

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/093041

発行日 平成24年8月16日 (2012.8.16)

(43) 国際公開日 平成22年8月19日 (2010.8.19)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| B 3 2 B 9/00 (2006.01) | B 3 2 B 9/00 | A 4 F 1 0 0 |
| C 2 3 C 14/10 (2006.01) | C 2 3 C 14/10 | 4 K 0 2 9 |
| C 2 3 C 14/24 (2006.01) | C 2 3 C 14/24 | N 4 K 0 3 0 |
| C 2 3 C 16/40 (2006.01) | C 2 3 C 16/40 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

| | |
|---|---|
| 出願番号 特願2010-550569 (P2010-550569) | (71) 出願人 000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP2010/052219 | |
| (22) 国際出願日 平成22年2月15日 (2010.2.15) | |
| (31) 優先権主張番号 特願2009-32513 (P2009-32513) | (74) 代理人 100078732 弁理士 大谷 保 |
| (32) 優先日 平成21年2月16日 (2009.2.16) | (74) 代理人 100081765 弁理士 東平 正道 |
| (33) 優先権主張国 日本国 (JP) | (72) 発明者 吉田 重信 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社 筑波工場内 |
| | (72) 発明者 大川原 千春 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社 筑波工場内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルムの製造方法

(57) 【要約】

生産性が良好であり、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れたガスバリア性を維持しつつ、構成層間の優れた密着強度を有する積層フィルムを製造する方法、及び該製造方法により得られるガスバリア性積層フィルムを提供する。

(1) 基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程、(2) 工程(1)で形成した無機薄膜上に、プラズマCVD法により薄膜を形成する工程、及び(3) 工程(2)で形成した薄膜上に、真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程、を有するガスバリア性積層フィルムの製造方法であって、上記工程(1)及び(3)の各々を、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ Pa}$ の圧力下で、工程(2)を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ の圧力下で連続して行うガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程、(2) 工程(1)で形成した無機薄膜上に、プラズマCVD法により薄膜を形成する工程、及び(3) 工程(2)で形成した薄膜上に、真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程、を有するガスバリア性積層フィルムの製造方法であって、上記工程(1)及び(3)の各々を、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ Pa}$ の圧力下で、工程(2)を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ の圧力下で連続して行うガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 2】

工程(1)及び(3)の各々における圧力が、工程(2)における圧力より低い、請求項1記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

10

【請求項 3】

工程(1)及び(3)の各々における圧力に対する工程(2)における圧力の比率(工程(2)における圧力/工程(1)及び(3)の各々における圧力)が、 $10 \sim 1 \times 10^7$ である、請求項1又は2に記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 4】

工程(2)及び工程(3)を1~3回繰り返し行う、請求項1~3のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 5】

工程(1)~(3)を、同一真空槽内で行う、請求項1~4のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

20

【請求項 6】

工程(2)で得られるプラズマCVD法による薄膜が、無機物、無機酸化物及び無機窒化物から選ばれる少なくとも一種からなる、請求項1~5のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記真空蒸着法により形成された無機薄膜の各々が $1.2 \times x_1 \sim 1.9$ の SiO_{x_1} からなり、前記プラズマCVD法により形成された薄膜が $1.5 \times x_2 \sim 2.5$ の SiO_{x_2} からなり、かつ、 $0.3 \times x_2 - x_1 \sim 1.3$ である、請求項1~6のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

30

【請求項 8】

工程(2)で得られるプラズマCVD法による薄膜が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、シリコン系樹脂、イソシアネート系樹脂及びポリパラキシリレン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種からなる、請求項1~7のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 9】

基材フィルム上に、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、シリコン系樹脂及びイソシアネート系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなるアンカーコート層を形成する工程を有する、請求項1~8のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

40

【請求項 10】

最上層として保護層を設ける工程を有する、請求項1~9のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 11】

保護層が、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール及びエチレン-不飽和カルボン酸共重合体から選ばれる少なくとも一種の樹脂からなる、請求項10記載のガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 12】

基材フィルム、(A) 該基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により形成された無機薄膜、及び(B) 上記無機薄膜(A)上に、プラズマCVD法により、次いで真

50

空蒸着法により順次形成された薄膜からなる構成単位層の少なくとも1層、をこの順に有するガスバリア性積層フィルム。

【請求項13】

前記(A)層及び(B)層が、同一真空槽内で減圧下、連続的に得られたものである、請求項12記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項14】

前記真空蒸着法により形成された無機薄膜の各々が 1.2×10^{-1} から 1.9×10^{-1} の SiO_{x_1} からなり、前記プラズマCVD法により形成された薄膜が 1.5×10^{-2} から 2.5×10^{-2} の SiO_{x_2} からなり、かつ、 $0.3 \times 10^{-2} < x_2 - x_1 < 1.3$ である、請求項12又は13に記載のガスバリア性積層フィルム。

10

【請求項15】

請求項1~11のいずれかに記載の製造方法により得られるガスバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガスバリア性に優れた積層フィルム、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、プラスチックフィルムを基材とし、その表面に無機薄膜を形成したガスバリア性プラスチックフィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装に広く利用されている。また、このガスバリア性プラスチックフィルムについては、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートとしての新しい用途も注目されている。

20

このような無機薄膜を形成してなるガスバリア性プラスチックフィルムに関しては、種々の目的の下、いくつかの改良が検討されており、例えば、透明性やガスバリア性の点から、プラスチックフィルムに、金属酸化層/樹脂/金属酸化層を順次積層してなる全光線透過率が85%以上であるガスバリア性フィルム(特許文献1参照)が、また、金属酸化層の破損を防止、抑制するため、透明性プラスチックフィルムに、金属酸化層、有機物層を、順次交互に積層したバリアフィルム(特許文献2参照)が開示されている。

30

また、特許文献3には、基材の少なくとも片面に、窒化珪素及び/または酸化窒化珪素により形成したガスバリア膜を有し、基材/樹脂層/バリア層/樹脂層/バリア層等の構成を有するバリアフィルムが開示されている。

更に特許文献4には炭素含有率の高い金属酸化層を含有する膜が応力緩和層として作用することにより、膜全体がひび割れを起こしたり層間が剥離するのを防止できることが示され、特許文献5には基材フィルム/無機薄膜/アンカーコート層/無機薄膜からなるガスバリア性積層フィルムが開示されている。

【0003】

特許文献6には、基材上に蒸着工程の2回以上の繰り返しにより、ケイ素酸化物の蒸着膜が2層以上積層された積層蒸着膜層によるバリア性の改善が開示され、特許文献7には、基材フィルム上に、無機酸化層と、酸化窒化炭化珪素層もしくは酸化炭化珪素層とをこの順に有するガスバリア性積層体により耐湿熱性やガスバリア性を改善したことが開示されている。

40

さらに、特許文献8には、基材上に、物理蒸着法により形成された金属又は金属化合物からなるガスバリア性薄膜を有し、基材とガスバリア性薄膜の間に蒸着合成法により形成されたポリイミド膜が挟持されたガスバリア性積層体が開示され、また、特許文献9には、高分子樹脂からなる基材に真空蒸着法により無機化合物膜を設け、有機化合物を化学蒸着法により、無機化合物膜の厚さ方向に分布せしめて有機・無機複合膜とするガスバリア材を製造することが開示されている。

50

しかしながら、これらのフィルムにおいては、各々の目的とする性状はある程度改善されるものの、例えば、ガスバリア性や積層フィルムの構成層間の密着強度や生産性については未だ不十分であり、その改善が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-71968号公報

【特許文献2】特開2003-231202号公報

【特許文献3】特開2004-114645号公報

【特許文献4】特開2003-257619号公報

【特許文献5】国際公開2007-34773号パンフレット

【特許文献6】特開平4-89236号公報

【特許文献7】特開2006-297730号公報

【特許文献8】特開平10-6433号公報

【特許文献9】特開平11-302422号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、生産性が良好であり、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れたガスバリア性を維持しつつ、構成層間の優れた密着強度を有する積層フィルムを製造する方法、及び該製造方法により得られるガスバリア性積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、

(1) (1) 基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程、(2) 工程(1)で形成した無機薄膜上に、プラズマCVD法により薄膜を形成する工程、及び(3) 工程(2)で形成した薄膜上に、真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程、を有するガスバリア性積層フィルムの製造方法であって、上記工程(1)及び(3)の各々を、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ Pa}$ の圧力下で、工程(2)を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ の圧力下で、好ましくは上記工程(1)及び(3)の各々を、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の圧力下で、工程(2)を $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ Pa}$ の圧力下で連続して行うガスバリア性積層フィルムの製造方法、及び

(2) 基材フィルム、(A) 該基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により形成された無機薄膜、及び(B) 上記無機薄膜(A)上に、プラズマCVD法により、次いで真空蒸着法により順次形成された薄膜からなる構成単位層の少なくとも1層、をこの順に有するガスバリア性積層フィルム、に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、生産性が良好であり、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れたガスバリア性を維持しつつ、積層フィルムの構成層間の優れた密着強度を有する積層フィルムの製造方法、及び該製造方法により得られるガスバリア性積層フィルムを提供する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明のガスバリア性積層フィルムを製造するための真空製膜装置の概略説明図である。

【符号の説明】

【0009】

1・・・真空成膜装置

10

20

30

40

50

- 10・・・成膜室
- 101・・・高分子フィルム基材
- 102・・・巻出し軸
- 103・・・巻き取り軸
- 104・・・テンションロール
- 105・・・温調入り成膜ドラム
- 106・・・温調入り成膜ドラム
- 107・・・蒸着加熱源
- 108・・・プラズマCVD用電極

【発明を実施するための形態】

10

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

<ガスバリア性積層フィルムの製造方法>

本発明のガスバリア性積層フィルムの製造方法は上述の通りである。

[工程(1)]

工程(1)は、基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程である。

【0011】

基材フィルム

本発明のガスバリア性積層フィルムの基材フィルムとしては熱可塑性高分子フィルムが好ましく、その原料としては、通常の包装材料に使用しうる樹脂であれば特に制限なく用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物(EVOH)、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などが挙げられる。これらの中では、フィルム強度、コストなどの点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解性樹脂が好ましい。

20

30

また、上記基材フィルムは、公知の添加剤、例えば、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、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を含むことができる。

【0012】

上記基材フィルムとしての熱可塑性高分子フィルムは、上記の原料を用いて成形してなるものであるが、基材として用いる際は、未延伸であってもよいし延伸したものであってもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかる基材フィルムは、従来公知の方法により製造することができ、例えば、原料樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイやTダイにより押し出して、急冷することにより実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、フィルムの流れ(縦軸)方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な(横軸)方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。

40

【0013】

基材フィルムの厚さは、本発明のガスバリア性積層フィルムの基材としての機械強度、可撓性、透明性等の点から、その用途に応じ、通常5~500 μm 、好ましくは10~200 μm の範囲で選択され、厚さが大きいシート状のものも含む。また、フィルムの幅や長さについては特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

【0014】

真空蒸着法による無機薄膜の形成

50

基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により形成する無機薄膜を構成する無機物質としては、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、炭化水素等、あるいはこれらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられるが、ガスバリア性の点から、好ましくは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、炭化水素（例えば、ダイヤモンドライクカーボンなどの炭化水素を主体とした物質）である。特に、酸化ケイ素、酸化アルミニウムは、高いガスバリア性が安定に維持できる点で好ましい。上記無機物質は、1種単独で用いてもよいが、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0015】

上記無機薄膜の形成には、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で真空蒸着法が用いられる。

無機薄膜の厚さは、一般に0.1～500nmであるが、ガスバリア性、フィルムの生産性の点から、好ましくは0.5～100nm、さらに好ましくは1～50nmである。

上記無機薄膜の形成は、緻密な薄膜を形成するため減圧下で、好ましくはフィルムを搬送しながら行う。無機薄膜を形成する際の圧力は真空排気能力とバリア性の観点から $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ Pa}$ であり、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の範囲である。上記範囲内であれば、十分なガスバリア性が得られ、また、無機薄膜に亀裂や剥離を発生させることなく、透明性にも優れている。

【0016】

[工程(2)]

工程(2)は、工程(1)で形成した無機薄膜上に、プラズマCVD法により薄膜を形成する工程である。工程(2)により、工程(1)で得られた無機薄膜に生じた欠陥等の目止めが行われ、ガスバリア性や層間の密着性が向上するものと考えられる。

プラズマCVD法により形成された薄膜としては、有機化合物をプラズマ重合し樹脂化して得られた薄膜や、有機化合物をプラズマ分解して得られる金属、金属酸化物、金属窒化物等の無機物、無機酸化物、無機窒化物等から選ばれる少なくとも一種からなる薄膜を挙げることができる。

プラズマ重合の原料成分となる有機化合物としては、公知の有機化合物を用いることができるが、成膜速度の点から、分子内に少なくとも1つ以上の不飽和結合または環状構造を有する有機化合物が好ましく用いることができ、更に(メタ)アクリル化合物、エポキシ化合物、オキサタン化合物等のモノマーまたはオリゴマー等が好ましく用いることができるが、特に好ましいのは、アクリル化合物、メタアクリル化合物、エポキシ化合物等を含む(メタ)アクリル化合物を主成分とするものである。

【0017】

プラズマCVDによる薄膜を形成する樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、セルロース系樹脂、シリコン系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、ビニル系変性樹脂、イソシアネート基含有樹脂、カルボジイミド系樹脂、アルコキシル基含有樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン系樹脂、変性シリコン系樹脂、アルキルチタネート系樹脂、ポリパラキシリレン系樹脂等を単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明においては、ガスバリア性の点から、上記樹脂のうち、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、セルロース系樹脂、シリコン系樹脂、イソシアネート基含有樹脂、ポリパラキシリレン系樹脂及びこれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を用いることが好ましい。中でもアクリル系樹脂が好ましい。

【0018】

ポリエステル系樹脂としては、飽和又は不飽和ポリエステルのいずれも使用し得る。

飽和ポリエステルのジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸およ

10

20

30

40

50

びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、p-キリレンジオールなどの芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリ(オキシアルキレン)グリコール等が挙げられる。上記の飽和ポリエステルは線状構造であるが、3価以上のエステル形成成分を使用して分岐状ポリエステルとすることも出来る。

【0019】

一方、上記の不飽和ポリエステルとしては、例えば、次の(1)及び(2)で示されるものが挙げられる。

(1) 特公昭45-2201号公報、同46-2050号公報、同44-7134号公報、特開昭48-78233号公報、同50-58123号公報等各公報で知られている、共重合性不飽和基を含有する原料成分と他の原料成分とを反応させて得られる樹脂骨格中に共重合性不飽和基を有する不飽和ポリエステル。

(2) 特公昭49-47916号公報、同50-6223号公報等各公報で知られている、共重合性不飽和基を持たない飽和ポリエステルを得た後、その飽和ポリエステル中に存在する水酸基またはカルボキシル基などの官能基と反応性を有する官能基とビニル基を有するビニル系モノマーを飽和ポリエステルに付加して得られる不飽和ポリエステル。

上記のビニル系モノマーとしては、例えば、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基とビニル基を有する化合物、ビニルメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラノール基とビニル基を有する化合物、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水基とビニル基を有する化合物、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物などのイソシアネート基とビニル基を有する化合物などが挙げられる。

【0020】

ウレタン系樹脂は、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物とを常法に従って反応させることにより製造される樹脂である。

上記(2)のポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン・プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリテトラメチレンセバケート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。

上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などが挙げられる。

【0021】

アクリル系樹脂を形成する有用な(メタ)アクリル化合物としては特に限定はないが、具体的に以下のような化合物があげられる。すなわち、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサソランアルコールの-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキサソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル類；例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサジオ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、ト

10

20

30

40

50

リプロピレン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のジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジアクリレート、2 - (2 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジメチルエチル) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1 , 3 - ジオキサジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの - カプロラクトン付加物、1 , 6 - ヘキサジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル類；例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、トリメチロールエタ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、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの - カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸等が挙げられ、また、活性線硬化樹脂としても挙げられる化合物も含まれる。

10

20

30

40

50

【0022】

エポキシ系樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビフェニル型、ノボラック型、フェノールノボラック型、グリシジルエステル型などのエポキシ樹脂と、変性脂肪族アミン、変性脂環族アミン、変性芳香族アミン、ケティミン、多官能フェノール、イミダゾール、メルカプタン、酸無水物、ジシアンジアミド等の硬化剤を反応させて得られたものが挙げられる。

具体的には、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1 , 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、及レゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、及び/又はビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、1 , 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂がガスバリア性の点で好ましい。

【0023】

エポキシ樹脂硬化剤としては、下記の(A)と(B)の反応性生物、又は(A)、(B)、及び(C)の反応性生物が挙げられる。

(A)メタキシリレンジアミン又はパラキシリレンジアミン

(B)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C)炭素数1~8の一価カルボン酸及び/又はその誘導體

具体的には、メタキシリレンジアミン又はパラキシリレンジアミン、及びこれらを原料とするエポキシ樹脂又はモノグリシジル化合物との変性反応物、炭素数2~4のアルキレンオキシドとの変性反応物、エピクロロヒドリンとの付加反応物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応性生物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1~8の一価のカルボン酸及び/又はその誘導體との反応性生物などが挙げ

られる。

【0024】

セルロース系樹脂としては、セルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、アルカリセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートなどの各種セルロース誘導体樹脂が挙げられる。

【0025】

イソシアネート基含有樹脂としては、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート等の各種ジイソシアネート、及びそれらの各種変性物、及びそれらを多官能化したダイマー体、アダクト体、アロファネート体、トリマー体、カルボジイミドアダクト体、ビウレット体、またそれらの重合体、及び多価アルコールを付加した重合体が挙げられる。

また、上記の各種イソシアネートとアミン類を反応及び重合させたポリウレタ系樹脂も有用である。

【0026】

ポリパラキシリレン系樹脂としては、パラキシリレン、そのベンゼン環水素の塩素置換物、メチル基水素のフッ素置換物等の各重合体が挙げられる。

また、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の、メタキシリレン骨格、パラキシリレン骨格、1,3-ビス(メチル)シクロヘキサン骨格のジアミン化合物は、単独で用いても良好なガスバリア性が得られる。

【0027】

プラズマCVD法による有機薄膜形成の際に使用される原料ガスとしては、前記プラズマ重合の原料成分である有機化合物、アセチレン、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素化合物、メタン、エタン、プロパン等の飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素化合物等を挙げることができる。前記原料ガスは、前記各化合物を単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。また、原料ガスをアルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等の希ガスで希釈して使用してもよい。

【0028】

上記プラズマCVD層には、層間の密着性向上の観点から、シランカップリング剤を添加することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、 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、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤等、およびそれらの混合物が挙げられる。層間の密着性の観点から、好ましいシランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および γ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1種単独で用いてもよいが、2種以上組み合わせて用いてもよい。

シランカップリング剤は、密着性の点から、プラズマCVD薄膜を形成する樹脂に対して、好ましくは0.1~80質量%、更に好ましくは1~50質量%の割合で含有する。

【0029】

また、上記プラズマCVD薄膜には、硬化剤を含有することが好ましく、硬化剤としては、ポリイソシアネートを使用することが好ましい。具体的には、たとえばヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシ

アネートや、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。特に2官能以上のポリイソシアネートがバリア性向上の点から好ましい。

【0030】

上記プラズマCVD薄膜には、公知の各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの多価アルコール、水性エポキシ樹脂、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノアセテート等のエステル類、酸化防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、染料、抗菌剤、滑剤、無機充填剤、ブロッキング防止剤、接着剤等を挙げることができる。

10

【0031】

また、プラズマCVDにより形成された薄膜のうち、金属、金属酸化物、金属窒化物等の無機物、無機酸化物、無機窒化物等から選ばれる少なくとも一種を含む薄膜としては、ガスバリア性、密着性の点から、珪素、チタン、DLC等又はこれら2種以上の合金等の金属が好ましく挙げられ、また、無機酸化物又は無機窒化物としては、ガスバリア性、密着性の点から、上記金属の酸化物、窒化物及びこれらの混合物が好ましく挙げられる。本発明においては、プラズマCVD薄膜として、上記観点から、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化酸化ケイ素、酸化チタン、及びダイヤモンドライクカーボン(Diamond Like Carbon、以下「DLC」という)から選ばれる少なくとも一種からなるものが更に好ましい。これらとしては、有機化合物をプラズマ分解して得られるものが好ましい。また、プラズマCVD法で形成される薄膜には、その原料及び化学反応から、特徴的に炭素が含有され、その含有量は、XPS(X線光電子分光法)による測定で通常10原子%以上である。

20

【0032】

特に、酸化ケイ素膜等のプラズマCVD薄膜形成のための原料としては、ケイ素化合物等の化合物であれば、常温常圧下で気体、液体、固体いずれの状態であっても使用できる。気体の場合にはそのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、バブリング、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。又、溶媒によって希釈して使用してもよく、溶媒は、メタノール、エタノール、n-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒を使用することができる。

30

【0033】

上記ケイ素化合物としては、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルアミノ)ジメチルシラン、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス(ジメチルアミノ)シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)アセチレン、1,4-ピ

40

50

ストリメチルシリル - 1, 3 - ブタジイン、ジ - t - ブチルシラン、1, 3 - ジシラプタン、ビス(トリメチルシリル)メタン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、1 - (トリメチルシリル) - 1 - プロピン、トリス(トリメチルシリル)メタン、トリス(トリメチルシリル)シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、Mシリケート51等が挙げられる。

【0034】

また、チタン化合物としては、チタン無機化合物またはチタン有機化合物である。チタン無機化合物としては酸化チタン、塩化チタンなどがある。チタン有機化合物としては、チタンテトラブトキシド、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2 - エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタネートなどのチタンアルコキシド類やチタンラクテート、チタンアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート、ポリチタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、チタントリエタノールアミネートなどのチタンキレート類等が挙げられる。

プラズマCVDによる薄膜の形成は上記樹脂層と、前記無機物、無機酸化物、無機窒化物等から選ばれる少なくとも一種からなる薄膜とを交互に成膜したり、同時に成膜することにより行うこともできる。

上記プラズマCVD薄膜の厚さは、その上限値が5000nmであることが好ましく、500nmであることがより好ましく、100nmであることが更に好ましい。また、その下限値は、0.1nmであり、0.5nmであることが好ましい。厚さが上記範囲内であれば、密着性、ガスバリア性などが良好であり好ましい。上記観点から、プラズマCVD薄膜の厚さは、0.1~5000nmであることが好ましく、0.1~500nmであることがより好ましく、0.1~100nmであることが更に好ましい。プラズマCVD薄膜を形成する際の圧力は、緻密な薄膜を形成するため減圧下で行うことが好ましい。薄膜を形成する時の圧力は成膜速度とバリア性の観点から $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2$ Paであり、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10$ Paの範囲である。このプラズマCVD薄膜には、耐水性、耐久性を高めるために、電子線照射による架橋処理を行うこともできる。

【0035】

上記プラズマCVD薄膜を形成する方法としては、前記原料化合物を蒸発させ、原料ガスとして真空装置に導入し、直流(DC)プラズマ、低周波プラズマ、高周波(RF)プラズマ、パルス波プラズマ、3極構造プラズマ、マイクロ波プラズマ、ダウンストリームプラズマ、カラムナープラズマ、プラズマアシステッドエピタキシー等の低温プラズマ発生装置でプラズマ化することにより行うことができる。プラズマの安定性の点から高周波(RF)プラズマ装置がより好ましい。

【0036】

[工程(3)]

工程(3)は、工程(2)で形成した薄膜上に、真空蒸着法により無機薄膜を形成する工程である。

工程(3)における真空蒸着法、及びこれにより形成される無機薄膜としては、工程(1)において述べたものと同様のものが挙げられる。

【0037】

本発明においては、バリア性向上の点で、工程(1)で真空蒸着法によるケイ素酸化物を形成した後に、工程(2)でプラズマCVD法により高酸化ケイ素酸化物を形成することが好ましい。すなわち、工程(1)、又は工程(1)と工程(3)において真空蒸着法により形成された無機薄膜が、 $1.2 \times x_1 \sim 1.9$ の SiO_{x_1} からなり、工程(2)においてプラズマCVD法により形成された薄膜が $1.5 \times x_2 \sim 2.5$ の SiO_{x_2} からなり、かつ、 $0.3 \times x_2 - x_1 \sim 1.3$ となる範囲で薄膜を形成することが好ましい。プラズマC

V D法により形成された薄膜が真空蒸着法で形成された無機薄膜より高酸化であることにより、蒸着法で得られた薄膜の目止めが有効に行われるものと思われる。なお、上記酸化ケイ素の酸化度の測定は、X P S (X線光電子分光法) を用いて行うことが好ましく、具体的には、後述の方法で行うことができる。

【 0 0 3 8 】

[製膜方法]

本発明においては、ガスバリア性、生産性の点から、上記工程 (1) ~ (3) を特定圧力で減圧下、連続して行う。また、同様の観点から、本発明においては、上記工程の全てを、同一真空槽内で、好ましくはフィルムを搬送させながら、行うことが好ましい。すなわち、本発明においては、各工程終了後に、真空槽内の圧力を大気圧近傍にまで戻して、再度真空にして後工程を行うものではなく、真空状態のまま連続的に成膜を行うことが好ましい。

10

【 0 0 3 9 】

図 1 は、本発明の製造方法を実施するための真空成膜装置の一例を示す概略説明図である。

図 1 によれば、ガスバリア性積層フィルムを作成する真空成膜装置 1 は、パウダークラッチ等のトルク制御手段により一定のバックテンションをかけたウエブ状の基材フィルム 1 0 1 の巻出しを可能にする巻出し軸 1 0 2、トルクモータ等の一定の張力にて巻き取り可能な巻き取り手段をもつ巻き取り軸 1 0 3、及び、適宜にフィードバックを行うための張力検出器を具備したテンションロール 1 0 4、及び成膜室 1 0 を有しており、成膜室 1 0 には、成膜時のフィルム表面の温度をコントロールし、フィルム表面に膜を形成するための温調入り成膜ドラム 1 0 5、1 0 6、蒸着加熱源 1 0 7、及びプロセスガスまたは原料ガスを導入するシャワーヘッドをもつプラズマ C V D 用の電極 1 0 8 が配置されている。図 1 に示す装置は巻き取り式の真空成膜装置の一例であるが、本発明では、その他バッチ式の成膜装置でも使用可能である。

20

【 0 0 4 0 】

上記真空成膜装置においては、基材フィルム 1 0 1 を、巻出し軸 1 0 2 から巻き出し、成膜室 1 0 に導入した後、温調入り成膜ドラム 1 0 5 上で、蒸着加熱源 1 0 6 からフィルム基材 1 0 1 上に蒸着膜を蒸着し、次いで、温調入り成膜ドラム 1 0 6 に搬送した後、プラズマ C V D 用の電極 1 0 8 を用いて、基材フィルム 1 0 1 上の蒸着膜上に C V D 薄膜を形成した後、巻き取り軸 1 0 3 に巻き取る。図 1 に示される真空成膜装置においては、工程 (2) の後に、更に工程 (3) を行い、及びその後に工程 (2) 及び工程 (3) を繰り返し行う際は、一度巻出し軸 1 0 2 に巻き戻したのちに繰り返し同様の成膜を行うこともでき、もしくは巻き出し軸 1 0 2 に巻き戻しをする際にプラズマ C V D 用の電極 1 0 8 を用いてフィルム上にさらに C V D 薄膜を形成し、次いで蒸着加熱源 1 0 6 を用いてフィルム上に蒸着膜の蒸着を行うことができる。以上の操作は、適宜にテンションロール 1 0 4 により一定張力下、フィルムを搬送しつつ行われ、また、各成膜は減圧下で行われる。すなわち、本発明においては、成膜は特定圧力で減圧下、連続して行うことができ、各成膜操作の間で、大気圧に戻して行う必要はない。

30

【 0 0 4 1 】

本発明においては、工程 (1) ~ 工程 (3) を同一真空槽内で行うことにより、極めて良好なガスバリア性を発現することができる。原理は明確ではないが、真空蒸着による無機薄膜形成と同一真空槽内でプラズマ C V D 薄膜を形成することにより、蒸着法による薄膜に発生した微小な欠陥を均一に目止めし、更に工程 (3) による第 2 蒸着層のガスバリア性をもさらに向上させることができるものと考えられる。

40

【 0 0 4 2 】

本発明においては、工程 (1) を行った後に、工程 (2) 及び工程 (3) を行うが、上記工程 (2) 及び工程 (3) は、1 回以上繰り返して行うことができる。本発明においては、品質安定性の点から、工程 (2) と工程 (3) を 1 ~ 3 回繰り返すことが好ましく、また、1 回又は 2 回繰り返すことがより好ましい。

50

なお、上記各工程を繰り返す場合も、同一装置内にて、減圧下、連続して行うことが好ましい。

すなわち、本発明においては、工程(1)により、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得ることができる。また、工程(2)及び工程(3)を行うことにより、無機薄膜の多層膜における各層の密着性を向上させることができる。更に、工程(2)及び工程(3)を1回以上、好ましくは1~3回繰り返すことによりガスバリア性を向上することができる。

【0043】

本発明においては、真空蒸着法による無機薄膜の緻密化から得られるガスバリア性能に必要な真空度と、プラズマ化学蒸着法に必要な有機化合物の導入及びプラズマ分解に必然とされる圧力の点から、工程(1)及び(3)の各々における圧力は、工程(2)における圧力より低い値であることが好ましい。両者の比率及び差に、特に上限はないが、大き過ぎると装置真空制御の点で困難が生じる。

上記観点から、工程(1)及び(3)の各々における圧力に対する工程(2)における圧力の比率(工程(2)における圧力/工程(1)及び(3)の各々における圧力)は、好ましくは、 $10 \sim 1 \times 10^7$ であり、より好ましくは $1 \times 10^2 \sim 10^6$ 、更に好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ である。

同様の観点から、工程(1)及び(3)の各々における圧力と工程(2)における圧力との圧力差は、 0.001 Pa 以上であり、更に好ましくは 0.01 Pa 以上である。圧力差の上限値には特に制限はないが、真空蒸着及びプラズマCVDの各々の圧力の関係から通常 100 Pa 程度である。

【0044】

[アンカーコート層]

本発明においては、前記基材フィルムと蒸着法による無機薄膜との密着性向上のため、基材フィルムと無機薄膜の間に、アンカーコート剤を塗布してアンカーコート層を設けることが好ましい。アンカーコート剤としては、生産性の点から、上記工程(2)で得られるプラズマCVD薄膜としての樹脂層を形成する樹脂と同様のものを用いることができる。

基材フィルム上に設けるアンカーコート層の厚さは通常 $0.1 \sim 5000 \text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 2000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $1 \sim 1000 \text{ nm}$ である。上記範囲内であれば、滑り性が良好であり、アンカーコート層自体の内部応力による基材フィルムからの剥離もほとんどなく、また、均一な厚さを保つことができ、更に層間の密着性においても優れている。

また、基材フィルムへのアンカーコート剤の塗布性、接着性を改良するため、アンカーコート剤の塗布前に基材フィルムに通常の化学処理、放電処理などの表面処理を施してもよい。

【0045】

[保護層]

また、本発明のガスバリア性積層フィルムは、上記工程(1)~(3)により薄膜を形成した側の最上層に保護層を有することが好ましい。該保護層を形成する樹脂としては、溶剤性及び水性の樹脂をいずれも使用することができ、具体的には、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂系、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン・不飽和カルボン酸共重合樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、ビニル変性樹脂、ニトロセルロース系樹脂、シリコン系樹脂、イソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン系樹脂、変性シリコン系樹脂、アルキルチタネート等を単独であるいは2種以上組み併せて使用することができる。また、保護層としては、バリア性、摩耗性、滑り性向上のため、シリカゾル、アルミナゾル、粒子状無機フィラー及び層状無機フィラーから選ばれる1種以上の無機粒子を前記1種以上の樹脂に混合してなる層、又は該無機粒子存在下で前記樹脂の原料を重合させて形成される無機粒子含有樹脂からなる層を用いることが好ましい。

【0046】

保護層を形成する樹脂としては、無機薄膜のガスバリア性向上の点から上記水性樹脂が好ましい。さらに水性樹脂として、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレンビニルアルコール系樹脂、または、エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体樹脂が好ましい。

以下に、上記樹脂層について説明する。

【0047】

ポリビニルアルコール系樹脂は公知の方法で得ることができ、通常は、酢酸ビニルの重合体をケン化することで得ることができる。ケン化度は80%以上のものが使用でき、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上であることがガスバリア性の点から好ましい。

その平均重合度は、通常500～3000であり、ガスバリア性、延伸性の点で、好ましくは500～2000である。また、ポリビニルアルコールとして、40%以下の割合でエチレンを共重合したのも用いることができる。ポリビニルアルコールの水性液は、例えば、ポリビニルアルコール樹脂を常温水中で攪拌しながら供給して昇温し、80～95で30～60分攪拌することで調製される。

【0048】

エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体樹脂は、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸との共重合体であり、中でも汎用性の点からエチレンとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体が好ましい。このエチレン - 不飽和カルボン酸共重合体は任意の他の単量体を含んでいてもよい。

エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体における、エチレン成分は汎用性、柔軟性の点から好ましくは65～90質量%、更に好ましくは70～85質量%であり、不飽和カルボン酸成分は好ましくは10～35質量%、更に好ましくは15～30質量%である。上記エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体の、190、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、フィルムの耐屈曲性の点から、好ましくは30～2000g/10分、更に好ましくは60～1500g/10分である。数平均分子量は、2000～250000の範囲が好ましい。

【0049】

本発明においては、ガスバリア性、層間密着性などの点から、上記エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体は、その部分中和物を含むことが好ましく、該部分中和物の中和度はガスバリア性の点から、好ましくは20～100%、更に好ましくは40～100%、特に好ましくは60～100%である。なお、中和度は、下記の式により求めることができる。

$$\text{中和度} = (A / B) \times 100 (\%)$$

A：部分中和されたエチレン - 不飽和カルボン酸共重合体1g中の中和されたカルボキシル基のモル数

B：部分中和する前のエチレン - 不飽和カルボン酸共重合体1g中のカルボキシル基のモル数

なお、水性液の場合は、簡便的に、上記Aを(溶媒中の金属イオン数)×(その金属イオンの価数)とし、Bを部分中和する前のエチレン - 不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の数として、算出することができる。

【0050】

上記エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体は、ガスバリア性の点から、上記共重合体とアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む水性媒体とからなる水性液として用いることが好ましく、エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体の有するカルボキシル基の全モル数に対して、上式中和度が20～100%、更には40～100%となるように上記水性媒体を用いたものが好ましく用いられる。

【0051】

本発明においては、上記保護層は、上記樹脂1種で構成されていてもよいが、2種以上

10

20

30

40

50

を組み合わせることもできる。

また、上記保護層にはバリア性、密着性向上のため無機粒子を添加することができる。

本発明に使用する無機粒子には特に制限はなく、例えば無機フィラーや無機層状化合物、金属酸化物ゾル等の公知のものをいずれも使用することができる。

無機フィラーの例としては、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、チタン、亜鉛、鉄などの酸化物、水酸化物、水和物、炭酸化合物及びこれらの混合物、複合物等が挙げられる。

無機層状化合物の例としては、カオリナイト族、スメクタイト族、マイカ族等に代表される粘土鉱物が挙げられ、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト等を用いることができる。

金属酸化物ゾルの例としては、ケイ素、アンチモン、ジルコニウム、アルミニウム、セリウム、チタン等の金属酸化物またはそれらの混合物が挙げられる。中でも、耐熱水性、ガスバリア性などの点から、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の加水分解縮合可能な反応性官能基を有するものが好ましく、特に反応性官能基中、シラノール基を10～100モル%、更に20～100モル%含有するものが好ましく用いられる。

【0052】

本発明においては、上記無機粒子としては、汎用性、安定性の点からシリカ粒子が好ましく用いられる。上記無機粒子は、1種で用いてもよいが、2種以上を組み合わせることもできる。

無機粒子は、その平均粒子径は、耐熱水性、耐凝集破壊性の点から、その下限値が、好ましくは0.5nm、より好ましくは1nmであり、また、その上限値は好ましくは2μm、より好ましくは200nm、より好ましくは100nm、より好ましくは25nm、より好ましくは10nm、更に好ましくは5nmである。具体的には、上記平均粒子径は、0.5～2μmであることが好ましく、より好ましくは0.5～200nm、より好ましくは0.5～100nm、より好ましくは0.5～25nm、より好ましくは1～20nm、より好ましくは1～10nm、更に好ましくは1～5nmである。

【0053】

保護層の厚さについては、印刷性、加工性の点から、好ましくは0.05～10μm、更に好ましくは0.1～3μmである。その形成方法としては、公知のコーティング方法が適宜採択される。例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーター、スプレーあるいは刷毛を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。また、蒸着フィルムを保護層用樹脂液に浸漬して行ってもよい。塗布後は、80～200程度の温度での熱風乾燥、熱ロール乾燥などの加熱乾燥や、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法を用いて水分を蒸発させることができる。これにより、均一なコーティング層を有する積層フィルムが得られる。

【0054】

[本発明のガスバリア性積層フィルムの構成]

本発明のガスバリア性積層フィルムとしては、ガスバリア性、密着性の点から、以下のような態様を好ましく用いることができる。

(1) 基材フィルム / AC / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜

(2) 基材フィルム / AC / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜

(3) 基材フィルム / AC / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜

(4) 基材フィルム / AC / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / 保護層

(5) 基材フィルム / AC / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / 保護層

(6) 基材フィルム / AC / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / 保護層

【0055】

10

20

30

40

50

- (7) 基材フィルム / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜
 (8) 基材フィルム / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜
 (9) 基材フィルム / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / AC / 無機薄膜
 (10) 基材フィルム / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / 保護層
 (11) 基材フィルム / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / 保護層
 (12) 基材フィルム / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / プラズマCVD薄膜 / 無機薄膜 / 保護層
 (なお、上記態様中、ACはアンカーコート層を指す。)

10

【0056】

本発明においては、上記構成層に必要な応じ更に追加の構成層を積層した各種ガスバリア性積層フィルムが用途に応じて使用できる。

通常の実施態様としては、上記無機薄膜あるいは保護層の上にプラスチックフィルムを設けたガスバリア性積層フィルムが各種用途に使用される。上記プラスチックフィルムの厚さは、積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性等の点から、通常5～500 μ m、好ましくは10～200 μ mの範囲で用途に応じて選択される。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。例えば、無機薄膜あるいは保護層の面上にヒートシールが可能な樹脂を使用することにより、ヒートシールが可能となり、種々の容器として使用できる。ヒートシールが可能な樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、アクリル系樹脂、生分解性樹脂等の公知の樹脂が例示される。

20

【0057】

また、別のガスバリア性積層フィルムの実施態様としては、無機薄膜あるいは保護層の塗布面上に印刷層を形成し、更にその上にヒートシール層を積層するものが挙げられる。印刷層を形成する印刷インクとしては、水性及び溶媒系の樹脂含有印刷インクが使用できる。ここで、印刷インク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又はこれらの混合物が例示される。更に、印刷インクには、帯電防止剤、光線遮光剤、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添加してもよい。

30

【0058】

印刷層を設けるための印刷方法としては特に限定されないが、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、赤外線乾燥等の公知の乾燥方法が使用できる。

また、印刷層とヒートシール層との間に紙又はプラスチックフィルムを少なくとも1層積層することが可能である。プラスチックフィルムとしては、本発明のガスバリア性積層フィルムに用いられる基材フィルムとしての熱可塑性高分子フィルムと同様のものが使用できる。中でも、十分な積層体の剛性及び強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂又は生分解性樹脂が好ましい。

40

【0059】

本発明においては、前記工程(2)の後、或いは工程(1)又は(3)の後、更には保護層を形成した後に、ガスバリア性、膜質及び塗布層質の安定化等の点から加熱処理を施すことが好ましい。

加熱処理は、ガスバリア積層フィルムを構成する要素の種類や厚さなどによりその条件が異なるが、必要な温度、時間を維持できる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオープンや恒温槽で保管する方法、熱風を吹き付ける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光を照射する方法、熱ロールや熱版と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが使用できる。また、取り扱いが容

50

易な大きさにフィルムを切断してから加熱処理しても、フィルムロールのままに加熱処理してもよい。更に必要な時間と温度が得られる限りにおいては、コーター、スリッター等のフィルム製造装置の一部に加熱装置を組み込み、製造過程で加熱を行うこともできる。

【0060】

加熱処理の温度は、使用する基材、プラスチックフィルム等の融点以下の温度であれば特に限定されないが、熱処理の効果が発現するために必要な処理時間を適度に設定できることから60以上であることが好ましく、更に70以上で行うことが好ましい。加熱処理温度の上限は、ガスバリア性積層フィルムを構成する要素の熱分解によるガスバリア性の低下を防止する観点から、通常200、好ましくは160である。処理時間は、加熱処理温度に依存し、処理温度が高い程、短くすることが好ましい。例えば、加熱処理温度が60の場合、処理時間は3日～6ヶ月程度、80の場合、処理時間は3時間～10日程度、120の場合、処理時間は1時間から1日程度、150の場合、処理時間は3～60分程度であるが、これらは単なる目安であって、ガスバリア性積層フィルムを構成する要素の種類や厚さ等により適宜調整することができる。

10

【0061】

<ガスバリア性積層フィルム>

本発明は、基材フィルム、(A)該基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により形成された無機薄膜、及び(B)上記無機薄膜(A)上に、プラズマCVD法により、次いで真空蒸着法により順次形成された薄膜からなる構成単位層の少なくとも1層、をこの順に有するガスバリア性積層フィルムに関し、好ましくは、(A)層及び(B)層が、同一真空槽内で減圧下で連続的に得られたものであるガスバリア性積層フィルム、に関する。特に、上述のガスバリア性積層フィルムの製造方法により得られるガスバリア性積層フィルムが好ましい。

20

(A)該基材フィルムの少なくとも一方の面に真空蒸着法により形成された無機薄膜については、前述の通りである。

【0062】

(B)上記無機薄膜(A)上に、プラズマCVD法により、次いで真空蒸着法により順次形成された薄膜からなる構成単位層についても、前述の工程(2)、工程(3)において説明したとおりであるが、本発明のガスバリア性積層フィルムは、上記構成単位層を、基材上に設けた無機薄膜上に少なくとも1層有するものであるが、生産性の点から、好ましくは上記構成単位層を、無機薄膜上に1～3層有することが好ましく、より好ましくは1層又は2層有する。

30

また、同様の観点から、上記構成単位層の積層は、2以上の構成単位層を順次繰り返し設けることが好ましく、1の構成単位層の無機薄膜面に、他の構成単位層のプラズマCVD薄膜を積層して行うことがより好ましい。本発明においては、構成単位層の間に他の層を有することは任意である。

本発明のガスバリア性積層フィルムにおいては、前記真空蒸着法により形成された無機薄膜の各々が $1.2 \times x_1 \sim 1.9$ の SiO_{x_1} からなり、前記プラズマCVD法により形成された薄膜が $1.5 \times x_2 \sim 2.5$ の SiO_{x_2} からなり、かつ、 $0.3 \times x_2 - x_1 \sim 1.3$ であることが好ましい。その詳細については、前述のとおりである。

40

【実施例】

【0063】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、以下の実施例におけるフィルムの評価方法は、次の通りである。

<水蒸気透過度>

JIS Z 0222「防湿包装容器の透湿度試験方法」、JIS Z 0208「防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)」の諸条件に準じ、次の手法で評価した。

透湿面積 $10.0 \text{ cm} \times 10.0 \text{ cm}$ 角の各ガスバリア性積層フィルムを2枚用い、吸湿剤として無水塩化カルシウム約20gを入れ四辺を封じた袋を作製し、その袋を温度4

50

0 相对湿度90%の恒温恒湿装置に入れ、48時間以上間隔で重量増加がほぼ一定になる目安として14日間まで、質量測定(0.1mg単位)し、水蒸気透過度を下記式から算出した。なお、表1-2には、3日目における水蒸気透過度の値を示す。

$$\text{水蒸気透過度 (g/m}^2\text{/24h)} = (m/s) / t$$

m ; 試験期間最後2回の秤量間隔の増加質量 (g)

s ; 透湿面積 (m²)

t ; 試験期間最後2回の秤量間隔の時間 (h) / 24 (h)

【0064】

<層間の密着性>

JIS Z 1707に準じ、積層フィルムを幅15mmの短冊状に切り出し、その端部を一部剥離させ、剥離試験機により300mm/分の速度でT型剥離を行い、ラミネート強度(g/15mm)を測定した。

10

【0065】

<薄膜の膜厚>

得られた積層フィルムを樹脂に包埋し、その断面の超薄切片を作製して、透過型電子顕微鏡を用い、その断面観察から各層膜厚を求めた。

【0066】

<酸化ケイ素の酸化度 x_1 , x_2 >

XPS(X線光電子分光法)により、薄膜をエッチングし、Si2pスペクトルに対するO1sスペクトルとの原子%比(A)を得た。一方、SiO₂タブレットを同条件でエッチング及びスペクトル分析を行い、そのSi2pスペクトルに対するO1sスペクトルとの原子%比(B)を得、(A)×2.0/(B)の計算から、 x_1 、 x_2 の値を算出した。

20

【0067】

実施例1

ポリエチレンテレフタレート樹脂(以下「PET」と略す。三菱化学(株)製「ノバベックス」)を溶融押出してシートを形成し、延伸温度95、延伸比3.3で長手方向に延伸した後、延伸温度110、延伸比3.3で横方向に延伸することにより、厚さ12μmの二軸延伸PETフィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業製「コロネットL」)と飽和ポリエステル(東洋紡績製「バイロン300」、数平均分子量23000)とを1:1質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ100nmのアンカーコート層を形成した。

30

次いで、真空蒸着装置を使用して 1×10^{-3} Paの真空下でSiOを高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に厚さ30nmの無機薄膜(SiO_x: $x=1.6$ 、「第一蒸着層」ということがある)を形成した。

次いで、同一真空蒸着装置において、圧力を大気圧に戻すことなく、HMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)と酸素をモル比1:4の比率で導入し、1Paの真空下で13.56MHz、1Kwでプラズマとし無機薄膜面上にプラズマCVD膜(SiO_xC: $x=2.0$)を形成した(厚さ10nm)。

【0068】

40

次いで、同一真空蒸着装置において、圧力を大気圧に戻すことなく、 1×10^{-3} Paの真空下でSiOを高周波加熱方式で蒸発させ、プラズマCVD膜上に厚さ30nmの無機薄膜(SiO_x: $x=1.6$ 、「第二蒸着層」ということがある)を形成した。

更に、得られたフィルムの無機薄膜面側に、ウレタン系接着剤(東洋モートン社製「AD900」と「CAT-RT85」とを10:1.5の割合で配合)を塗布、乾燥し、厚さ約3μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム-CTP1146」)をラミネートし、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表1-1及び表1-2に示す。

【0069】

50

実施例 2

実施例 1 において、HMDS (ヘキサメチルジシラザン) と窒素をモル比 1 : 4 の比率で導入することにより、プラズマ CVD 膜 (SiO_xNC : $x = 2.2$) を形成した以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0070】

実施例 3

実施例 2 において、プラズマ CVD 膜の厚さを 30 nm とした以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0071】

実施例 4

実施例 1 において、アンカーコート層上の無機薄膜とプラズマ CVD 膜上の無機薄膜の厚さを 100 nm とし、プラズマ CVD 膜の形成を、HMDSO (ヘキサメチルジシロキサン) と窒素をモル比 1 : 4 の比率で導入し 30 nm の厚さのプラズマ CVD 膜 (SiO_xNC : $x = 2.0$) とした以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0072】

実施例 5

実施例 1 において、アンカーコート層上に 100 nm の無機薄膜を形成し、次いで、HMDSO (ヘキサメチルジシロキサン) と窒素をモル比 1 : 4 の比率で導入し 30 nm の厚さのプラズマ CVD 膜 (SiO_xNC : $x = 2.0$) を形成し、そのプラズマ CVD 膜上の無機薄膜の厚さを 100 nm とした上で、さらに、トップコートを実施した以外は同様にして積層フィルムを作製した。トップコート (TC、保護層ともいう) は、平均重合度 3000、ケン化度 98% のポリビニルアルコール水溶液と、重量平均分子量 7 万のエチレン-メタクリル酸共重合体の水酸化ナトリウム中和度 50% 品の水分散液とを両者の固形分比が 40 : 60 になるように混合し、その溶液を第二無機薄膜上に塗布、乾燥させ、固形分厚 0.3 μm としたものである。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0073】

実施例 6

実施例 1 において、プラズマ CVD 膜を形成する際に、真空槽内の圧力が 10 Pa となるようにアセチレンガスを導入し、10 nm の厚さのダイヤモンドライカーボン膜を形成した以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0074】

実施例 7

実施例 1 において、プラズマ CVD を成膜する際に、イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業製「コロネート L」) とアクリル樹脂 (ロームアンドハース製「パラロイド B66」) とを重量比 1 : 1 で配合して混合物を気化させて真空槽内に導入し、0.1 nm の薄膜を作成した以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0075】

実施例 8

実施例 7 において、厚み 30 nm のプラズマ CVD 膜を形成させた以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【0076】

実施例 9

実施例 7 において、厚み 300 nm のプラズマ CVD 膜を形成させた以外は同様にして

10

20

30

40

50

積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

実施例 1 0

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成する際に、1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサンとメチレンビス (4 - シクロヘキシルアミン) を導入し、30 nm の厚さのポリウレア膜を形成したこと以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

実施例 1 1

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成する際に、ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネートを導入し、30 nm の厚さのジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネートの重合体からなるポリイソシアネート膜を形成したこと以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 2

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成する際に、ジパラキシリレンを気化させて真空槽に導入し 30 nm の薄膜を作成した以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 3

実施例 1 において、接着樹脂層で未延伸ポリプロピレンフィルムをラミネートする前に、プラズマ C V D 膜上の無機薄膜面に、該プラズマ C V D 膜及び無機薄膜とそれぞれ同様の条件で、更にプラズマ C V D 膜、及びこのプラズマ C V D 膜上に無機薄膜を形成した。このようにして積層フィルムを作成し、得られたフィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 4

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成する際に、1, 3 - ビス (N , N ' - ジグリシジルアミノメチル) ベンゼンとメタキシリレンジアミンの反応物を導入し、30 nm 厚の膜を形成したこと以外は同様にして、積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 5 ~ 2 0

実施例 1 において、表 1 - 1 に示す通り、真空蒸着の圧力とプラズマ C V D の圧力を変化させて成膜を行った以外は同様にして、積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

比較例 1

実施例 1 において、アンカーコート層上に厚さ 30 nm の無機薄膜のみを形成し、その上に、プラズマ C V D 膜も無機薄膜も形成しなかったこと以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

比較例 2

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成せず、無機薄膜の層の上に直接無機薄膜を形成した以外は同様にして積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

比較例 3

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成した上に無機薄膜を形成しなかったこと以外は同様にして積層フィルムを作成した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。プラズマ C V D 膜と接着剤との界面付近で剥離が発生した。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

比較例 4

実施例 1 において、プラズマ C V D 膜を形成した後に圧力を大気圧に戻し、真空槽の扉を開放した後に、同一真空蒸着装置において圧力 1×10^{-3} Pa の真空下で S i O を高周波加熱方式で蒸発させ、プラズマ C V D 膜上に無機薄膜 (S i O x : $x = 1.6$) を形成した。次いで、実施例 1 と同様にして接着樹脂層で未延伸ポリプロピレンフィルムをラミネートして得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

10

【 0 0 8 7 】

比較例 5 ~ 7

実施例 1 において、表 1 - 1 に示す通り、真空蒸着の圧力とプラズマ C V D の圧力を変化させて成膜を行った以外は同様にして、積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、前記の評価を行った。

比較例 5 は、第一蒸着の真空に多大な排気能力・時間を要するため、プラズマ C V D に到らなかった。比較例 6 は、成膜後に、基材フィルムから第一蒸着膜の剥離が発生し、無機薄膜の測定、分析に到らなかった。また、比較例 7 は、プラズマ C V D 装置内の汚れが甚だしく、巻き取り成膜に到らなかった。

20

【 0 0 8 8 】

【表 1】

表 1-1

| | 層構成 | 第一、第二蒸着圧力 [Pa] | | プラズマCVD 圧力 [Pa] | 圧力比 | 第一蒸着層膜厚 [nm] | プラズマCVD層膜厚 [nm] | 第二蒸着層膜厚 [nm] |
|-------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|-----------------|--------------|
| | | 第一蒸着圧力 [Pa] | 第二蒸着圧力 [Pa] | | | | | |
| 実施例1 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例2 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例3 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 30 | 30 |
| 実施例4 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 100 | 30 | 100 |
| 実施例5 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /TC/CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 100 | 30 | 100 |
| 実施例6 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(DLC)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例7 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(アクリル)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 0.1 | 30 |
| 実施例8 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(アクリル)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 30 | 30 |
| 実施例9 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(アクリル)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 300 | 30 |
| 実施例10 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(ポリウレタン)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 30 | 30 |
| 実施例11 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(イソシアネート)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 30 | 30 |
| 実施例12 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(ホウ酸ゲル)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 30 | 30 |
| 実施例13 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例14 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(特殊シリコン系エポキシ)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 30 | 30 |
| 実施例15 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例16 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例17 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻¹ | 1 | 10 | 30 | 10 | 30 |
| 実施例18 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻² | 1×10 ⁻² | 10 | 30 | 10 | 30 |
| 実施例19 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁵ | 30 | 10 | 30 |
| 実施例20 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻¹ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁵ | 30 | 10 | 30 |
| 比較例1 | PET/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1 | 1 | 1×10 ³ | 30 | - | - |
| 比較例2 | PET/SiO _{x1} /SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1 | 1 | 1×10 ³ | 30 | 0 | 30 |
| 比較例3 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/CPP | 1×10 ⁻³ | 1 | 1 | 1×10 ³ | 30 | 300 | 0 |
| 比較例4 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1 | 1 | 1×10 ³ | 30 | 10 | 30 |
| 比較例5 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1 | 1 | 1×10 ³ | - | - | - |
| 比較例6 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 10 | 1 | 1 | 1×10 ⁻¹ | - | - | - |
| 比較例7 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁻³ | 1×10 ⁶ | - | - | - |

* TCはトップコート層を示す、 / /は接着層を示す。
 * メタキシレン系エポキシ:1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)ベンゼン とメタキシレンジアミンの反応物

【表 2】

表 1-2

| | 層構成 | 無機薄膜[x ₁] [μ] | プラズマCVD膜[x ₂] [μ] | x ₂ x ₁ | 水蒸気透過度 [g/m ² /24hr] | 密着強度 [g/15mm] |
|-------|--|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------|
| 実施例1 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.0 | 0.4 | 0.040 | 620 |
| 実施例2 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.2 | 0.6 | 0.020 | 590 |
| 実施例3 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.2 | 0.6 | 0.010 | 550 |
| 実施例4 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.0 | 0.4 | 0.007 | 520 |
| 実施例5 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ NC)/SiO _{x1} /TC//CPP | 1.6 | 2.0 | 0.4 | 0.003 | 560 |
| 実施例6 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(DLC)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.030 | 340 |
| 実施例7 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(アクリル)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.060 | 580 |
| 実施例8 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(アクリル)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.050 | 440 |
| 実施例9 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(アクリル)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.020 | 300 |
| 実施例10 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(ポリウレア)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.050 | 340 |
| 実施例11 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(イソブチレン)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.040 | 480 |
| 実施例12 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(ホリハキシル)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.060 | 520 |
| 実施例13 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.0 | 0.4 | 0.020 | 530 |
| 実施例14 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(チキシルエホキ)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.020 | 320 |
| 実施例15 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.3 | 2.0 | 0.7 | 0.020 | 590 |
| 実施例16 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.4 | 2.0 | 0.6 | 0.010 | 550 |
| 実施例17 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.7 | 2.0 | 0.3 | 0.007 | 520 |
| 実施例18 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 1.9 | 0.3 | 0.003 | 560 |
| 実施例19 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.3 | 0.7 | 0.030 | 340 |
| 実施例20 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.7 | 1.8 | 0.1 | 0.060 | 580 |
| 比較例1 | PET/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.340 | 530 |
| 比較例2 | PET/SiO _{x1} /SiO _{x1} /CPP | 1.6 | - | - | 0.250 | 510 |
| 比較例3 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)//CPP | 1.6 | 2.0 | 0.4 | 0.120 | 10 |
| 比較例4 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | 1.6 | 2.0 | 0.4 | 0.300 | 480 |
| 比較例5 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | - | - | - | - | - |
| 比較例6 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | - | - | - | - | - |
| 比較例7 | PET/SiO _{x1} /プラズマCVD(SiO ₂ C)/SiO _{x1} /CPP | - | - | - | - | - |

* TCはトップコート層を示す。
 * //は接着層を示す。

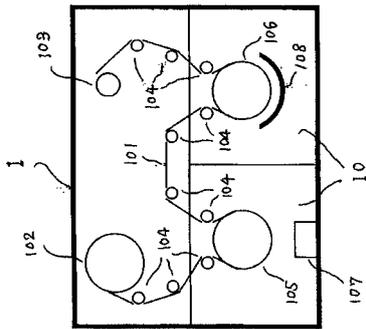
【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明の製造方法により得られるガスバリア性積層フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装に広く利用される。また、包装用途以外にも、液晶表示素子、太陽電池、

電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートとしても好適に使用できる。

【図1】



【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2010/052219 |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C14/08(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/54(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C14/00-14/58, C23C16/00-16/56, B32B9/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 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 2007-136800 A (Fujifilm Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0024] to [0035], [0060] to [0062] (Family: none) | 1-8, 12, 13, 15 9-11 |
| Y | JP 2007-210262 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims 1 to 4; paragraphs [0010], [0016] to [0018] (Family: none) | 9-11 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 07 May, 2010 (07.05.10) | | Date of mailing of the international search report 18 May, 2010 (18.05.10) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052219

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2007-098679 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims 1, 4; paragraphs [0009], [0023], [0053] to [0056] (Family: none) | 9-11 |
| X | JP 2003-266584 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 September 2003 (24.09.2003), paragraphs [0019] to [0025] (Family: none) | 12-15 |
| X | JP 06-128725 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 10 May 1994 (10.05.1994), paragraphs [0020] to [0032] (Family: none) | 12-15 |
| A | JP 2003-181974 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), entire text (Family: none) | 1-15 |
| A | JP 2005-035204 A (Oike & Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), entire text (Family: none) | 1-15 |
| A | JP 2006-239883 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text & US 2006/0204772 A1 | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052219

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 cannot be deemed to have a substantial novelty, and the invention in claim 2 dependent on claim 1 can be deemed to have a special technical feature.

Therefore, this application is considered to involve a plurality of invention groups comprising the invention in claim 2 including all of the matters to define the invention described in claim 1, and the main invention constituted of the invention dependent on claim 2; and other inventions which are not dependent on claim 2 including all of the matters to define the invention described in claim 1.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JP2010/052219 | | | | | | | | | |
|---|---|--|---------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/08(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C14/56(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/54(2006.01)i | | | | | | | | | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/00-14/58, C23C16/00-16/56, B32B9/00 | | | | | | | | | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table> | | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2010年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2010年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2010年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2010年 | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2010年 | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2010年 | | | | | | | | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | | | | | | | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | | | | | | | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | |
| X Y | JP 2007-136800 A (富士フイルム株式会社) 2007.06.07, 特許請求の範囲, 段落[0024]-[0035], [0060]-[0062] (ファミリーなし) | 1-8, 12, 13, 15 9-11 | | | | | | | | | |
| Y | JP 2007-210262 A (大日本印刷株式会社) 2007.08.23, 請求項 1-4, 段落[0010], [0016]-[0018] (ファミリーなし) | 9-11 | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 | | の日の後に公表された文献 | | | | | | | | | |
| 「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 | | 「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 | | | | | | | | | |
| 「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 | | 「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 | | | | | | | | | |
| 「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) | | 「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 | | | | | | | | | |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「&」同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | | | | | | | | | |
| 国際調査を完了した日 07.05.2010 | | 国際調査報告の発送日 18.05.2010 | | | | | | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 若土 雅之 | 4G 3774 | | | | | | | | |
| | | 電話番号 03-3581-1101 | 内線 3416 | | | | | | | | |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 2 2 1 9 |
|-----------------------|--|--------------------------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2007-098679 A (大日本印刷株式会社) 2007.04.19, 請求項 1, 4, 段落[0009], [0023], [0053]-[0056] (ファミリーなし) | 9-11 |
| X | JP 2003-266584 A (三菱樹脂株式会社) 2003.09.24, 段落[0019]-[0025] (ファミリーなし) | 12-15 |
| X | JP 06-128725 A (三菱化成株式会社) 1994.05.10, 段落[0020]-[0032] (ファミリーなし) | 12-15 |
| A | JP 2003-181974 A (凸版印刷株式会社) 2003.07.03, 全文 (ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 2005-035204 A (尾池工業株式会社) 2005.02.10, 全文 (ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 2006-239883 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.14, 全文 & US 2006/0204772 A1 | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 2 2 1 9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は実質的な新規性を有しているとは認められず、請求項1に従属する請求項2に係る発明に特別な技術的特徴を認めることができる。

したがって、この出願は、請求項1に係る発明、請求項1に記載された発明特定事項の全てを含む請求項2に係る発明、および当該請求項2に係る発明に従属する発明から構成される主発明と、請求項1に記載された発明特定事項の全てを含む請求項2に係る発明に従属しない発明との複数の発明群を包含するものと認められる。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 尾関 幸太

茨城県牛久市東端穴町 1 0 0 0 番地 三菱樹脂株式会社 筑波工場内

Fターム(参考) 4F100 AA01B AA01D AA20B AA20D AH06 AK01E AK07 AK42 AK51 AK51G
AR00C AR00E AT00A EH66 EJ38 GB15 JD02 JL02 JL11 YY00B
YY00C YY00D
4K029 AA11 AA25 BA46 BB02 CA01 DA01 DB05 DB19 EA03 FA07
GA03 JA10 KA03
4K030 AA06 AA14 BA38 BA44 CA07 CA12 DA02 DA08 FA03 GA14
HA03 HA04 JA09 KA01 KA08 LA24

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。