ 200 の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した直後に、その酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例2と同様に、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、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 (エポキシシリカ 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。 40

(表3)

組成a : EVOH (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

50

H ₂ O	1 3 . 7 5 2
組成 c : ポリビニルアルコール系樹脂	1 . 5 2 0
シランカップリング剤	0 . 0 5 0
イソプロピルアルコール	1 3 . 8 4 4
H ₂ O	3 5 . 4 6 2
酢酸	0 . 1 3 0
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10秒間、加熱処理して、厚さ0.3 μm(乾燥状態)のガスバリア性塗布膜を形成した。 10

(3) . 次に、上記の(1)と(2)とで形成した酸化珪素の蒸着膜とガスバリア性塗布膜を形成した二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのガスバリア性塗布膜の面に、真空度 10^{-3} Torrで、プラズマ出力15 kw、酸素ガス(O₂) : アルゴンガス(Ar) = 3 . 0 : 1 . 0 (単位 : S l m) からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 $6 . 0 \times 10^{-5}$ Torr、処理速度300 m / minで酸素 / アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、プラズマ処理面を形成して、本発明に係るバリア性フィルムを製造した。

(4) . 次いで、上記で製造したバリア性フィルムのプラズマ処理面の面に、2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を、上記と同様に、グラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ4.0 g / m² (乾燥状態)のラミネート用接着剤層を形成した。 20

次に、上記のラミネート用接着剤層の面に、厚さ30 μmの低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者を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。

(5) . 次に、上記で製造した積層材を2枚用意し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層としての低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部の三方をヒートシールして三方シール型の液体充填包装用袋を製造し、次いで、その開口部から、例えば、水を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして、本発明にかかる包装製品を製造した。

【実施例4】

【0092】

(1) . 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、まず、上記の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き取り式の真空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、その二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に、アルミニウムを蒸着源に用いて、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム(EB)加熱方式による真空蒸着法により、下記の蒸着条件により、膜厚200 の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着チャンバー内の真空度 ; 2×10^{-4} m b a r

巻き取りチャンバー内の真空度 ; 2×10^{-2} m b a r

電子ビーム電力 ; 25 kw

フィルムの搬送速度 ; 240 m / min

蒸着面 ; コロナ処理面

次に、上記で厚さ200 の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した直後に、その酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例2と同様にして、プラズマ処理面を形成した。

(2) . 他方、下記の表4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、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 50

脂水溶液、シランカップリング剤（エポキシシリカ S H 6 0 4 0）、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 4）

組成 a : E V O H (エチレン共重合率 2 9 %)	0 . 6 1 0 (w t %)
イソプロピルアルコール	3 . 2 9 4
H ₂ O	2 . 1 9 6
組成 b : エチルシリケート 4 0	1 1 . 4 6 0
イソプロピルアルコール	1 7 . 6 6 2
アルミニウムアセチルアセトン	0 . 0 2 0
H ₂ O	1 3 . 7 5 2
組成 c : ポリビニルアルコール系樹脂	1 . 5 2 0
シランカップリング剤	0 . 0 5 0
イソプロピルアルコール	1 3 . 8 4 4
H ₂ O	3 5 . 4 6 2
酢酸	0 . 1 3 0
合 計	1 0 0 . 0 0 0 (w t %)

10

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１０秒間、加熱処理して、厚さ 0 . 3 μm（乾燥状態）のガスバリア性塗布膜を形成した。

20

（３）．次に、上記の（１）と（２）とで形成した酸化アルミニウムの蒸着膜とガスバリア性塗布膜を形成した二軸延伸ポリエチレンテレフタレ-トフィルムのガスバリア性塗布膜の面に、真空度 10^{-3} T o o r で、プラズマ出力 1 5 k w、酸素ガス（O₂）：アルゴンガス（A r）= 3 . 0 : 1 . 0（単位：S l m）からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 $6 . 0 \times 10^{-5}$ T o r r、処理速度 3 0 0 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、プラズマ処理面を形成して、本発明に係るバリア性フィルムを製造した。

（４）．次いで、上記で製造したバリア性フィルムのプラズマ処理面の面に、イソシアネ-ト系アンカ-コ-ト剤を、上記と同様に、グラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ 0 . 5 g / m²（乾燥状態）のアンカ-コ-ト剤層を形成した。

30

次に、上記のアンカ-コ-ト剤層の面に、低密度ポリエチレンを使用し、これを溶融押出ししながら、厚さ 1 5 μm の低密度ポリエチレン樹脂層を介して、厚さ 3 0 μm の低密度ポリエチレンフィルムを、そのコロナ処理面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その両者を溶融押出ラミネ-ト積層して、本発明に係る積層材を製造した。

（５）．次に、上記で製造した積層材を 2 枚用意し、その最内層に位置するヒ-トシ-ル性樹脂層としての低密度ポリエチレンフィルムの面を対向させて重ね合わせ、しかる後、その外周周辺の端部の三方をヒ-トシ-ルして三方シ-ル型の液体充填包装用袋を製造し、次いで、その開口部から、例えば、水を充填し、しかる後、その開口部をヒ-トシ-ルして、本発明にかかる包装製品を製造した。

40

【実施例 5】

【0 0 9 3】

上記の実施例 1 において、上記の実施例 1 で使用したガスバリア性組成物の代わりに、下記に示すガスバリア性組成物を使用し、それ以外は、上記の実施例 1 と全く同様にして、上記の実施例 1 と同様に、本発明に係るバリア性フィルム、積層材、包装用袋、および包装製品を製造した。

（ガスバリア性組成物）

ポリエチレンイミン〔有機化合物（A）：日本触媒株式会社製、商品名、エポミン S P - 0 0 6〕6 . 9 8 g と、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔化合物（B）：以下、G T M S と略す。〕9 . 2 5 g と、メタノ-ル 2 5 . 1 g とを混合し、次いで、

50

65 で窒素雰囲気下3時間攪拌して、反応溶液を製造した。

次に、上記の反応溶液に、テトラメトキシシラン〔有機金属化合物(C)：以下MSと略す。〕72.0gとメタノール11.1gとの混合液を加え、1時間攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を製造した。

【実施例6】

【0094】

上記の実施例2において、上記の実施例2で使用したガスバリア性組成物の代わりに、下記に示すガスバリア性組成物を使用し、それ以外は、上記の実施例2と全く同様にして、上記の実施例2と同様に、本発明に係るバリア性フィルム、積層材、包装用袋、および包装製品を製造した。

10

(ガスバリア性組成物)

ポリエチレンイミン〔有機化合物(A)：日本触媒株式会社製、商品名、エポミンSP-006〕6.98gと、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔化合物(B)：以下、GTMSと略す。〕9.25gと、メタノール25.1gとを混合し、次いで、65 で窒素雰囲気下3時間攪拌して、反応溶液を製造した。

次に、上記の反応溶液に、テトラメトキシシラン〔有機金属化合物(C)：以下MSと略す。〕72.0gとメタノール11.1gとの混合液を加え、1時間攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を製造した。

【実施例7】

【0095】

20

上記の実施例3において、上記の実施例3で使用したガスバリア性組成物の代わりに、下記に示すガスバリア性組成物を使用し、それ以外は、上記の実施例3と全く同様にして、上記の実施例3と同様に、本発明に係るバリア性フィルム、積層材、包装用袋、および包装製品を製造した。

(ガスバリア性組成物)

ポリエチレンイミン〔有機化合物(A)：日本触媒株式会社製、商品名、エポミンSP-006〕6.98gと、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔化合物(B)：以下、GTMSと略す。〕9.25gと、メタノール25.1gとを混合し、次いで、65 で窒素雰囲気下3時間攪拌して、反応溶液を製造した。

次に、上記の反応溶液に、テトラメトキシシラン〔有機金属化合物(C)：以下MSと略す。〕72.0gとメタノール11.1gとの混合液を加え、1時間攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を製造した。

30

【実施例8】

【0096】

上記の実施例4において、上記の実施例4で使用したガスバリア性組成物の代わりに、下記に示すガスバリア性組成物を使用し、それ以外は、上記の実施例4と全く同様にして、上記の実施例4と同様に、本発明に係るバリア性フィルム、積層材、包装用袋、および包装製品を製造した。

(ガスバリア性組成物)

ポリエチレンイミン〔有機化合物(A)：日本触媒株式会社製、商品名、エポミンSP-006〕6.98gと、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔化合物(B)：以下、GTMSと略す。〕9.25gと、メタノール25.1gとを混合し、次いで、65 で窒素雰囲気下3時間攪拌して、反応溶液を製造した。

40

次に、上記の反応溶液に、テトラメトキシシラン〔有機金属化合物(C)：以下MSと略す。〕72.0gとメタノール11.1gとの混合液を加え、1時間攪拌し、無色透明のガスバリア性組成物を製造した。

【0097】

(比較例1)

上記の実施例1において、ガスバリア性組成物をコ-ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形

50

成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で3日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例1と同様にして、上記の実施例1と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

【0098】

（比較例2）

上記の実施例2において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で3日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例2と同様にして、上記の実施例2と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

10

【0099】

（比較例3）

上記の実施例3において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で3日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例3と同様にして、上記の実施例3と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

20

【0100】

（比較例4）

上記の実施例4において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で3日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例4と同様にして、上記の実施例4と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

30

【0101】

（比較例5）

上記の実施例5において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で3日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例5と同様にして、上記の実施例5と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

40

【0102】

（比較例6）

上記の実施例6において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で3日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例6と同様にして、上記の実施例6と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

50

【 0 1 0 3 】

(比較例 7)

上記の実施例 7 において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で 3 日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例 7 と同様にして、上記の実施例 7 と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

【 0 1 0 4 】

(比較例 8)

上記の実施例 8 において、ガスバリア性組成物をコ - ティングしてガスバリア性塗布膜を形成した後、そのガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成することに代えて、ガスバリア性組成物をコ - ティングした後、55 で 3 日間エ - ジング処理を実施してガスバリア性塗布膜を形成し（すなわち、ガスバリア性塗布膜の面に、プラズマ処理によるプラズマ処理面を形成しないで）、それ以外は、上記の実施例 8 と同様にして、上記の実施例 8 と同様に、バリア性フィルム、積層材、包装製品を製造した。

【 0 1 0 5 】

(実験例 1)

上記の実施例 1 ~ 8、および、比較例 1 ~ 8 で製造したバリア性フィルム、および、それを使用した積層材について、酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。

(1) . 酸素透過度の測定

これは、バリア性フィルム、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。

(2) . 水蒸気透過度の測定

これは、バリア性フィルム、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。

上記の測定結果について、下記の表 5 に示す。

【 0 1 0 6 】

(表 5)

	バリア性フィルム		積層材	
	酸素透過度	水蒸気透過度	酸素透過度	水蒸気透過度
実施例 1	0 . 8	3 . 2	0 . 6	1 . 8
実施例 2	0 . 3	0 . 9	0 . 3	0 . 4
実施例 3	0 . 3	0 . 8	0 . 3	0 . 3
実施例 4	0 . 3	0 . 8	0 . 3	0 . 4
実施例 5	0 . 8	3 . 8	0 . 6	2 . 1
実施例 6	0 . 4	1 . 2	0 . 3	0 . 4

10

20

30

40

50

実施例 7	0 . 4	1 . 3	0 . 3	0 . 4
実施例 8	0 . 4	1 . 1	0 . 3	0 . 4
比較例 1	0 . 8	6 . 4	0 . 8	4 . 8
比較例 2	0 . 3	1 . 4	0 . 3	1 . 2
比較例 3	0 . 3	1 . 5	0 . 3	1 . 2
比較例 4	0 . 3	1 . 4	0 . 3	1 . 2
比較例 5	0 . 8	5 . 9	0 . 8	4 . 6
比較例 6	0 . 4	2 . 1	0 . 3	1 . 8
比較例 7	0 . 4	1 . 8	0 . 3	1 . 5
比較例 8	0 . 4	1 . 8	0 . 3	1 . 6

10

20

上記の表 5 において、酸素透過度の単位は、 $[\text{cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot 23 \cdot 90 \% \text{RH}]$ であり、水蒸気透過度の単位は、 $[\text{g} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot 40 \cdot 90 \% \text{RH}]$ である。

【0107】

上記の表 5 に示す結果より明らかなように、本発明に係るバリア性フィルム、積層材は、酸素透過度と共に水蒸気透過度において優れているものであった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明に係るバリア性フィルムは、極めて高いガスバリア性を安定して維持するとともに、良好な透明性、および、耐衝撃性、耐熱水性等を備え、更に、延展性、屈曲性、可撓性等に優れ、また、クラック発生の原因となる異物、塵埃等が混入することなく、例えば、包装用材料等に使用されるバリア性基材として有用なものであり、これと、他のプラスチックフィルム、紙基材、セロハン、織布ないし不織布、ガラス板、その他等の種々の基材の 1 種ないし 2 種以上と任意に積層して、種々の形態からなる積層材を製造し、その積層材は、例えば、包装用材料、光学部材、太陽電池モジュール用保護シート、有機 EL ディスプレイ用保護フィルム、フィルム液晶ディスプレイ用保護フィルム、ポリマ - バッテリー - 用包材、または、アルミ包装材料、その他等の種々の用途に適用し得るものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図 1】本発明に係るバリア性フィルムについてその層構成の一例を示す概略的断面図である。

40

【図 2】本発明に係るバリア性フィルムについてその層構成の一例を示す概略的断面図である。

【図 3】図 1 に示す本発明に係るバリア性フィルムを使用した積層材についてその層構成の一例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バリア性フィルムを使用した積層材についてその層構成の一例を示す概略的断面図である。

【図 5】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 6】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。

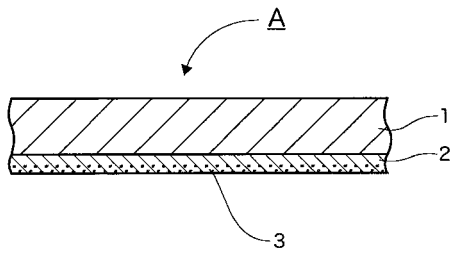
【符号の説明】

50

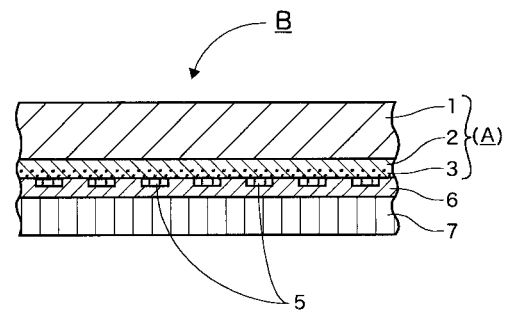
【 0 1 1 0 】

- A、A₁ バリア性フィルム
 B、B₁ バリア性フィルム
 1 基材フィルム
 2 ガスバリア性塗布膜
 3 無機酸化物の蒸着膜
 4 プラズマ処理面

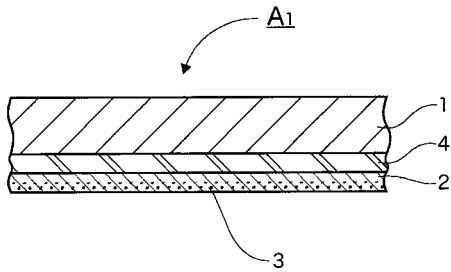
【 図 1 】



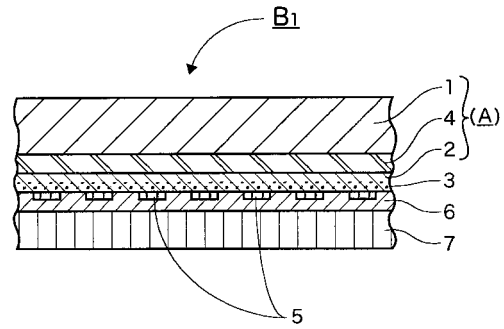
【 図 3 】



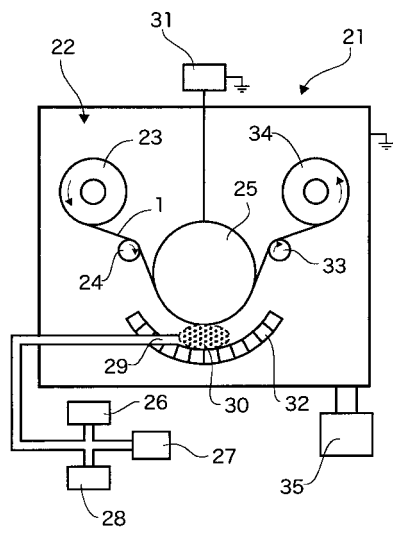
【 図 2 】



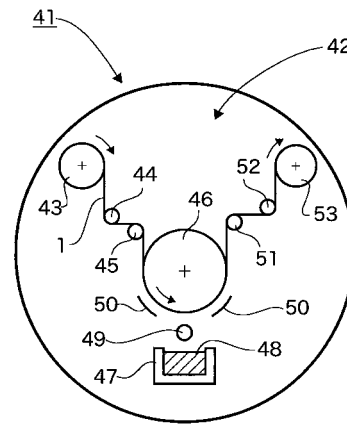
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 7/04	C 0 8 J 7/04	C F D P
// C 0 8 L 67:00	C 0 8 L 67:00	

F ターム(参考) 4F100 AA17D AA19C AA20C AB10B AB10D AB10E AB11B AB11D AB11E AB12B
AB12D AB12E AB19B AB19D AB19E AH06B AH06D AH06E AH08B AH08D
AH08E AK03A AK21B AK21D AK21E AK41A AK42 AK46A AK69B AK69D
AK69E AL05B AL05D AL05E AT00A BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A
BA10C BA13 EH46 EH462 EJ38 EJ382 EJ55 EJ552 EJ58 EJ582
EJ61 EJ612 GB15 GB23 HB00 JB07 JD02B JD02D JD02E JD03
JD04 JJ03 JK10 JM02B JM02C JM02D JM02E