

(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2007-290312

(P2007-290312A)

(43) 公開日 平成19年11月8日(2007.11.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34	3 E 0 8 6
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00	4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	A
		D

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-123299 (P2006-123299)
 (22) 出願日 平成18年4月27日 (2006. 4. 27)

(71) 出願人 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東1丁目5番1号
 (72) 発明者 高原 健
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

F ターム (参考) 3E086 AA23 AB02 AD01 BA04 BA15
 BA40 BB02 BB05 BB22 BB51
 BB85 CA01 CA28 CA31
 4F100 AA17B AA18B AA20B AA28B AH06C
 AK01C AK46A AK63 BA03 BA04
 BA07 BA10A BA10C BA10D EH46C
 EH66B EJ61A GB15 JB09C JB20C
 JD02C JL12D JN01B

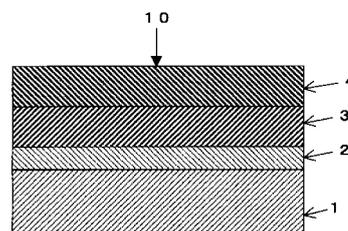
(54) 【発明の名称】 透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム及びそれを用いた透明ガスバリア性積層体

(57) 【要約】

【課題】ポリアミド系樹脂フィルムの用途として多く用いられる水分含有食品等の内容物へ適用しても破袋やデラミネーションの問題が発生しないようにする。

【解決手段】プラズマリアクティブイオンエッチング処理を施した面を有するポリアミド系樹脂フィルム基材、その処理面上に無機酸化物からなる透明蒸着薄膜層、さらにガスバリア性被膜層を順次積層していることを特徴とする透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムにおいて、ガスバリア性被膜層が、 $Si(OR1)_4$ および $R2Si(OR3)_3$ ($R1$ 、 $R3$ は CH_3 、 C_2H_5 、 $C_2H_4OCH_3$ 等の加水分解性基、 $R2$ は有機官能基)で表されるケイ素化合物あるいはその加水分解物と水溶性高分子とを混合した溶液を塗布乾燥してなる耐水性ガスバリア性被膜層であることを特徴とする透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマリアクティブイオンエッチング処理を施した面を有するポリアミド系樹脂フィルム基材、その処理面上に無機酸化物からなる透明蒸着薄膜層、さらにガスバリア性被膜層を順次積層していることを特徴とする透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムにおいて、ガスバリア性被膜層が、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ および $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ ($\text{R}1$ 、 $\text{R}3$ は C_2H_5 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 等の加水分解性基、 $\text{R}2$ は有機官能基)で表されるケイ素化合物あるいはその加水分解物と水溶性高分子とを混合した溶液を塗布乾燥してなる耐水性ガスバリア性被膜層であることを特徴とする透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【請求項 2】

前記 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ の有機官能基($\text{R}2$)が、非水性官能基を有することを特徴とする請求項 1 記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

10

【請求項 3】

前記 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ の有機官能基($\text{R}2$)が、イソシアネート基が重合したイソシアヌレートであることを特徴とする請求項 1 記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【請求項 4】

前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ を SiO_2 に、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ に、それぞれ換算した場合、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ の固形分が全固形分に対し 1 ~ 50 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

20

【請求項 5】

前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ を SiO_2 に、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ に、それぞれ換算した場合、固形分の配合比が重量比率で $\text{SiO}_2 / (\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 50 / 50 \sim 80 / 20$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【請求項 6】

前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理が、直接電圧が印加される陰極側(冷却ドラム側)に基材を設置したプレーナ型のプラズマ処理であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

30

【請求項 7】

前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理が、アルゴン、窒素、酸素、水素、亜酸化窒素、ヘリウムの中の 1 種類のガス、またはこれらの混合ガスを用いて行う、もしくは引き続きこれらのガスまたは混合ガスを連続して用いて行う処理であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【請求項 8】

前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理が、プラズマの自己バイアス値を 200 V 以上 2000 V 以下とする低温プラズマによる処理であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【請求項 9】

前記無機酸化物が、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化マグネシウム或いはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

40

【請求項 10】

前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理と無機酸化物の蒸着が、同一製膜機(インライン製膜機)中にて行われることを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム。

【請求項 11】

前記透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの耐水性ガスバリア性被覆層上に、接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1

50

項に記載の透明ガスバリア性積層体。

【請求項 1 2】

前記透明ガスバリア性積層体の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとヒートシール性樹脂層との界面に水を浸したときの湿潤ラミネート強度が $1.0 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 1 記載の透明ガスバリア性積層体。

【請求項 1 3】

前記透明ガスバリア性積層体を用いて四方シール袋を作製し、内容物に水を充填して $40 \sim 90 \% \text{ RH}$ にて 2 ヶ月保存を行った際、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとヒートシール性樹脂層との界面の常態ラミネート強度が $4.0 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 1 記載の透明ガスバリア性積層体。

10

【請求項 1 4】

前記透明ガスバリア性積層体を用いて四方シール袋を作製し、内容物に水を充填して、 $95 \sim 30$ 分条件での煮沸処理を行った際の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとヒートシール性樹脂層との界面の常態ラミネート強度が $3.0 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 1 記載の透明ガスバリア性積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品、医療医薬品、精密電子部品等の包装用フィルムにおいて重要な特性とされる透明性やガスバリア性に優れた透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた積層体に関するものである。より詳しくは、高いガスバリア性を有するのみならず、ポリアミド系フィルム基材とヒートシール性樹脂層との密着性、特に湿潤時の密着性を向上させた、ポリアミド系フィルム基材がよく用いられる水分含有食品や薬品等の包装用フィルムとして利用に適した包装材料に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

近年、食品や医薬品および精密電子部品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品用途ではたんぱく質や油脂等の酸化や変質を抑制し、味覚や鮮度を保持するために、また医薬品分野においては薬効成分の変質や飛散を抑制し、効能を維持させるために、さらに精密電子部品分野においては金属部分の腐食、絶縁不良等を防止するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要があり、これらを遮断するガスバリア性等を備えることが求められている。それら包装材料の中で、内容物保護の面から、耐衝撃性、耐突刺性、耐屈曲性、耐摩耗性に優れたポリアミド系フィルムが様々な用途で広く一般的に使用されており、上述のように内容物の品質低下を防止するために高バリア性が要求されている。

30

【0003】

このようなガスバリア性ポリアミド系フィルムには、ポリアミド系樹脂フィルムにアルミニウム箔等の金属箔をガスバリア層として積層したもの、ポリ塩化ビニリデン (PVC) やエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH)、メタキシレンジアミン - 6 ナイロン (MXD6 - ナイロン) などを塗布または共押し出しなどの方法によって積層したものが利用されている。

40

【0004】

ところが、アルミニウム箔等の金属箔を用いた包装材料はガスバリア性には優れるものの、包装材料を透視して内容物を確認することができない、使用後の廃棄の際は不燃物として処理しなければならない、内容物充填後の検査の際に金属探知器が使用できない、さらにはマイクロ波を透過しないため電子レンジ用途の包装材料としては不適であるという欠点を有し改善が望まれていた。また、PVC を積層したものは、安価で、適度のガスバリア性を有するが、焼却時に有毒ガスが発生するという問題があった。さらに、EVOH、MXD - 6 ナイロンを積層したガスバリア性積層フィルムのガスバリア性は環境依存性が高く、特に高温・高湿環境下では大きくガスバリアが劣化する問題点があった。

50

【0005】

そこで、これらの欠点を克服した包装材料として、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機酸化物を高分子フィルム上に、真空蒸着法やスパッタリング法等の形成手段により蒸着膜を形成したフィルムが開発されている（例えば、特許文献1又は2参照）。これらの蒸着フィルムは透明性及び酸素、水蒸気等のガス遮断性を有していることが知られ、金属箔等では得ることのできない透明性とガスバリア性を両立させる包装材料として近年使用されている。

【0006】

しかしながら、ポリアミド系樹脂フィルム上に、単に無機酸化物を蒸着したフィルムでは、ポリアミド系樹脂フィルムと無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層との間の密着性、特に湿潤時に高い密着力が得られず、このような透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムをヒートシール性樹脂層とラミネートし積層体を作製後、液体内容物を充填して保存すると、フィルム間の接着力が低下し、容易に剥離してしまい実用上問題であった。

10

【0007】

このような問題を解決するため、従来からプラズマ処理を利用して、蒸着機内でのインラインによるプラズマ処理によりプラスチック基材上の無機酸化物蒸着との密着性を改善するという試みがなされている（例えば特許文献3又は4参照）。

【0008】

しかしながら、ポリアミド系樹脂フィルムはその構造上の特性から、水との親和性が高いため、ポリアミド系樹脂フィルム表面に、直接上記プラズマ処理を行った後、無機酸化物からなる透明蒸着薄膜層を形成した後、接着剤層を介してヒートシール性樹脂層を設けガスバリア性積層体を作製しても、乾燥時に密着性が得られることはあっても、湿潤時あるいは水分含有内容物を充填して長期保存した場合、さらには煮沸処理を行った場合などには、上記プラズマ処理による処理面に水分が浸透して、密着力が大幅に劣化し、ついにはデラミネーションを生じるという問題点があった。

20

【0009】

また、従来の蒸着製膜インラインにてプラズマ処理を行おうとする場合には、プラズマ発生のための電圧を印加する電極が基材のあるドラム側でなく、反対側に設置されており、基材フィルムはアノード側に設置されることになるため、高い自己バイアスは得られず、結果として高い処理効果を発揮できていなかった。

30

【0010】

さらには、高い自己バイアスを得るために、直流放電方式を用いることも出来るが、この方法で高いバイアス電圧を得ようとする、プラズマがグロー放電からアーク放電へと変化するため、大面積かつ均一な処理を行うことは出来ないという欠点を有していた。

【0011】

このような問題を解決するため、本発明者は、ポリアミド系樹脂フィルム表面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチング（RIE）による前処理を施すことで、RIEにより発生したラジカルやイオンを利用してポリアミド系樹脂フィルムの表面に官能基を持たせるなどの化学的効果と表面をイオンエッチングして不純物等を飛散させたり、平滑化するといった物理的効果の2つの効果を同時に得、蒸着工程において無機酸化物の緻密な薄膜を形成させることにより、ポリアミド系樹脂フィルムと無機酸化物よりなる蒸着薄膜層との密着性の強化を提案している（特願2005-002128号）。

40

【0012】

このRIEによる処理を巻き取り式のインライン装置で行う方法としては、図3に示すように、ポリアミド系樹脂フィルム1の設置されている冷却ドラム53に電極51で電圧を印加してプレーナ型にする方法が例示できる。プレーナ型で処理を行えば、ポリアミド系樹脂フィルムを陰極（カソード）側に設置することが可能であり、高い自己バイアスを得て処理が行うことができる。

【0013】

しかしながら、RIEによる前処理は極めて効果的な前処理方法ではあるが、ポリアミ

50

ド系フィルムの主たる用途である液体内容物あるいは水分含有内容物の包装材料として使用した場合に、前記内容物を充填して高温多湿環境での長期保存や、さらには煮沸処理を行った場合、密着性が不安定になるという課題を有しており、改善が望まれていた。

【特許文献1】米国特許第3442686号明細書

【特許文献2】特公昭53-12953号公報

【特許文献3】特開平6-65712号公報

【特許文献4】特開2001-138430号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、ポリアミド系樹脂フィルムと無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層との密着力を強化し、特に湿潤時の密着力を向上させることで、接着剤層を介してヒートシール性樹脂層を積層した包装用フィルムとして使用する場合に、ポリアミド系樹脂フィルムの用途として多く用いられる水分含有食品等の内容物へ適用しても破袋やデラミネーションの問題が発生しない透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム及びそれを用いた透明ガスバリア性積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明において上記課題を達成するために、まず請求項1の発明では、プラズマリアクティブイオンエッチング処理を施した面を有するポリアミド系樹脂フィルム基材、その処理面上に無機酸化物からなる透明蒸着薄膜層、さらにガスバリア性被膜層を順次積層していることを特徴とする透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムにおいて、ガスバリア性被膜層が、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ および $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ ($\text{R}1$ 、 $\text{R}3$ は CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 等の加水分解性基、 $\text{R}2$ は有機官能基)で表されるケイ素化合物あるいはその加水分解物と水溶性高分子とを混合した溶液を塗布乾燥してなる耐水性ガスバリア性被膜層であることを特徴とする透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0016】

また請求項2の発明では、前記 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ の有機官能基($\text{R}2$)が、非水性官能基を有することを特徴とする請求項1記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0017】

また請求項3の発明では、前記 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ の有機官能基($\text{R}2$)が、イソシアネート基が重合したイソシアヌレートであることを特徴とする請求項1記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0018】

また請求項4の発明では、前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ を SiO_2 に、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ に、それぞれ換算した場合、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ の固形分が全固形分に対し1~50重量%であることを特徴とする請求項1~3の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0019】

また請求項5の発明では、前記 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ を SiO_2 に、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ に、それぞれ換算した場合、固形分の配合比が重量比率で $\text{SiO}_2 / (\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 50 / 50 \sim 80 / 20$ の範囲内であることを特徴とする請求項1~3の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0020】

また請求項6の発明では、前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理が、直接電圧が印加される陰極側(冷却ドラム側)に基材を設置したプレーナ型のプラズマ処理であることを特徴とする請求項1~5の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

10

20

30

40

50

【0021】

また請求項7の発明では、前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理が、アルゴン、窒素、酸素、水素、亜酸化窒素、ヘリウムの内の1種類のガス、またはこれらの混合ガスを用いて行う、もしくは引き続きこれらのガスまたは混合ガスを連続して用いて行う処理であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0022】

また請求項8の発明では、前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理が、プラズマの自己バイアス値を200V以上2000V以下とする低温プラズマによる処理であることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

10

【0023】

また請求項9の発明では、前記無機酸化物が、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化マグネシウム或いはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1～8の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0024】

また請求項10の発明では、前記プラズマリアクティブイオンエッチング処理と無機酸化物の蒸着が、同一製膜機(インライン製膜機)中にて行われることを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとしたものである。

【0025】

また請求項11の発明では、前記透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの耐水性ガスバリア性被覆層上に、接着剤層を介して、ヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする請求項1～10の何れか1項に記載の透明ガスバリア性積層体としたものである。

20

【0026】

また請求項12の発明では、前記透明ガスバリア性積層体の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとヒートシール性樹脂層との界面に水を浸したときの湿潤ラミネート強度が1.0N/15mm以上であることを特徴とする請求項11記載の透明ガスバリア性積層体としたものである。

【0027】

また請求項13の発明では、前記透明ガスバリア性積層体を用いて四方シール袋を作製し、内容物に水を充填して40～90%RHにて2ヶ月保存を行った際、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとヒートシール性樹脂層との界面の常態ラミネート強度が4.0N/15mm以上であることを特徴とする請求項11記載の透明ガスバリア性積層体としたものである。

30

【0028】

また請求項14の発明では、前記透明ガスバリア性積層体を用いて四方シール袋を作製し、内容物に水を充填して、95～30分条件での煮沸処理を行った際の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムとヒートシール性樹脂層との界面の常態ラミネート強度が3.0N/15mm以上であることを特徴とする請求項11記載の透明ガスバリア性積層体としたものである。

40

【発明の効果】

【0029】

本発明の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体は、上記構成であることから、透明性やガスバリア性に優れるとともに、前記ガスバリア性被膜層を特定の材質による耐水性ガスバリア性被膜層としているため、前記透明ガスバリア性積層体を液体物や水分含有内容物の包装材料として使用した場合に、耐水性ガスバリア被覆層が内容物側からの水分の浸透をブロックするため、長期保存や煮沸処理を行ったとしても、破袋やデラミネーションの問題が発生しない包装材料を提供することができる。

【0030】

50

またさらに、本発明の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体は、上記述べた液体、水分含有内容物に限らず、他の食品、医療医薬品、精密電子部品等の包装材料として、幅広い適用範囲の包装製品を提供する事が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0032】

まず、本発明の一実施例としての透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの実施形態について、図面を参照して説明する。図1は、本発明の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの一実施例を示す断面図である。図2は、本発明の透明ガスバリア性積層体の一実施例を示す断面図である。図1に示すように、本発明の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム10は、ポリアミド系樹脂フィルム1上に、プラズマを利用したRIEによる処理、すなわちプラズマリアクティブイオンエッチング処理を施した部分(RIE前処理層とも云う)2をなし、さらに無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3、耐水性ガスバリア性被覆層4を順次積層された構成である。また図2に示すように、本発明の透明ガスバリア性積層体50は、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム10の耐水性ガスバリア性被覆層4上に、接着剤層5を介してヒートシール性樹脂層6が積層された構成のものである。

10

【0033】

本発明に使用されるポリアミド系樹脂フィルム1は、蒸着薄膜層の透明性を生かすために可能であれば透明なフィルムであることが好ましい。ポリアミド系樹脂フィルムの素材は、無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3を保持しうるものであれば特に限定はされず、ホモポリアミド、コポリアミドあるいはこれらの混合物などが使用できる。

20

【0034】

ホモポリアミドの例としては、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリ-アミノヘプタン酸(ナイロン7)、ポリ-アミノノナン酸(ナイロン9)、ポリ-ウンデカン酸(ナイロン11)、ポリラウリンラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン2,6)、ポリテトラメチレンジアジパミド(ナイロン4,6)、ポリヘキサメチレンジアジパミド(ナイロン6,6)、ポリヘキサミエチレンセバカミド(ナイロン6,10)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン6,12)、ポリオクタメチレンジアジパミド(ナイロン8,6)、ポリデカメチレンジアジパミド(ナイロン10,6)、ポリデカメチレンセバカミド(ナイロン10,10)、ポリデカメチレンドデカミド(ナイロン12,12)、メタキシレンジアミン-6ナイロン(MXD6)等を挙げることができる。

30

【0035】

また、コポリアミドの例としては、カプロラクタム/ラウリンラクタム共重合体、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、ラウリンラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体等を挙げることができる。透明ガスバリア性積層体の使用環境、被包装物の種類、加工性および経済性などを考慮して適宜選択すればよい。

40

【0036】

さらに、これらポリアミド系樹脂フィルム1には、柔軟性を付与し、耐屈曲ピンホール性の向上を目的として、芳香族スルホンアミド類、p-ヒドロキシ安息香酸、エステル類の可塑剤を配合したり、低弾性率のエラストマー成分やラクタム類等を配合することも可能である。前記エラストマー成分としては、アイオノマー樹脂、変性ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、ポリエーテルエステルアミド系エラストマー、変性アクリルゴム、ポリエステル系エラストマー、エチレン-アクリレート共重合体変性エチレンプロピレンゴム等が挙げられる

50

【0037】

ポリアミド系樹脂フィルム1の厚みは、蒸着加工適性や包装材料としての機械的特性を考慮して、10～100 μ mのものが用いられる。

【0038】

本発明では、前記ポリアミド系樹脂フィルム1と無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3との密着性を向上するため、ポリアミド系樹脂フィルム1の表面に、プラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による処理を施す。このRIEによる処理を行うことで、前述したように、発生したラジカルやイオンを利用してポリアミド系樹脂フィルム1表面をイオンエッチングして不純物等を飛散させたり、表面を平滑化するといった物理的な2つ効果を同時に得ることができる。そして、このプラズマリアクティブイオンエッチング処理された部分2に対して蒸着を行うことで、無機酸化物よりなる蒸着薄膜層3を緻密な薄膜として形成させることができるとともに、ポリアミド系樹脂フィルム1と無機酸化物よりなる蒸着薄膜層3との密着性の強化にもつながり、さらにはガスバリア性向上や蒸着薄膜層のクラック発生防止にもつながるものである。

【0039】

このRIEによる処理を巻き取り式のインライン装置で行う方法としては、図3に示すように、ポリアミド系樹脂フィルム1の設置されている冷却ドラム53に電極51で電圧を印加してプレーナ型にする方法が例示できる。

【0040】

プレーナ型で処理を行えば、ポリアミド系樹脂フィルム1は陰極(カソード)側に設置することができ、高い自己バイアスを得てRIEによる処理が行える。もし、一般的なインライン処理で行うように、図4で示すように、ガイドロールまたは冷却ドラム53の対面側に印加電極51を設置した場合には、ポリアミド系樹脂フィルム1は陽極(アノード)側に設置されることになる。この時、ポリアミド系樹脂フィルム1は高い自己バイアスが得られず、ラジカルが基材表面に作用して化学反応するだけの、いわゆるプラズマエッチングしか行われないため、ポリアミド系樹脂フィルム1と無機酸化物よりなる蒸着薄膜層3との密着性は低いままになる。

【0041】

このRIEによる処理を行うためのガス種としては、アルゴン、酸素、窒素、水素、亜酸化窒素、ヘリウムを使用することが出来る。これらのガスは単独で用いても、2種類以上のガスを混合して使用してもよい。また、複数基の処理器を用いて、連続して処理を行ってもよい。

【0042】

RIEによる処理の処理条件は、加工速度、エネルギーレベルなどで示すことが可能であり、ポリアミド系樹脂フィルムの種類、用途、放電装置特性などに応じ、適宜設定する。ただし、RIEによる処理は、プラズマの自己バイアス値を200V以上2000V以下とする低温プラズマによる処理にすることが好ましく、200Vより若干低い値でもある程度の密着性を発現させることが可能であるが、処理をしていないものに比べて優位性が低い。また、2000Vを越える高い値であると、強い処理がかかりすぎてポリアミド系樹脂フィルム1上のRIEによる処理した部分2が劣化し、密着性が下がる原因になる。プラズマに用いる気体及びその混合比などに関してはポンプ性能や取り付け位置などによって、気体導入分と実効分とでは流量が異なるので、用途、フィルムの種類、装置特性に応じて適宜設定するべきである。

【0043】

このように、本発明ではポリアミド系樹脂フィルム1と無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3との密着性を向上するために、ポリアミド系樹脂フィルム1の表面に施す、プラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による処理は、次工程の蒸着工程の前処理として、パッチ式蒸着機内でインラインで行うことが可能であることから、従来より行なわれていたポリアミド系樹脂フィルム1と無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3

10

20

30

40

50

を密着させるためのアンカー（プライマー）コート処理に比べて、工程の合理化を行なうことができ、生産性の向上にも寄与する。

【0044】

本発明における無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化マグネシウム、或いはこれらの混合物からなり、透明性を有しかつ酸素、水蒸気等のガスバリア性を有する層であればよく、上述した無機酸化物に限定されず、上記条件に適合する材料であれば用いることが可能である。この無機酸化物からなる蒸着薄膜層3をポリアミド系樹脂フィルム1上に形成する方法としては種々在るが、通常の真空蒸着法により形成することができる。また、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法やイオンプレーティング法、プラズマ気相成長法（CVD）などを用いることも可能である。生産性の観点から、現時点では真空蒸着法が最も優れている。真空蒸着法の加熱手段としては電子線加熱方式や抵抗加熱方式、誘導加熱方式のいずれかの方式を用いることが好ましいが、蒸着材料の選択性の幅広さを考慮すると電子線加熱方式を用いることがより好ましい。無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を用いて蒸着することも可能である。また、無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3の透明性を上げるために蒸着時に、酸素等の各種ガスなど吹き込む反応蒸着を用いてもよい。

10

【0045】

無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3の厚さは、使用される無機化合物の種類・構成により最適条件が異なるが、一般的には1～500nmの範囲内が望ましく、その値は適宜選択される。ただし、膜厚が1nm未満であると均一な膜が形成できず、ガスバリア層としての機能を十分に果たすことができない。一方、膜厚が500nmを越える場合は、蒸着薄膜にフレキシビリティを保持させることができず、膜形成後に折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により亀裂が発生しやすく、また経済的な面でも好ましくない。

20

【0046】

本発明に用いられる耐水性ガスバリア性被覆層4は、前記無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3を保護する効果、無機酸化物よりなる透明蒸着薄膜層3との相乗効果により高いガスバリア性を発現させる効果、さらにはその高い耐水性により水分をブロックすることで、液体内容物や水分含有内容物の包装材料として使用した場合に、長期保存や煮沸処理を行ったとしても破袋やデラミネーションの問題が発生させない効果を付与させるために設けられる層である。

30

【0047】

本発明に用いられる耐水性ガスバリア性被膜層4は、 $Si(OR_1)_4$ および $R_2Si(OR_3)_3$ （ R_1 、 R_3 は CH_3 、 C_2H_5 、 $C_2H_4OCH_3$ 等の加水分解性基、 R_2 は有機官能基）で表されるケイ素化合物あるいはその加水分解物と、水酸基を有する水溶性高分子を混合したガスバリア性被覆溶液を塗布し加熱乾燥して形成したものである。

【0048】

ガスバリア性被覆溶液の一部を構成する金属アルコキシドは、加水分解後縮合し、セラミック膜を形成するが、金属酸化物は硬く、さらに縮合時の体積縮小による歪みによりクラックが入りやすいため、フィルム上に薄く透明で均一な縮合被膜を形成することは非常に困難である。そのため、溶液に高分子を添加することで構造に柔軟性を付与しクラックの発生を防止して膜を形成させることができる。しかし、高分子の添加は目視では均一でも、微視的にはケイ素または金属酸化物と高分子部分とに分離していることが多く、ガスバリア包材ではバリアの孔になりやすく、高いガスバリア性が得られない。そこで、溶液に水酸基を持つ高分子を添加する事で、高分子の水酸基と金属アルコキシドの加水分解物の水酸基との強い水素結合を利用して、金属酸化物が縮合に際し高分子との間にうまく分散してセラミックに近い高いガスバリア性を発現することができるようになる。また、この耐水性ガスバリア性被膜層4を無機酸化物よりなる蒸着薄膜層3の上に積層することで、各々が単層によって得られる性能よりも、非常に高いガスバリア性、耐水性を示すようになる。

40

50

【0049】

一般に、金属アルコキシドあるいはその加水分解物と、水酸基を有する水溶性高分子の混合により作成した溶液からなるガスバリア性被膜層は、水素結合からなるため、水の浸入により膨潤して、最後には溶解が起こってしまう。蒸着層との積層構造による相乗効果があっても、高温多湿の下での液体内容物や水分含有内容物の包装した際の長期保存や煮沸処理などの過酷な条件下では、耐水性に劣るために密着性やガスバリア性が劣化しやすい。

【0050】

これに対し、本発明の耐水性ガスバリア性被覆層4は、上述の構成のガスバリア性被覆液より成っているために、たとえ水が浸入したとしても膨潤を防ぐことができる。特にR2Si(OR3)₃の有機官能基(R2)が、ビニル、エポキシ、メタクリロキシ、ウレイド、イソシアネート等の非水溶性官能基を有することが望ましい。非水溶性官能基は疎水性であるため、耐水性はさらに向上するためである。

10

【0051】

さらに、R2Si(OR3)₃の有機官能基(R2)が、イソシアネート基が重合したイソシアヌレートであるものがさらに望ましい。これはR2Si(OR3)₃のR2にイソシアネート基をもつ3-イソシアネートアルキルアルコキシシランが、重合してヌレート体になったものであり、1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートである。1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートは、イソシアヌレート部には化学的反応性はなくなるが、ヌレート部の極性により反応と同様の性能を示すことが知られている。一般的にはイソシアネートアルキルアルコキシシランと同様に接着剤などに添加され、接着性向上剤として知られている。よって、1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートを、Si(OR1)₄と、水酸基を有する水溶性高分子に添加することにより、水素結合に基づき形成したガスバリア性被覆層が膨潤することを防ぎ、耐水性を向上せしめることができる。

20

【0052】

また、3-イソシアネートアルキルアルコキシシランは反応性が高く、液安定性が低いのにに対し、1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートは、ヌレート部は水溶性ではないが、その極性により水系液中に分散しやすく、液粘度を安定に保つことができ、その耐水性能は3-イソシアネートアルキルアルコキシシランと同等の耐水性を示す。さらに、ヌレート部は耐水性があるのみでなく、その極性によりSi(OR1)₄とガスバリア性被覆溶液を構成する水酸基を有する水溶性高分子をバリアの孔になりにくくする。

30

【0053】

この1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートは、3-イソシアネートアルキルアルコキシシランの熱縮合により製造されるものであり、原料の3-イソシアネートアルキルアルコキシシランが未反応分として含有される場合もあるが、特に実用上に問題はない。

【0054】

さらに好ましくは、1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルプロピル)イソシアヌレートであり、さらにまた好ましくは1,3,5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートである。前記物質の構成要素であるメトキシ基は、加水分解速度が速く、また、プロピル基を含むものは比較的安価に入手し得ることから、経済的であり、実用上非常に有利となる。

40

【0055】

一方で、R2Si(OR3)₃の有機官能基(R2)が、ビニル、メタクリロキシである場合は製造過程で紫外線または電子線等の電離放射線の照射が必要となり設備付加および工程増加によるコスト高を招く傾向にある。また、ウレイド基は特有の臭気があり、エポキシ基をもつものの一部は変異原性を有する場合がある。イソシアネート基はポットラ

50

イフが短く、ハンドリング性の点で他の材料に比べて見劣りする。以上のような見地から、本発明ではイソシアネート基が重合したイソシアヌレートがより好ましいとものであると考えられる。

【0056】

さらにまた、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ は SiO_2 に、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ に換算したときの $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ の固形分は、全固形分に対し1~50重量%であることが望ましい。1重量%以下であると耐水性の効果は低くなり、50重量%以上であると有機官能基がガスバリア性の孔となり、ガスバリア性の低下を引き起こすためである。高温多湿の下での液体内容物や水分含有内容物の包装した際の長期保存や煮沸処理などの過酷な条件下に適應するのに必要な耐水性と、高バリア性を考慮すると、より好ましくは5~30%である。

10

【0057】

加えて、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ は SiO_2 に、 $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を $\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3$ に換算した場合、固形分の配合比が重量比率で $\text{SiO}_2 / (\text{R}2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 50 / 50 \sim 80 / 20$ の範囲内であれば、長期保存性や煮沸処理の際に必要な耐水性とバリア性はもちろんのこと、被膜の柔軟性によるフレキシブル性が十分付与されるため、包装材料として好適に用いられるので好ましい。

【0058】

耐水性ガスバリア性被膜層4を構成する $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ ではR1は、 CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 等で表せるものであれば何れも使用することができる。なかでも、テトラ

20

【0059】

耐水性ガスバリア性被膜層4を構成する水酸基を有する水溶性高分子とは、ポリビニルアルコール、でんぷん、セルロース類が好ましい。特に、ポリビニルアルコール(以下PVA)を用いた場合にガスバリア性が最も優れる。これは、PVAがモノマー単位中に最も多く水酸基を含む高分子であるためで、加水分解後の金属アルコキシドの水酸基と非常に強固な水素結合をもつためである。ここで言うPVAとは、一般にポリ酢酸ビニルをケン化して得られるもので、酢酸基が数十%残存している、いわゆる部分ケン化PVAから、酢酸基が数%しか残存していない完全ケン化PVAまでを含むものである。PVAの分子量は重合度が300~数千まで多種あるがどの分子量のものを用いてもよい。ただし、一般的にケン化度が高く、重合度が高い高分子量のPVAは耐水性が高いので好ましく用いられる。

30

【0060】

耐水性ガスバリア性被覆層4の成分として、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ にテトラエトキシシラン、水酸基を有する水溶性高分子にPVAを用いた場合、金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドの加水分解物を金属酸化物(例えば SiO_2)に換算したときの金属酸化物と水溶性高分子との重量比率は、特に $\text{SiO}_2 / \text{PVA}$ が100/10~100/100であることがより好ましい。PVAが100/10より少ないと耐水性ガスバリア性被膜層4が硬くなりヒビ割れやすく、フレキシビリティに欠けバリアが劣化しやすくなる。また、PVAが100/100以上であれば耐水性の阻害要因となりやすくなる。

40

【0061】

耐水性ガスバリア性被覆層4を形成するのに用いる耐水性ガスバリア性被覆溶液の各成分の混合方法としては、加水分解した $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ と水酸基を有する水溶性高分子および $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ をどの順番で混合してもよいが、特に、 $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ と $\text{R}2\text{Si}(\text{OR}3)_3$ を別々に加水分解した後に、水溶性高分子に添加する方法が、 SiO_2 の微分散および $\text{Si}(\text{OR}1)_4$ の加水分解の効率を考慮すると望ましい。

【0062】

耐水性ガスバリア性被覆層4を形成するのに用いる耐水性ガスバリア性被覆溶液へ、各種インキや接着剤との密着性、濡れ性、収縮によるクラック発生防止を考慮して、イソシアネート化合物、コロイダルシリカやスメクタイトなどの粘土鉱物、安定化剤、着色剤、

50

粘度調整剤などの公知の添加剤などを、耐水性やガスバリア性を阻害しない範囲で添加してもよい。

【0063】

耐水性ガスバリア性被覆層4の厚みは特に限定はしないが、厚みが50 μ m以上を越えるとクラックが生じやすくなる可能性があるため、0.01~50 μ mとすることが望ましい。

【0064】

耐水性ガスバリア性被膜層4の形成方法としては、通常のコーティング方法を用いることができる。例えばディッピング法、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、コンマコート、ダイコート、スクリーン印刷法、スプレーコート、グラビアオフセット法等を用いることができる。

10

【0065】

耐水性ガスバリア性被膜層4の乾燥法は、熱風乾燥、熱ロール乾燥、高周波照射、赤外線照射、UV照射など、耐水性ガスバリア性被膜層4に熱をかけて水分を飛ばす方法であればいずれでもよく、またこれらの2つ以上を組み合わせ用いても構わない。

【0066】

上述した構成よりなる透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム10の耐水性ガスバリア性被覆層4の上に、接着剤層5を介してヒートシール性樹脂層6を積層することにより、本発明の透明ガスバリア性積層体50を得ることができる。

【0067】

本発明で用いられる接着剤層5は、汎用的なラミネート用接着剤が使用できる。たとえば、ポリ(エステル)ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリ(メタ)アクリル系、ポリエチエレンイミン系、エチレン-(メタ)アクリル酸系、ポリ酢酸ビニル系、(変性)ポリオレフィン系、ポリブタジエン系、ワックス系、カゼイン系等を主成分とする(無)溶剤型、水性型、熱溶融型の接着剤を使用することができる。上記接着剤層5の積層方法としては、たとえば、ダイレクトグラビアコート法、リバースグラビアコート法、キスコート法、ダイコート法、ロールコート法、ディップコート法、ナイフコート法、スプレーコート法、フォンテンコート法、その他の方法で塗布することができ、そのコーティング厚みは0.1~8g/m²(乾燥状態)程度が好ましい。

20

【0068】

本発明で用いられるヒートシール性樹脂層6は、袋状包装体などを形成する際のシール層として設けられるものであり、熱によって熔融し、相互に融着可能なものであれば特に限定されるものではない。例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、その他のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびその鹸化物、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ニトロセルロース、エチレン-(メタ)アタクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体及びそれらの金属架橋物、ポリ乳酸系樹脂等の生分解性樹脂、その他の公知の樹脂を任意に使用することができる。その厚さは、目的に応じて決定すればよく、一般的には10~200 μ mの範囲である。

30

40

【0069】

前記ヒートシール性樹脂層6を透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム10に積層する方法としては、たとえば、ドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法、押出ラミネート法等、その他公知のラミネート方法が利用できる。また、本発明の透明ガスバリア性積層体50では、用途・要求に応じて、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム10のガスバリア性被膜層4の上に、印刷インキ層や他の基材フィルム等を積層させた後に、ヒートシール性樹脂層6を積層して、所望の包装材料に供することも可能である。

【0070】

以下に、本発明の各実施例を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

【実施例 1】

【0071】

ポリアミド系樹脂フィルムとして、厚さ $15 \mu\text{m}$ のナイロン 6 を用いた二軸延伸フィルムの片面に、図 3 に示すような冷却ドラム側から電圧を印加する方式のプレーナ型のプラズマを利用した R I E による前処理を施した。この時、電極には周波数 13.56 MHz の高周波電源を用い、処理ガスにはアルゴン / 酸素混合ガスを用いた。このときのプラズマの自己バイアス値は 600 V であった。続いて、インラインにて、この R I E 前処理層の上に、電子線加熱方式による真空蒸着装置によって、厚み 15 nm の酸化アルミニウムからなる透明蒸着薄膜層を積層した。さらに、上記透明蒸着薄膜層の上に、グラビアコート法によって、下記に示す組成からなる耐水性ガスバリア性被覆溶液を塗布、加熱乾燥して、厚み $0.5 \mu\text{m}$ の耐水性ガスバリア性被覆層を積層し、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムを得た。

10

【0072】

さらに、前記透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの耐水性ガスバリア性被覆層の上にドライラミネーション法によって、ポリウレタン系ラミネート用接着剤（三井化学ポリウレタン社製 A 6 1 6 / A 6 5）を使用して、塗布量（ドライ） 3.5 g/m^2 を介して、厚み $60 \mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東セロ社製、T U X - F C S）よりなるヒートシール性樹脂フィルムを積層したのち、 40 の温度にて 5 日間養生を行ない、本発明の実施例 1 の透明ガスバリア性積層体を得た。

【0073】

耐水性ガスバリア性被覆溶液の調整

まずは、耐水性ガスバリア性被覆溶液を構成する（A）～（D）溶液をそれぞれ調製した。

20

【0074】

（A）テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ；以下、T E O S と略記） 17.9 g とメタノール 10 g に 0.1 N 塩酸 72.1 g を加えて 30 分間攪拌して加水分解させた固形分 5%（重量比 SiO_2 換算）の加水分解溶液。

【0075】

（B）ポリビニルアルコール（以下、P V A と略記）の 5%（重量比）、水 / メタノール = $95 / 5$ （重量比）溶液。

30

【0076】

（C）1, 3, 5 - トリス（3 - トリアルコキシシリルアルキル）イソシアヌレートの水 / イソプロピルアルコール（以下、I P A と略記） = $1 / 1$ 溶液で固形分 5%（重量比 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ 換算）に調整した加水分解溶液。

【0077】

（D） - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの I P A 溶液に 1 N 塩酸を徐々に加えて 30 分間攪拌し加水分解させた後、水 / I P A = $1 / 1$ 溶液で加水分解を行い、固形分 5%（重量比 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ 換算）に調整した加水分解溶液。

【0078】

上記（A）～（D）溶液を、A 液 / B 液 / C 液 = $70 / 20 / 10$ （固形分重量比率）となるように混合し、 $\text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 70 / 30$ となるような耐水性ガスバリア被覆溶液を得た。

40

【実施例 2】

【0079】

実施例 1 において、耐水性ガスバリア被覆溶液の配合比率を、A 液 / B 液 / D 液 = $70 / 20 / 10$ （固形分重量比率）とし、 $\text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 70 / 30$ となるように混合した以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

【実施例 3】

【0080】

50

実施例 1 において、耐水性ガスバリア被覆溶液の配合比率を、A 液 / B 液 / C 液 = 3 0 / 1 0 / 7 0 (固形分重量比率) とし、 $\text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 3 0 / 7 0$ となるように混合した以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

【実施例 4】

【0081】

実施例 1 において、耐水性ガスバリア被覆溶液の配合比率を、A 液 / B 液 / D 液 = 9 0 / 5 / 5 (固形分重量比率) とし、 $\text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 9 0 / 1 0$ となるように混合した以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

10

【実施例 5】

【0082】

実施例 1 において、透明蒸着薄膜層を抵抗加熱による真空蒸着方法により厚さ 4 0 0 n m の酸化珪素を用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

【実施例 6】

【0083】

実施例 1 において、耐水性ガスバリア被覆溶液の配合比率を、A 液 / B 液 / C 液 = 6 0 / 1 0 / 3 0 (固形分重量比率) とし、 $\text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{水溶性高分子}) = 6 0 / 4 0$ となるように混合した以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

20

【実施例 7】

【0084】

実施例 1 において、透明蒸着薄膜層を抵抗加熱による真空蒸着方法により厚さ 1 5 0 n m の酸化マグネシウムを用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

【実施例 8】

【0085】

実施例 1 において、透明蒸着薄膜層を抵抗加熱による真空蒸着方法により厚さ 2 0 0 n m の酸化錫を用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

30

【実施例 9】

【0086】

実施例 1 において、R I E による前処理に用いる処理ガスに、窒素ガスを用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。このときのプラズマの自己バイアス値は 8 0 0 V であった。

【実施例 10】

【0087】

実施例 1 において、R I E による前処理に用いる処理ガスに、アルゴン / 亜酸化窒素混合ガスを用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。このときのプラズマの自己バイアス値は 6 5 0 V であった。

40

【実施例 11】

【0088】

実施例 1 において、R I E による前処理に用いる処理ガスに、アルゴン / ヘリウム混合ガスを用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。このときのプラズマの自己バイアス値は 6 8 0 V であった。

【実施例 12】

【0089】

50

実施例 1 において、R I E による前処理に用いる処理ガスに、アルゴン / 水素混合ガスを用いた以外は、同様の操作にて透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。このときのプラズマの自己バイアス値は 4 0 0 V であった。

【実施例 1 3】

【0 0 9 0】

本発明の透明ガスバリア性積層体の性能を比較するために、実施例 1 において、耐水性ガスバリア被覆溶液の配合比率を、A 液 / B 液 = 7 0 / 3 0 (固形分重量比率) とした以外は、同様の操作にて比較例としての透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

10

【実施例 1 4】

【0 0 9 1】

さらにまた、本発明の透明ガスバリア性積層体の性能を比較するために、実施例 1 において、ポリアミド系樹脂フィルムへ R I E による処理を行う代わりに、処理方法を、図 4 に示したような一般的なインラインプラズマ処理器 (冷却ドラム、ガイドロールの対面側に処理器がある) を使用して、プラズマエッチングによる処理を行い、処理ガスに酸素ガスを用いた以外は、同様の操作にて比較例としての透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を作成した。

【実施例 1 5】

【0 0 9 2】

さらにまた、本発明の透明ガスバリア性積層体の性能を比較するために、実施例 1 において、R I E による前処理を行わない以外は、同様の操作にて比較例としての透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体を得た。

20

【0 0 9 3】

実施例 1 ~ 1 5 で得られた透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの酸素透過度、および透明ガスバリア性積層体の湿潤ラミネート強度、4 0 ~ 9 0 % R H 環境に 2 ヶ月保存後の常態ラミネート強度と落袋試験、および 9 5 ~ 3 0 分条件での煮沸処理後の常態ラミネート強度の測定を行い、総合的な評価を行った。その評価結果を表 1 に示す。

【0 0 9 4】

【表 1】

	R2Si(OH) ₃ 換算固形分 (重量%)	配合比 SiO ₂ / (R2Si(OH) ₃ +水溶性高 分子)	酸素 透過度 (cm ³ /m ² ・ day・Mpa)	湿潤ミネ ト 強度 (N/15mm)	保存試験後 の常態ミ ネ ト 強度 (N/15mm)	落袋試験 (破袋数/ 10袋)	煮沸処理後 の常態ミ ネ ト 強度 (N/15mm)	合 評 価
実施例 1	10	70/30	4.5	2.3	7.2	0/10	6.5	○
実施例 2	10	70/30	4.3	2.5	6.8	0/10	6.9	○
実施例 3	60	30/70	9.8	2.1	4.8	0/10	4.2	○
実施例 4	5	90/10	15	2.0	4.2	0/10	4.0	○
実施例 5	10	70/30	4.1	2.8	9.2	0/10	7.1	○
実施例 6	30	60/40	5.8	2.9	7.5	0/10	6.8	○
実施例 7	10	70/30	2.3	2.8	7.5	0/10	6.3	○
実施例 8	10	70/30	3.0	2.2	7.5	0/10	6.1	○
実施例 9	10	70/30	4.0	2.1	7.3	0/10	6.6	○
実施例 10	10	70/30	4.3	2.3	7.1	0/10	5.9	○
実施例 11	10	70/30	4.1	2.5	6.9	0/10	5.6	○
実施例 12	10	70/30	3.8	2.5	4.9	0/10	3.9	○
実施例 13	0	70/0	6.5	0.5	3.1	4/10	1.4	×
実施例 14	10	70/30	7.6	0.4	0.7	7/10	デラミ	×
実施例 15	10	70/30	6.5	0.3	0.2	9/10	デラミ	×

実施例 1 ~ 15 で得られた透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムを、J I S K - 7 1 2 6 B 法に準拠して、Modern Control 社製の Oxtran 2 / 2 1 を用いて、30 ~ 70 % R H 環境の条件で測定を行った。

【0095】

< 湿潤ラミネート強度の測定 >

実施例 1 ~ 15 で得られた透明ガスバリア性積層体の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムと直鎖状低密度ポリエチレン間の湿潤時の密着強度を、J I S Z - 1 7 0 7 に準拠し測定を行った。測定条件は、試験幅 15 mm、剥離速度 300 mm / min、剥離角度 T 型とし、測定の際には剥離界面を水で湿潤させながら行った。

【0096】

< 促進保存試験 >

実施例 1 ~ 15 で得られた透明ガスバリア性積層体を用いて、100 x 150 mm 四方シール袋を作製し、内容物に水 200 g を充填して、40 ~ 90 % R H にて 2 ヶ月保存を行った後、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムと直鎖状低密度ポリエチレンとの間の常態ラミネート強度および落袋試験を行った。常態ラミネート強度の試験方法は、上記同様に、J I S Z - 1 7 0 7 に準拠し測定を行った。落袋試験は、保存後の四方シール袋 10 ヶを用いて、5 日に 1 日保存した後、高さ 1.5 m より 50 回落下させ、破袋した袋の数を評価した。

【0097】

< 煮沸処理 >

実施例 1 ~ 15 で得られた透明ガスバリア性積層体を用いて、100 x 150 mm 四方シール袋を作製し、内容物に水 200 g を充填し、95 ~ 30 分の条件にて煮沸処理を行った直後の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムと直鎖状低密度ポリエチレンとの間の常態ラミネート強度の測定を行なった。常態ラミネート強度の試験方法は、上記同様の操作方法により、J I S Z - 1 7 0 7 に準拠して、煮沸処理後 1 時間以内に行った。

【0098】

表 1 から分かるように、実施例 1 ~ 12 における本発明の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体は、酸素透過度に優れるだけでなく、湿潤ラミネート強度も高く、また内容物に水を用いた促進保存試験前後の常態ラミネート強度を見ても大幅な変化もなく、さらには煮沸処理前後の常態ラミネート強度においても優れた強度物性を保持していることから、ポリアミド系樹脂フィルムの主な使用用途である液体内容物や水分含有内容物に本発明の透明ガスバリア性積層体を適用した場合でも、破袋やデラミネーションの問題が発生する可能性は低いといえる。また、促進保存試験後の落袋試験における破袋数の結果からも、本発明の透明ガスバリア性積層体を包装材料として使用した場合に要求される実用性能を十分満足しうる結果が得られていることがわかる。

【0099】

これに対し、実施例 13 ~ 15 の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムおよびそれを用いた透明ガスバリア性積層体については、透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムのガスバリア性は良好であるのだが、実施例 13 についてはガスバリア性被覆層の耐水性が劣るために、内容物に水を用いた促進保存試験後の常態ラミネート強度および、煮沸処理後の常態ラミネート強度において大幅な物性低下が認められ、実用性の点で問題のある結果であった。

【0100】

またさらに、実施例 14 ~ 15 については、ガスバリア性被覆層に耐水性はあるものの、ポリアミド系樹脂フィルムへの前処理が不十分であったために、透明蒸着薄膜層との間の密着力が不足しており、何れも湿潤ラミネート強度が低く、その影響により落袋試験による破袋数が多く、液体内容物あるいは水分含有内容物に適用した場合に満足しうる実用性能が得られていなかった。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

【 図 1 】 本発明の透明ガスバリア性ポリアミド系フィルムの一実施例を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明の透明ガスバリア性積層体の一実施例を示す断面図である。

【 図 3 】 本発明に用いるプレーナ型 R I E 処理器の概略模式図である。

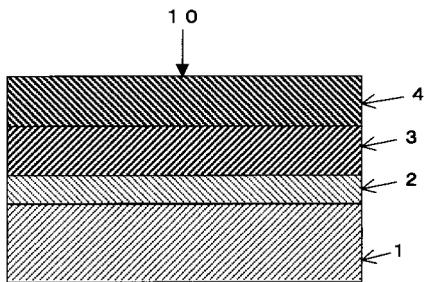
【 図 4 】 一般的なインラインプラズマ処理器の概略模式図である。

【 符号の説明 】

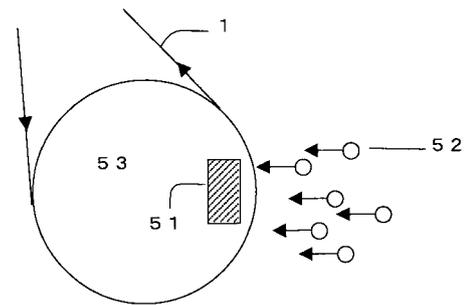
【 0 1 0 2 】

- 1 ... ポリアミド系樹脂フィルム
- 2 ... R I E による処理した部分 (R I E 前処理層)
- 3 ... 無機酸化物よりなる蒸着薄膜層
- 4 ... 耐水性ガスバリア性被膜層
- 5 ... 接着剤層
- 6 ... ヒートシール性樹脂層
- 1 0 ... 透明ガスバリア性ポリアミド系フィルム
- 5 0 ... 透明ガスバリア性積層体
- 5 1 ... 電極
- 5 2 ... プラズマ
- 5 3 ... ガイドロールまたは冷却ドラム

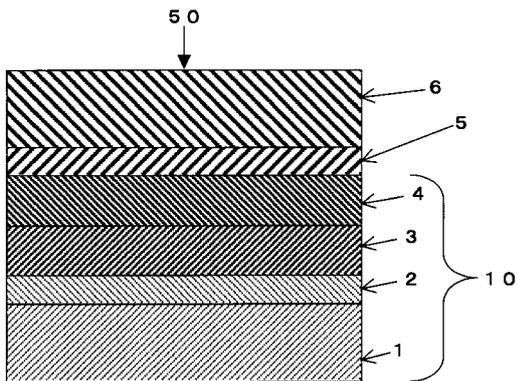
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】

