

(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8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/133038 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054246
- (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 2015-031696 2015年2月20日(20.02.2015) 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). 沼田 幸裕(NUMATA, Yukihiro); 〒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). 江畑 崇(EBATA, Takashi); 〒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). 稲垣 京子(IN-

AGAKI, Kyoko); 〒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).

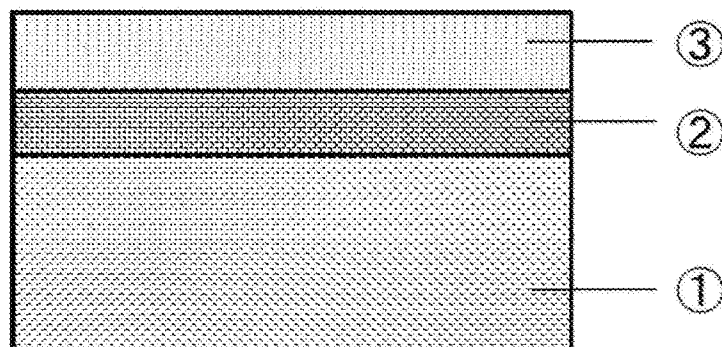
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TRANSPARENT BARRIER FILM

(54) 発明の名称: 透明バリアフィルム

【図1】



(57) Abstract: The present invention provides a transparent barrier film that has excellent printing resistance, and that includes an inorganic layer and an organic layer having excellent adhesion and made by employing a vacuum. This transparent barrier film has a structure in which an inorganic layer and an organic layer having a thickness of from 50 nm to 150 nm inclusive are layered in this order on at least one surface of a plastic film, wherein the organic layer has a structure obtained by crosslinking and copolymerizing a compound (A) that includes an acryloyl group and/or a methacryloyl group and that is not a silane coupling agent, and a compound (B) that includes an acryloyl group and/or a methacryloyl group and that is a silane coupling agent.

(57) 要約: 本発明は、耐印刷性に優れて、密着性に優れた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提供するものである。プラスチックフィルムの少なくとも片面に無機層と厚さ50nm以上、150nm以下の有機層とがこの順に積層された構造を有し、前記有機層は、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(A)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(B)とを架橋共重合して得られる構造からなることを特徴とする透明バリアフィルム。



WO 2016/133038 A1

明 細 書

発明の名称：透明バリアフィルム

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、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層は非常に薄いため無機薄膜層に印刷加工を行うなど、後加工を行うと劣化することがある。たとえば印刷工程ではグラビアロールとの擦れやインクに含まれる顔料粒子のため、無機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、有機層を無機層上にコーティングする方法がある。溶剤にコーティング剤を溶かしたものを塗布し乾燥し有機層を形成するものである。また、真空プロセスを利用した方法もある（例えば、特許文献2参照）。

[0003] しかし、真空プロセスを利用した方法では無機層と有機層との密着が弱いため、有機層をプライマー層と保護層の二層にして改善する方法が提案されている（例えば、許文献3参照）。

しかし、この方法では架橋する前にそれぞれの層が液相のまま積層されるため、2層の混ざり合いなど常に一定にすることは難しい。また、二種類のモノマーを蒸発させる機構が必要になり装置が複雑になる。

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4604674号公報

特許文献3：特開2006-95932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、上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と有機層を設けた透明バリアフィルムに関するものであり、密着性に優れ、加工後のガスバリア性低下が少ない、食品包装に適した透明バリアフィルムを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、プラスチックフィルムの少なくとも片面に無機層と厚さ50nm以上、150nm以下の有機層とがこの順に積層された構造を有し、前記有機層は、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（A）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（B）とを架橋共重合して得られる構造からなり、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（B）の重量がアクリロイル基またはメタクリロイル基を持つ化合物（A）及び（B）の合計重量に対して、5重量%以上であることを特徴とする透明バリアフィルムである。

[0007] この場合において、前記有機層が、前記化合物（A）と前記化合物（B）をフラッシュ蒸着法によって無機層上に蒸着され、次いで電子線照射されることによって形成されたものであることが好適である。

[0008] また、この場合において、前記無機層が酸化アルミニウム及び酸化ケイ素から主としてなることが好適である。

発明の効果

[0009] 本発明の透明バリアフィルムは、有機層と無機層との密着性に優れ、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いため、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

[0010] [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

[0011] (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。

[0012] 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。

[0013] 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 μ m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。

[0014] (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 ($x=1.0\sim2.0$)、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。

[0015] 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。

[0016] 本発明の無機層(2)の膜厚は、特に限定されないが、5~500 nmが好ましく、さらに好ましくは8 nm以上、100 nm以下であり、無機層(2)の膜厚が5 nm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、500 nm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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] （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ちシランカップリング剤ではない化合物（Ａ）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（Ｂ）とが架橋共重合して得られる構造からなる。

[0020] 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（Ａ）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、PEG 200 #ジアクリレート、PEG 400 #ジアクリレート、PEG 600 #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。

[0021] 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（B）は、少なくともアクリロイル基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。

[0022] 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（A）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（B）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（B）の重量割合は5重量%以上が好ましい。

[0023] アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を持ちシランカップリン

グ剤ではない化合物（A）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（B）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（B）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。

[0024] 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（B）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（B）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（B）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。

[0025] 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。50nm以下であると顔料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、150nm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。

[0026] 有機層を形成する方法としては、真空プロセスであるフラッシュ蒸着により、形成するのが適している。フラッシュ蒸着とは加熱した板等に蒸着する材料を少量ずつ接触させ、瞬時に蒸発させる方法をいう。加熱板を加熱する方法としては、公知の技術が使える。加熱板に蒸着材料が接触する反対面に熱接触がよいように電熱線を設置する方法、熱媒を循環する方法、IRヒーターで加熱する方法等があげられる。

[0027] フラッシュ蒸着でプラスチックフィルムの無機層上に形成したアクリロイル基またはメタクリロイル基を持つ化合物を架橋硬化する方法としては、電子線照射による硬化が適している。紫外線照射による硬化法もあるが、化

物に光重合開始剤を混合しなくてはならず、この場合冷暗所の保管が必要となり問題である。

電子線源としては公知の線源が使える。例えば電子銃タイプの線源では、電子ビームを走査して一定範囲の面積を照射することができる。また、線状の電子源を走行するフィルムの上に設置して照射することもできる。

[0028] 本発明の透明バリアフィルムには、種々のフィルムや紙類を少なくとも1層以上積層していてもよい。

ヒートシール性樹脂層の積層は、通常押出しラミネート法あるいはドライラミネート法によりなされる。ヒートシール性樹脂層を形成するための熱可塑性重合体としては、シーラント接着性が十分に発現できるものであればよく、HDPE、LDPE、LLDPE等のポリエチレン樹脂類、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂等を使用できる。

[0029] 本発明の透明バリアフィルムに印刷層を形成する印刷インキとしては、水性の樹脂含有印刷インキであっても溶剤系の樹脂含有印刷インキであってもよい。ここで印刷インキに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂およびこれらの混合物が例示される。印刷インキには、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を含有させてもよい。印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等公知の乾燥方法が使用できる。

実施例

[0030] 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。

なお、各実施例で得られたフィルム特性は以下の方法により測定、評価した

。

[0031] (1) 密着強度

40 μ m厚のポリエチレンフィルム（東洋紡株式会社 L4102）をドライラミネート用接着剤（東洋モートン株式会社製 TM590、CAT56）を用いて、透明蒸着バリアフィルムと接着し、ラミネートフィルムを作成した。

ラミネートの接着強度はラミネートフィルムを15mm幅に切断して、ラミネートフィルムの一部を剥がし、万能材料試験機（テンシロン）を使用して300mm/minの速度で剥離片を引っ張り180°剥離を行い測定した。

[0032] (2) 酸素透過量、水蒸気透過量の測定

酸素透過量はJIS K7126-2 A法に準じて、酸素透過量測定装置（OXTRAN 2/21 MOCOM社製）を用意、温度23度、湿度65%RHの雰囲気下で測定した。

水蒸気透過量はJIS K7129 B法に準じて、水蒸気透過度測定装置（PERMATRAN-W 3/31 MOCOM社製）を用い、温度40℃、湿度90%RHの雰囲気下で水蒸気透過度を測定した。

[0033] また、印刷後の測定は白インキ（東洋インキ株式会社 ファインスター R641 白）をグラビア印刷にて、一面に印刷したものも測定した。

[0034] (3) 無機層の膜厚、組成の測定

無機膜の酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素のそれぞれの含有量の組成の測定方法を下記に説明する。

まず、酸化アルミニウムと酸化ケイ素とからなる無機化合物薄膜を持つフィルムを作成し、誘導結合プラズマ発光法（ICP法）で酸化アルミニウムと酸化ケイ素それぞれの付着量を求めた。求めた酸化アルミニウムと酸化ケイ素との付着量より、作成した無機酸化物薄膜の組成を算出した。

膜厚は、無機酸化薄膜の密度がバルク密度の8割であるとし、かつ 酸化アルミニウムと酸化ケイ素とが混合された状態であってもそれぞれ体積を保

つとして算出した。

酸化アルミニウムの膜中の含有率 w_a (%)、酸化ケイ素の膜中の含有量 w_s (%) は、酸化アルミニウムの単位面積当たりの付着量を M_a (g/cm^2)、酸化ケイ素の単位面積当たりの付着量を M_m (g/cm^2) とすると、各々下記式 (1)、(2) で求められる。

$$w_a = 100 \times [M_a / (M_a + M_m)] \quad (1)$$

$$w_s = 100 - w_a \quad (2)$$

酸化アルミニウムの単位面積当たりの付着量を M_a (g/cm^2)、そのバルクの密度を ρ_a ($3.97 g/cm^3$) とし、酸化ケイ素の単位面積当たりの付着量を M_s (g/cm^2)、そのバルクの密度を ρ_s ($2.65 g/cm^3$) とすると、膜厚 t (nm) は下記式 (3) で求められる。

$$t = ((M_a / (\rho_a \times 0.8) + M_s / (\rho_s \times 0.8)) \times 10^{-7}) \quad \text{式 (3)}$$

膜厚、組成を規定した無機酸化薄膜を数種類作成し、蛍光X線装置で測定することにより検量線を作成した。

蛍光X線分析装置 ((株) リガク製「ZSX100e」) を用いて、予め作成した検量線により膜厚組成を測定した。なお、励起X線管の条件として 50 kV、70 mA とした。

[0035] (4) 有機層の膜厚及び組成の測定

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 (A) 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 (B) 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 (B) 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、算出した。

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 (B) 単独からなる電子線照射による硬化有機層を予め様々な厚みで形成する。この有機層を蛍光X線分析装置にて測定し、珪素原子

の蛍光X線強度とシランカップリング剤である化合物（B）単独からなる有機層厚みから検量線を作成した。

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（A）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（B）とを架橋共重合した有機層の膜厚を測定した。さらに蛍光X線強度を測定し、その値を用いて上記検量線から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（B）の相当膜厚を算出した。

有機層の膜厚の測定方法としては、断面を透過型電子顕微鏡（TEM）により直接測定する方法がある。他にエリプソメーター、反射分光膜厚計により干渉を利用して測定する方法も使用できるが、この場合TEMで求めた値と相関をとっておき、その値に換算する。

蛍光X線の結果より算出した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（B）の相当膜厚を有機層の全体膜厚で除することにより、含有率を計算した。

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持ちシランカップリング剤である化合物（B）単独からなる有機層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はない化合物（A）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（B）とが架橋共重合した有機層の密度は同じとして計算した。

[0036] 本発明の透明蒸着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。

[0037] アクリロイル基またはメタクリロイル基を持つ化合物を少なくとも二種類以

上からなり、且少なくとも一種の化合物がシランカップリング剤である混合化合物（１３）を、液体容器（１４）に入れる。混合化合物（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。移送した混合化合物（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。

[0038] 加熱された有機ノズル（９）から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。無機層上には混合化合物の液体層が形成される。形成された液体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）に巻き取られる。

[0039] （実施例１）

プラスチックフィルムとしてポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡株式会社製

E 5 1 0 0 厚み $12\ \mu\text{m}$ ）を使った。坩堝の中に酸化アルミニウムと酸化シリコンとを別々に投入して電子銃にて個々に加熱し蒸着した。形成した無機層の厚みは $15\ \text{nm}$ 、酸化アルミニウム含有量 $38\ \text{重量}\%$ であった。

続けて無機層の上に P E G 2 0 0 # ジアクリレート（共栄社化学株式会社製 ライトエステル 4 E G） 9 部とシランカップリング剤 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製 K B M-5 0 3） 1 部とを混合した化合物をフラッシュ蒸着で蒸着し電子線により硬化した。有機層のシランカップリング剤の含有量は $10\ \text{重量}\%$ であった。このフィルムをラミネートして接着強度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0040]

[表1]

	有機層厚み	ラミネート接着強度
	nm	N/15mm
実施例1	69	1.4
実施例2	55	1.4
実施例3	52	2.0
実施例4	58	5.0
比較例1	30	0.2

[0041] (実施例2)

実施例1において、混合化合物中のシランカップリング剤を50重量%とした以外は、実施例1と同様に実施した。

[0042] (実施例3)

実施例1において、混合化合物中のシランカップリング剤を70重量%とした以外は、実施例1と同様に実施した。

[0043] (実施例4)

実施例1において、混合化合物中のシランカップリング剤を90重量%とした以外は、実施例1と同様に実施した。

[0044] (比較例1)

実施例1において、シランカップリング剤を混合しないで、PEG200#ジアクリレート化合物のみを使用した以外は、実施例1と同様に実施した。

[0045] (実施例5)

プラスチックフィルムとしてポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡株式会社製 E5100厚み 12 μ m）を使った。坩堝の中に酸化アルミニウムと酸化シリコンとを別々に投入して電子銃にて個々に加熱し蒸着し

た。形成した無機層の厚みは19 nm、酸化アルミニウム含有量37重量%であった。

無機層の上にPEG200#ジアクリレート 9部とシランカップリング剤 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1部とを混合した化合物をフラッシュ蒸着で蒸着し電子線により硬化して50 nmの膜厚の有機層を得た。有機層のシランカップリング剤の含有量は10重量%であった。このフィルムをラミネートして接着強度を測定した。

また、有機層上に印刷を行いラミネートした。上記ラミネートフィルムと印刷したラミネートフィルムの酸素透過量と水蒸気透過量を測定した。結果を表2に示す。

[0046] (実施例6)

実施例5において、有機層の膜厚を75 nmとした以外は、実施例5と同様とした。

[0047] (実施例7)

実施例5において、有機層の膜厚を100 nmとした以外は、実施例5と同様とした。

[0048] (実施例8)

実施例5において、有機層の膜厚を150 nmとした以外は、実施例5と同様とした。

[0049] (比較例2)

実施例5において、有機層の膜厚を30 nmとした以外は、実施例5と同様とした。

[0050] (比較例3)

実施例5において、有機層の膜厚を300 nmとした以外は、実施例5と同様とした。

[0051] 上記結果を表2に示す。

[0052]

[表2]

	有機層厚み	ラミネート接着強度	酸素透過度		水蒸気透過量	
	nm	N/15mm	ml/m ² ・day・Mpa		g/m ² day	
			印刷なし	白印刷	印刷なし	白印刷
実施例5	50	1.1	10.2	15.4	0.80	1.27
実施例6	75	1.0	8.4	11.8	0.78	1.16
実施例7	100	1.0	9.1	9.7	0.71	0.86
実施例8	150	0.8	8.9	9.7	0.84	1.01
比較例2	30	1.3	9.0	16.2	0.85	1.41
比較例3	300	0.5	8.9	9.1	0.85	0.83

産業上の利用可能性

[0053] 本発明により、耐印刷性に優れて、密着性に優れた透明バリアフィルムを提供できる。

符号の説明

- [0054] 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 : 混合化合物
 14 : 液体容器
 15 : 液体ポンプ
 16 : 有機蒸着源

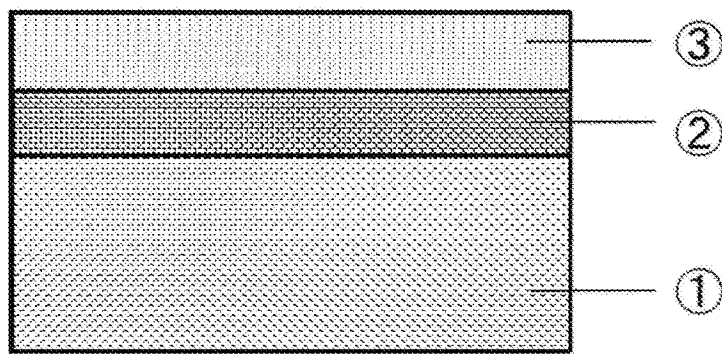
1 7 : 電熱線

1 8 : 加熱板

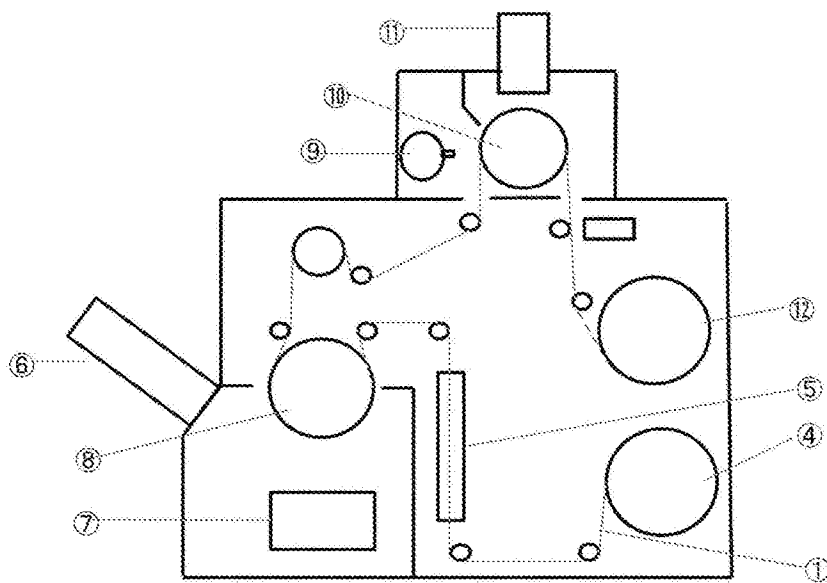
請求の範囲

- [請求項1] プラスチックフィルムの少なくとも片面に無機層と厚さ50nm以上、150nm以下の有機層とがこの順に積層された構造を有し、前記有機層は、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（A）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（B）とを架橋共重合して得られる構造からなり、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である化合物（B）の重量がアクリロイル基またはメタクリロイル基を持つ化合物（A）及び（B）の合計重量に対して、5重量%以上であることを特徴とする透明バリアフィルム。
- [請求項2] 前記有機層が、前記化合物（A）と前記化合物（B）をフラッシュ蒸着法によって無機層上に蒸着され、次いで電子線照射されることによって形成されたものであることを特徴とする、請求項1に記載の透明バリアフィルム。
- [請求項3] 前記無機層が酸化アルミニウム及び酸化ケイ素から主としてなる請求項1あるいは2のいずれかに記載の透明バリアフィルム。

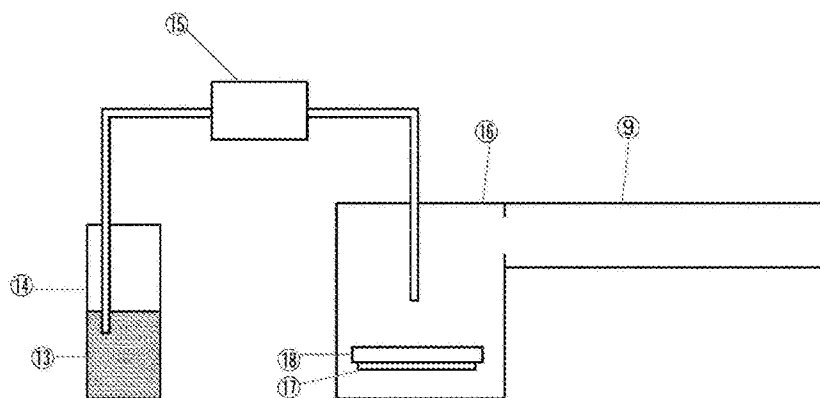
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/24(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, B65D65/40, C23C14/06, C23C14/24

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)

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 2014-172231 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2014 (22.09.2014), claims; paragraphs [0045] to [0051], [0053] to [0057], [0060], [0063], [0064], [0069], [0072] & US 2015/0345014 A1 paragraphs [0062] to [0072], [0075] to [0080], [0085] to [0088], [0091], [0094], [0104] to [0107], [0110] & WO 2014/136590 A1	1-2 2-3
X Y	JP 2012-176519 A (Fujifilm Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), claim 8; paragraphs [0024], [0037], [0038], [0043] & TW 201235213 A	1-2 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
06 April 2016 (06.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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/JP2016/054246

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/122103 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), claim 3; paragraph [0040] (Family: none)	3
A	JP 2012-171291 A (Gunze Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), claims; paragraphs [0029], [0041] to [0042] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/24(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. B32B1/00-43/00, B65D65/40, C23C14/06, C23C14/24

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）

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	JP 2014-172231 A（富士フイルム株式会社）2014.09.22, 【特許請求の範囲】、【0045】～【0051】、【0053】～【0057】、【0060】、【0063】、【0064】、【0069】、 【0072】	1-2
Y	& US 2015/0345014 A1, [0062]～[0072], [0075]～[0080], [0085]～[0088], [0091], [0094], [0104]～[0107], [0110] & WO 2014/136590 A1	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

06.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

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）

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

5814

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
X	JP 2012-176519 A (富士フイルム株式会社) 2012. 09. 13, 【請求項 8】、【0024】、【0037】、【0038】、	1-2
Y	【0043】 & TW 201235213 A	2-3
Y	WO 2013/122103 A1 (東洋紡株式会社) 2013. 08. 22, 請求項 3、[0040] (ファミリーなし)	3
A	JP 2012-171291 A (グンゼ株式会社) 2012. 09. 10, 【特許請求の範囲】、【0029】、【0041】～【0042】 (ファミリーなし)	1-3