

(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2008-143103

(P2008-143103A)

(43) 公開日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(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 3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08	A 4 K 0 2 9
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2006-334845 (P2006-334845)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年12月12日(2006.12.12)	(74) 代理人	100090893 弁理士 渡邊 敏
		(72) 発明者	秋田 紀雄 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	山口 幸伸 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		Fターム(参考)	3E086 AB02 AC07 AD01 BA04 BA13 BA15 BA24 BA33 BA35 BB02 BB05 BB35 BB41 BB55 BB62 BB85 CA01 CA03 CA11

最終頁に続く

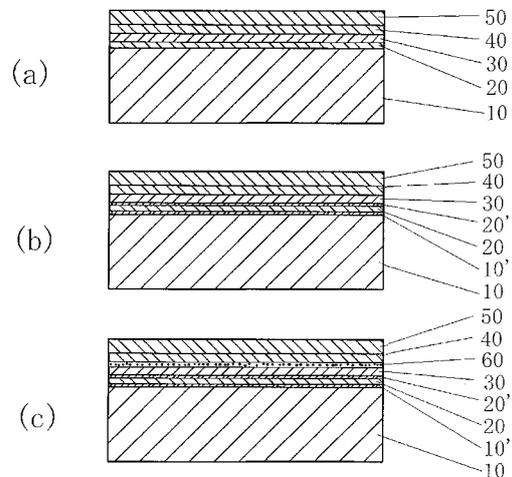
(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガスバリア性、ラミネート強度に優れるガスバリア性積層フィルムを提供する。

【解決手段】 基材フィルム10、無機酸化物の蒸着膜20、ガスバリア性塗布膜30、アンカーコート層40およびヒートシール層50とをこの順序に有するガスバリア性積層フィルムであり、ガスバリア性塗布膜30が、アルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物であり、アンカーコート層40としてポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなることを特徴とする。更にはアンカーコート層40とヒートシール層50との間に、接着性樹脂層を含むこと、ヒートシール層50が、熱融着性ポリオレフィン系樹脂からなることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材フィルム、無機酸化物の蒸着膜、ガスバリア性塗布膜、アンカーコート層およびヒートシール層とを有するガスバリア性積層フィルムであって、

前記基材フィルム面に無機酸化物の蒸着膜を設け、該無機酸化物の蒸着膜の面上に一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、n + mは、Mの原子価を表す。) で表される少なくとも 1 種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び / 又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を設け、かつ

前記ガスバリア性塗布膜上に、ポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなるアンカーコート層を設け、該アンカーコート層上にヒートシール層を積層したことを特徴とする、ガスバリア性積層フィルム。

【請求項 2】

更に、前記アンカーコート層とヒートシール層との間に、接着性樹脂層を含む、請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 3】

前記ヒートシール層が、熱融着性ポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 4】

前記ヒートシール層および / または前記熱接着性樹脂層が、熱融着性ポリオレフィン系樹脂を溶融押出積層によって積層されることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 5】

前記基材フィルムが、2 軸延伸加工した樹脂のフィルムからなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 6】

前記無機酸化物の蒸着膜が、化学気相成長法または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 7】

前記無機酸化物の蒸着膜が、化学気相成長法による有機珪素化合物の蒸着膜からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 8】

前記無機酸化物の蒸着膜が、物理気相成長法による酸化アルミニウムの蒸着膜からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ガスバリア性積層フィルムに関し、更に詳しくは、ラミネート強度に優れ、かつ酸素、水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性に優れたガスバリア性積層フィルムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、飲食品、化成品、雑貨品、その他を充填包装する包装用材料としては、内容物の変質、変色、その他を防止するために、酸素ガス、水蒸気等の透過を遮断、阻止する、種々の形態からなるバリア性積層材が開発されている。また、廃棄の際に金属箔が不燃物として残存することを考慮して、アルミなどの金属箔を使用せず、内容物が透視できるガスバリア性積層材が開発されている。

【0003】

10

20

30

40

50

例えば、プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に無機酸化物薄膜層を形成し、該無機酸化物薄膜層上にアンカーコート剤に架橋剤を混合した層を設け、更に前記層の表面にヒートシール性樹脂を設けた包装材料積層体である（特許文献1）。前記アンカーコート剤は、架橋剤とポリエチレンイミンとエポキシ化合物との混合物であり、エポキシ化合物を混合することで、ガスバリア性に優れ、かつ吸湿時でもラミネート強度に優れる、という。

【0004】

また、基材フィルム的一方の面に、無機酸化物の蒸着膜を設け、更に、該無機酸化物の蒸着膜の上に、ポリエチレンイミンを含む組成物によるプライマー剤層を設け、更に該プライマー剤層の上に熱接着性樹脂層を設けたバリア性フィルムもある（特許文献2）。該発明は、透明バリア性フィルムを構成する無機酸化物の蒸着膜にクラック等が発生することを防止してガスバリア性を確保し、内容物の変質等を防止すると共に極めて高いラミネート強度を確保するため、ポリエチレンイミンを含む組成物によるプライマー剤層を設けたものである。

10

【0005】

更に、高分子フィルム基材の少なくとも片面に金属または金属化合物薄膜層、保護層を順次形成した透明性を有する被覆フィルムの保護層面と、ヒートシール性樹脂とをバリア性接着剤を介して接着させたことを特徴とするバリア性積層体であって、前記保護層が、少なくとも金属アルコキシドの加水分解物と非水溶性バインダーからなる塗膜層であり、前記バリア性接着剤として、不飽和酸とポリアミン誘導体からなる硬化膜を使用するバリア性積層体もある（特許文献3）。該発明によれば、被覆薄膜層と保護層を通してクラックやピンホールを通過するガス、水蒸気等が接着剤層で吸収、遮断されるのでより高度なバリア性が達成できる、という。

20

【特許文献1】特開2001-138428号公報

【特許文献2】特開2002-166486号公報

【特許文献3】特開2000-25145号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、基材フィルム的一方の面に、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた透明バリア性フィルムは、前記無機酸化物の蒸着膜がガラス質の非可撓性の薄膜であるため柔軟性に欠け、熱や圧力などによりクラック等が発生しやすく、バリア性を低下させる場合がある。これは、フィルム製造時のみならず、積層時に更に印刷層を含める場合や、該ガスバリア性積層フィルムを用いて製袋、製缶する際も同様であり、積層時や製袋時の外力等によって無機酸化物の蒸着膜にクラック等が発生し、バリア性が低下する。また、無機酸化物の蒸着膜は、ガラス質であってその表面は極めて不活性であり、著しくその濡れ性等に欠けるため、これにヒートシール性樹脂層等を設けても、その層間のラミネート強度に欠け、望ましい各種の包装用容器を製造することが困難である。この点、上記特許文献1や特許文献2に記載するように、無機酸化物の蒸着膜と熱接着性樹脂層との間にプライマー剤層を設けると、ラミネート強度を向上させることができるが、更にラミネート強度を向上させ、かつガスバリア性を向上できれば、内容物の変質等をより効果的に防止することができる。

30

40

【0007】

また、ガスバリア性フィルムは、各種の袋体に成型できるものであり、フィルムが柔軟であればより多用な変形の際にもガスバリア性が維持される。この点、特許文献3のフィルムは、不飽和酸とポリアミン誘導体からなる硬化膜を使用するバリア性積層体であり、柔軟性が確保できればよりガスバリア性が向上する。

【0008】

そこで本発明は、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に優れ、ラミネート強度に優れるガスバリア性積層フィルムを提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、ガスバリア性積層フィルムについて詳細に検討した結果、基材フィルムの一方の面に無機酸化物の蒸着膜を形成するとガスバリア性を付与でき、この蒸着薄膜の上にポリビニルアルコール系樹脂と金属アルコキシド、シランカップリング剤などからなるガスバリア性塗布膜を設けると耐水性を付与でき、更に、該ガスバリア性塗布膜とヒートシール層との間にポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなるアンカーコート層を設けると、該ガスバリア性塗布膜とヒートシール層との柔軟性を確保しつつ密着性を向上させることができ、これによってラミネート強度の向上と共にガスバリア性をより向上させることができることを見出し、本発明を完成させた。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、無機酸化物の蒸着膜の上にガスバリア性塗布膜が積層されたものであり、該ガスバリア性塗布膜は、ポリビニルアルコール系樹脂又はエチレン・ビニルアルコール共重合体と1種以上のアルコキシドとが、相互に化学的に反応して、極めて強固な三次元網状複合ポリマー層を構成するものであるから、ガスバリア性に優れるとともに、クラックやピンホールを防止できる。

【0011】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、前記ガスバリア性塗布膜とヒートシール層との間にポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなるアンカーコート層が積層さ

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の第一は、基材フィルム、無機酸化物の蒸着膜、ガスバリア性塗布膜、アンカーコート層およびヒートシール層とを有するガスバリア性積層フィルムであって、

前記基材フィルム面に無機酸化物の蒸着膜を設け、該無機酸化物の蒸着膜の面上に一般式 $R^1_n M(O R^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数1~8の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、n+mは、Mの原子価を表す。) で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾルゲル法によって重縮合して得られるガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を設け、か

30

前記ガスバリア性塗布膜上に、ポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなるアンカーコート層を設け、該アンカーコート層上にヒートシール層を積層したことを特徴とする、ガスバリア性積層フィルムである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

(1) フィルムの層構成

本発明のガスバリア性積層フィルムは、図1(a)に示すように、基材フィルム(10)、無機酸化物の蒸着膜(20)、ガスバリア性塗布膜(30)、アンカーコート層(40)およびヒートシール層(50)とを有する。更に、図1(b)に示すように、基材フィルム(10)および蒸着膜(20)上にそれぞれ表面処理層(10')、(20')を有していても良い。また、図1(c)に示すように、更にアンカーコート層(40)上に印刷層(60)を有していてもよい。なお、前記印刷層(60)は、全面印刷であっても、部分印刷であってもよい。

40

【0014】

(2) 基材フィルム

本発明で使用しうる基材フィルムとしては、化学的ないし物理的強度に優れ、各無機酸化物の蒸着膜を製膜化する条件等に耐え、また、その無機酸化物の蒸着膜等の膜特性を損なうことなく良好に保持し得ることができる樹脂のフィルムを使用することができる。具

50

体的には、例えば、ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタル系樹脂、セルロース系樹脂、その他等の各種の樹脂のフィルムを使用することができる。本発明においては、上記の樹脂のフィルムの中でも、特に、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、ポリアミド系樹脂のフィルムを使用することが好ましいものである。なお、基材フィルムは、上記樹脂の未延伸フィルムや一軸方向または二軸方向に延伸した樹脂のフィルムなどのいずれのものでも使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明において、上記の各種の樹脂のフィルムとしては、例えば、上記の各種の樹脂の１種ないしそれ以上を使用し、押出法、キャスト成形法、Ｔダイ法、切削法、インフレーション法、その他等の製膜化法を用いて、上記の各種の樹脂を単独で製膜化する方法、あるいは、２種以上の各種の樹脂を使用して多層共押し出し製膜化する方法、更には、２種以上の樹脂を使用し、製膜化する前に混合して製膜化する方法等により、各種の樹脂のフィルムを製造し、更に、要すれば、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して１軸ないし２軸方向に延伸してなる各種の樹脂のフィルムを使用することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、各種の樹脂のフィルムの膜厚としては、６～２０００μｍ位、より好ましくは、９～１００μｍ位が望ましい。

【 0 0 1 7 】

なお、上記の各種の樹脂の１種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度、その他等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、極く微量から数十％まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。

【 0 0 1 8 】

上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料、その他等を使用することができる。更には、改質用樹脂等も使用することができる。

【 0 0 1 9 】

（ 3 ）表面処理

本発明では、上記の基材フィルムの一方向の面に無機酸化物の蒸着膜を形成するが、予め基材フィルムに表面処理をおこなってもよい。これによって無機酸化物の蒸着膜やガスバリア性塗布膜との密着性を向上させることができる。同様に、蒸着層上に表面処理を行ってもよい。

【 0 0 2 0 】

このような表面処理としては、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理、その他等の前処理などがある。

【 0 0 2 1 】

また、本発明で使用する各種フィルムの表面に、予め、プライマーコート剤、アンダーコート剤、あるいは、蒸着アンカーコート剤等を任意に塗布し、表面処理とすることもできる。なお、前記コート剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あ

るいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他等をビヒクルの主成分とする樹脂組成物を使用することができる。

【0022】

このような表面処理の中でも、特に、コロナ処理やプラズマ処理を行うことが好適である。例えばプラズマ処理としては、気体をアーク放電により電離させることにより生じるプラズマガスを利用して表面改質を行なうプラズマ処理がある。プラズマガスとしては、上記のほかに、酸素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の無機ガスを使用することができる。例えば、後記する化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成する直前に、インラインでプラズマ処理を行うことにより、基材フィルムの表面の水分、塵などを除去すると共にその表面の平滑化、活性化、その他等の表面処理を可能とすることができる。また、蒸着後にプラズマ処理を行い、密着性を向上させることもできる。本発明では、プラズマ処理としては、プラズマ出力、プラズマガスの種類、プラズマガスの供給量、処理時間、その他の条件を考慮してプラズマ放電処理を行うことが好ましい。また、プラズマを発生する方法としては、直流グロー放電、高周波放電、マイクロ波放電、その他の装置を使用することができる。また、大気圧プラズマ処理法によりプラズマ処理を行なうこともできる。

10

【0023】

なお、本発明においては、前記基材フィルム以外の他の樹脂フィルムの表面にも、無機酸化物の蒸着膜、ガスバリア性塗布膜、ヒートシール層、印刷層その他の層やフィルムとの密着性を向上させるために、前記いずれかの表面処理をおこなってもよい。例えば、本発明では、無機酸化物の蒸着膜にガスバリア性塗布膜を形成する際に、無機酸化物の蒸着膜にプラズマ処理を行い、このプラズマ処理面上にガスバリア性塗布膜を形成してもよい。また、前記ガスバリア性塗布膜上に印刷層を形成する場合には、予めガスバリア性塗布膜にプラズマ処理を行い、印刷層を形成してもよい。

20

【0024】

(4) 無機酸化物の蒸着膜

無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、化学気相成長法、物理気相成長法またはこれらを複合して、無機酸化物の蒸着膜の1層からなる単層膜あるいは2層以上からなる多層膜または複合膜を形成して製造することができる。

【0025】

化学気相成長法としては、例えば、プラズマ化学気相成長法、低温プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition法、CVD法) 等がある。具体的には、基材フィルムの一方の面に、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスを原料とし、キャリアーガスとして、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを使用し、更に、酸素供給ガスとして、酸素ガス等を使用し、低温プラズマ発生装置等を利用する低温プラズマ化学気相成長法を用いて酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

30

【0026】

上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができる。高活性の安定したプラズマが得られる点で、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが好ましい。

40

【0027】

上記の低温プラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法の一例を低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である図2を用いて説明する。

【0028】

本発明では、プラズマ化学気相成長装置221の真空チャンバー222内に配置された巻き出しロール223から基材フィルム201を繰り出し、更に、該基材フィルム201を、補助ロール224を介して所定の速度で冷却・電極ドラム225周面上に搬送する。一方、ガス供給装置226、227および、原料揮発供給装置228等から酸素ガス、不活性ガス、有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスその他等を供給して蒸着用混合ガス組

50

成物を調製し、これを原料供給ノズル229を通して真空チャンバー222内に導入する。該蒸着用混合ガス組成物を上記冷却・電極ドラム225周面上に搬送された基材フィルム201の上に供給し、グロー放電プラズマ230によってプラズマを発生させ照射し、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を製膜化する。次いで、上記で酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム201を補助ロール233を介して巻き取りロール234に巻き取れば、プラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。なお、冷却・電極ドラム225は、真空チャンバー222の外に配置されている電源231から所定の電力が印加され、冷却・電極ドラム225の近傍には、マグネット232を配置してプラズマの発生が促進されている。このように冷却・電極ドラムに電源から所定の電圧が印加されているため、真空チャンバー内の原料供給ノズルの開口部と冷却・電極ドラムとの近傍でグロー放電プラズマが生成される。このグロー放電プラズマは、混合ガスなかの1つ以上のガス成分から導出されるものであり、この状態で基材フィルムを一定速度で搬送させると、グロー放電プラズマによって、冷却・電極ドラム周面上の基材フィルムの上に、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。なお、図2中、符号235は真空ポンプを表す。

10

【0029】

本発明では、真空チャンバー内を真空ポンプにより減圧し、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$ Torr位、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-7}$ Torr位に調整することが好ましい。

【0030】

原料揮発供給装置は、原料である有機珪素化合物を揮発させ、ガス供給装置から供給される酸素ガス、不活性ガス等と混合させ、この混合ガスを原料供給ノズルを介して真空チャンバー内に導入させる。この際、混合ガス中の有機珪素化合物の含有量は、1～40%、酸素ガスの含有量は10～70%、不活性ガスの含有量は10～60%の範囲とすることが好ましく、例えば、有機珪素化合物：酸素ガス：不活性ガスの混合比を1：6：5～1：17：14程度とすることが出来る。なお、上記有機珪素化合物、不活性ガス、酸素ガスなどを供給する際の真空チャンバー内の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、好ましくは真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torrであることが好ましく、また、基材フィルムの搬送速度は、10～300m/分、好ましくは50～150m/分である。このようにして得られる酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜の形成は、基材フィルムの上に、プラズマ化した原料ガスを酸素ガスで酸化しながら SiO_x の形で薄膜状に形成されるので、当該形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜は、緻密で隙間の少ない、可撓性に富む連続層となり、従って、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜のバリア性は、従来の真空蒸着法等によって形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と比較してはるかに高く、薄い膜厚で十分なバリア性を得ることができる。また、 SiO_x プラズマにより基材フィルムの表面が清浄化され、基材フィルムの表面に、極性基やフリーラジカル等が発生するので、形成される酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜と基材フィルムとの密着性が高いものとなる。更に、酸化珪素等の無機酸化物の連続膜の形成時の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torrであって、従来の真空蒸着法により酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する時の真空度、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torrに比較して低真空度であるから、基材フィルムの原反交換時の真空状態設定時間を短くすることができ、真空度が安定しやすく製膜プロセスも安定化する。

20

30

40

【0031】

本発明において、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスを使用して形成される酸化珪素の蒸着膜は、有機珪素化合物等の蒸着モノマーガスと酸素ガス等とが化学反応し、その反応生成物が、基材フィルムの一方向の面に密着し、緻密な、柔軟性等に富む薄膜を形成するものであり、通常、一般式 SiO_x （ただし、Xは、0～2の数を表す）で表される酸化珪素を主体とする連続状の薄膜である。上記酸化珪素の蒸着膜としては、透明性、バリア性等の点から、一般式 SiO_x （ただし、Xは、1.3～1.9の数を表す。）で表される酸化珪素の蒸着膜を主体とする薄膜であることが好ましい。なお、Xの値は、蒸着モ

50

ノマーガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギー等により変化するが、一般的に、Xの値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。

【0032】

本発明において、酸化珪素の蒸着膜は、酸化珪素を主体とし、更に、炭素、水素、珪素または酸素の1種類、または2種類以上の元素からなる化合物の少なくとも1種類を化学結合等により含有する蒸着膜からなることを特徴とするものである。例えば、C-H結合を有する化合物、Si-H結合を有する化合物、または、炭素単位がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラーレン状等になっている場合、更に、原料の有機珪素化合物やそれらの誘導体を化学結合等によって含有する場合があるものである。例えば、CH₃部位を持つ

10

【0033】

更に、本発明では、酸化珪素の蒸着膜において、上記の化合物の含有量が酸化珪素の蒸着膜の表面から深さ方向に向かって減少していることが好ましい。これにより、酸化珪素の蒸着膜の表面では上記化合物等により耐衝撃性等が高められ、他方、基材フィルムとの界面では、上記化合物の含有量が少ないために基材フィルムと酸化珪素の蒸着膜との密接着性が強固なものとなる。

20

【0034】

本発明において、上記の酸化珪素の蒸着膜は、例えばX線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)、二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS)等の表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングする等して分析し、酸化珪素の蒸着膜の元素分析を行うことで、上記の物性を確認することができる。

30

【0035】

本発明において、上記酸化珪素の蒸着膜の膜厚は、50 ~ 4000 位であることが好ましく、より好ましくは100 ~ 1000 である。4000 より厚くなると、その膜にクラック等が発生する場合があります。一方、50 未満であると、バリア性の効果を奏することが困難になる場合があります。なお、膜厚は、例えば、株式会社理学製の蛍光X線分析装置(機種名、RIX2000型)を用いて、ファンダメンタルパラメーター法で測定することができる。また、酸化珪素の蒸着膜の膜厚を変更する手段としては、蒸着膜の体積速度を大きくする方法、すなわち、モノマーガスと酸素ガスを多くする方法や蒸着する速度を遅くする方法等によって行うことができる。

【0036】

本発明では、無機酸化物の蒸着膜として、無機酸化物の蒸着膜の1層だけでなく、2層あるいはそれ以上を積層した多層膜の状態でもよく、また、使用する材料も1種または2種以上の混合物で使用し、また、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

40

【0037】

本発明において、酸化珪素等の無機酸化物の蒸着膜を形成する有機珪素化合物等の蒸着用モノマーガスとしては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テ

50

トラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。これらの中でも、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された連続膜の特性等から、特に好ましい。なお、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス等を使用することができる。

【0038】

一方、本発明では、物理気相成長法によっても無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。このような物理気相成長法として、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、イオンクラスタービーム法等の物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition法、PVD法) などにより無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

10

【0039】

具体的には、金属または金属の酸化物を原料とし、これを加熱して蒸気化し、これを基材フィルム的一方の上に蒸着する真空蒸着法、または、原料として金属または金属の酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させて基材フィルム的一方の上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。なお、蒸着材料の加熱方式としては、例えば、抵抗加熱方式、高周波誘導加熱方式、エレクトロンビーム加熱方式 (EB) 等にて行うことができる。物理気相成長法による無機酸化物の薄膜を形成する方法について、巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図を示す図3を参照して説明する。

20

【0040】

まず、巻き取り式真空蒸着装置241の真空チャンパー242の中で、巻き出しロール243から繰り出す基材フィルム201は、ガイドロール244、245を介して、冷却したコーティングドラム246に案内される。上記の冷却したコーティングドラム246上に案内された基材フィルム201の上に、るつぼ247で熱せられた蒸着源248、例えば、金属アルミニウム、あるいは、酸化アルミニウム等を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素ガス吹出口249より酸素ガス等を噴出し、これを供給しながら、マスク250、250を介して、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を成膜化し、次いで、上記において、例えば、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム201を、ガイドロール251、252を介して送り出し、巻き取りロール253に巻き取ると物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。なお、上記巻き取り式真空蒸着装置を用いて、まず第1層の無機酸化物の蒸着膜を形成し、次いで、その上に無機酸化物の蒸着膜を更に形成し、または、上記巻き取り式真空蒸着装置を2連に接続し、連続的に、無機酸化物の蒸着膜を形成して、2層以上の多層膜からなる無機酸化物の蒸着膜を形成してもよい。

30

【0041】

金属または無機酸化物の蒸着膜としては、基本的には、金属の酸化物を蒸着した薄膜であればよく、例えば、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、カリウム (K)、スズ (Sn)、ナトリウム (Na)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、鉛 (Pb)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y) 等の金属の酸化物の蒸着膜を使用することができる。好ましくは、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al) 等の金属の酸化物の蒸着膜を挙げることができる。よって、上記の金属の酸化物の蒸着膜は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等のように金属酸化物と称することができ、その表記は、例えば、 SiO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 等のように MO_x (ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。) で表される。

40

【0042】

また、上記のXの値の範囲としては、ケイ素 (Si) は0を超え2以下、アルミニウム (Al) は0を超え1.5以下、マグネシウム (Mg) は0を超え1以下、カルシウム (

50

Ca) は 0 を超え 1 以下、カリウム (K) は 0 を超え 0.5 以下、スズ (Sn) は 0 を超え 2 以下、ナトリウム (Na) は 0 を超え 0.5 以下、ホウ素 (B) は 0 を超え 1.5 以下、チタン (Ti) は 0 を超え 2 以下、鉛 (Pb) は 0 を超え 1 以下、ジルコニウム (Zr) は 0 を超え 2 以下、イットリウム (Y) は 0 を超え 1.5 以下の範囲である。上記において $X = 0$ の場合は完全な金属であり、 X の範囲の上限は、完全に酸化した値である。本発明では、M としてケイ素やアルミニウムが好ましく、その際これらの X の値は、ケイ素 (Si) は 1.0 ~ 2.0、アルミニウム (Al) は 0.5 ~ 1.5 の範囲である。なお、無機酸化物の蒸着膜の膜厚は、使用する金属や金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50 ~ 2000、好ましくは、100 ~ 1000 の範囲内で任意に選択することができる。また、無機酸化物の蒸着膜としては、使用する金属または金属の酸化物としては、1 種または 2 種以上の混合物で使用し、異種の材質で混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

10

20

30

40

50

【0043】

更に、本発明では、例えば物理気相成長法と化学気相成長法の両者を併用して異種の無機酸化物の蒸着膜の 2 層以上からなる複合膜を形成して使用することもできる。

【0044】

上記の異種の無機酸化物の蒸着膜の 2 層以上からなる複合膜としては、まず、基材フィルムの上に、化学気相成長法により、緻密で柔軟性に富み、比較的クラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着膜を設け、次いで、該無機酸化物の蒸着膜の上に、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を設けて、2 層以上からなる複合膜からなる無機酸化物の蒸着膜を構成することが好ましいものである。上記とは逆に、基材フィルムの上に、先に、物理気相成長法により、無機酸化物の蒸着膜を設け、次に、化学気相成長法により、緻密で、柔軟性に富み、比較的クラックの発生を防止し得る無機酸化物の蒸着膜を設けて、2 層以上からなる複合膜からなる無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。

【0045】

(5) ガスバリア性塗布膜

本発明で使用するガスバリア性塗布膜としては、一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ (ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、M は、金属原子を表し、n は、0 以上の整数を表し、m は、1 以上の整数を表し、 $n + m$ は、M の原子価を表す。) で表される少なくとも 1 種以上のアルコキシドと、ポリビニルアルコール系樹脂及び / 又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾル-ゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合してなるガスバリア性組成物からなる塗布膜であり、該組成物を上記基材フィルム層上の無機酸化物の蒸着膜の上に塗工して塗布膜を設け、20 ~ 180、かつ上記の基材フィルム層の融点以下の温度で 30 秒 ~ 10 分間加熱処理して形成することができる。

【0046】

また、前記ガスバリア性組成物を上記基材フィルム層上の無機酸化物の蒸着膜の上に塗工して塗布膜を 2 層以上重層し、20 ~ 180、かつ、上記基材フィルム層の融点以下の温度で 30 秒 ~ 10 分間加熱処理し、ガスバリア性塗布膜を 2 層以上重層した複合ポリマー層を形成してもよい。

【0047】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ で表されるアルコキシドとしては、アルコキシドの部分加水分解物、アルコキシドの加水分解縮合物の少なくとも 1 種以上を使用することができ、また、上記アルコキシドの部分加水分解物としては、アルコキシ基のすべてが加水分解されるものに限定されず、1 個以上が加水分解されているもの、および、その混合物であってもよく、更に、加水分解の縮合物としては、部分加水分解アルコキシドの 2 量体以上のもの、具体的には、2 ~ 6 量体のものを使用してもよい。

【0048】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 中、 R^1 としては、分岐を有していてもよい炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エ

チル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基などを挙げることができる。

【0049】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 中、 R^2 としては、分岐を有していてもよい炭素数 1 ~ 8、より好ましくは 1 ~ 5、特に好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、その他等を挙げることができる。なお、同一分子中に複数の (OR^2) が存在する場合には、 (OR^2) は同一であっても、異なってもよい。

【0050】

上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ 中、*M* で表される金属原子としては、ケイ素、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、その他等を例示することができる。

10

【0051】

本発明においてケイ素であることが好ましい。この場合、本発明で好ましく使用できるアルコキシドとしては、上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ において $n = 0$ の場合には、一般式 $Si (OR^a)_4$ (ただし、式中、*R^a* は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。) で表されるものである。上記において、*R^a* としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、その他等が用いられる。このようなアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン $Si (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシシラン $Si (OC_2H_5)_4$ 、テトラプロポキシシラン $Si (OC_3H_7)_4$ 、テトラブトキシシラン $Si (OC_4H_9)_4$ 等を例示することができる。

20

【0052】

また、*n* が 1 以上の場合には、一般式 $R^b_n Si (OR^c)_{4-m}$ (ただし、式中、*m* は、1、2、3 の整数を表し、*R^b*、*R^c* は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、その他を表わす。) で表されるアルキルアルコキシシランを使用することができる。このようなアルキルアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン $CH_3 Si (OCH_3)_3$ 、メチルトリエトキシシラン $CH_3 Si (OC_2H_5)_3$ 、ジメチルジメトキシシラン $(CH_3)_2 Si (OCH_3)_2$ 、ジメチルジエトキシシラン $(CH_3)_2 Si (OC_2H_5)_2$ 、その他等を使用することができる。本発明では、上記のアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等は、単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

30

【0053】

また、本発明において、上記のアルコキシシランの縮重合物も使用することができ、具体的には、例えば、ポリテトラメトキシシラン、ポリテトラエトキシシラン、その他等を使用することができる。

【0054】

本発明では、上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ で表されるアルコキシドとして、*M* が *Zr* であるジルコニウムアルコキシドも好適に使用することができる。例えば、テトラメトキシジルコニウム $Zr (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシジルコニウム $Zr (OC_2H_5)_4$ 、テトラ*i*プロポキシジルコニウム $Zr (iso - OC_3H_7)_4$ 、テトラ*n*ブトキシジルコニウム $Zr (OC_4H_9)_4$ 、その他等を例示することができる。

40

【0055】

また、上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ で表されるアルコキシドとして、*M* が *Ti* であるチタニウムアルコキシドを好適に使用することができ、例えば、テトラメトキシチタニウム $Ti (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシチタニウム $Ti (OC_2H_5)_4$ 、テトライソプロポキシチタニウム $Ti (iso - OC_3H_7)_4$ 、テトラ*n*ブトキシチタニウム $Ti (OC_4H_9)_4$ 、その他等を例示することができる。

【0056】

また、上記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ で表されるアルコキシドとして、*M* が *Al* であるアルミニウムアルコキシドを使用することができ、例えば、テトラメトキシアルミニウム $Al (OCH_3)_4$ 、テトラエトキシアルミニウム $Al (OC_2H_5)_4$ 、テトライソプロポキシアルミニウム $Al (iso - OC_3H_7)_4$ 、テトラ*n*ブトキシアルミニウム $Al (OC_4$

50

H₉)₄、その他等を使用することができる。

【0057】

本発明では、上記アルコキシドは、2種以上を併用してもよい。例えばアルコキシシランとジルコニウムアルコキシドを混合して用いると、得られるガスバリア性積層フィルムの靱性、耐熱性等を向上させることができ、また、延伸時のフィルムの耐レトルト性などの低下が回避される。この際、ジルコニウムアルコキシドの使用量は、上記アルコキシシラン100質量部に対して10質量部以下の範囲である。10質量部を越えると、形成されるガスバリア性塗布膜が、ゲル化し易くなり、また、その膜の脆性が大きくなり、基材フィルム層を被覆した際にガスバリア性塗布膜が剥離し易くなる傾向にあることから好ましくないものである。

10

【0058】

また、アルコキシシランとチタニウムアルコキシドを混合して用いると、得られるガスバリア性塗布膜の熱伝導率が低くなり、耐熱性が著しく向上する。この際、チタニウムアルコキシドの使用量は、上記のアルコキシシラン100質量部に対して5質量部以下の範囲である。5質量部を越えると、形成されるガスバリア性塗布膜の脆性が大きくなり、基材フィルム層を被覆した際に、ガスバリア性塗布膜が剥離し易くなる場合がある。

【0059】

本発明で使用するポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、ポリビニルアルコール系樹脂、またはエチレン・ビニルアルコール共重合体を単独で各々使用することができ、あるいは、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用することができる。本発明では、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用することにより、ガスバリア性、耐水性、耐候性、その他等の物性を著しく向上させることができる。

20

【0060】

ポリビニルアルコール系樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせ使用する場合、それぞれの配合割合としては、質量比で、ポリビニルアルコール系樹脂：エチレン・ビニルアルコール共重合体 = 10 : 0.05 ~ 10 : 6 位であることが好ましい。

【0061】

また、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体の含有量は、上記のアルコキシドの合計量100質量部に対して5 ~ 500質量部の範囲であり、好ましくは20 ~ 200質量部の配合割合である。500質量部を越えると、ガスバリア性塗布膜の脆性が大きくなり、得られるガスバリア性積層フィルムの耐水性および耐候性等が低下する場合がある。一方、5質量部を下回るとガスバリア性が低下する場合がある。

30

【0062】

前記ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体において、ポリビニルアルコール系樹脂としては、一般に、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものを使用することができる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコール系樹脂でも、酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールでも、OH基が変性された変性ポリビニルアルコール系樹脂でもよく、特に限定されるものではない。このようなポリビニルアルコール系樹脂としては、株式会社クラレ製のRSポリマーである「RS-110 (ケン化度 = 99%、重合度 = 1,000)」、同社製の「クラレポパールLM-20SO (ケン化度 = 40%、重合度 = 2,000)」、日本合成化学工業株式会社製の「ゴーセノールNM-14 (ケン化度 = 99%、重合度 = 1,400)」等を例示することができる。

40

【0063】

また、エチレン・ビニルアルコール共重合体としては、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物、すなわち、エチレン - 酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られ

50

るものを使用することができる。例えば、酢酸基が数十モル%残存している部分ケン化物から、酢酸基が数モル%しか残存していないかまたは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではない。ただし、ガスバリア性の観点から好ましいケン化度は、80モル%以上、より好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、95モル%以上であるものを使用することが好ましい。なお、上記エチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンに由来する繰り返し単位の含量（以下「エチレン含量」ともいう）は、通常、0～50モル%、好ましくは、20～45モル%であるものが好ましい。このようなエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、株式会社クラレ製、「エパールEP-F101（エチレン含量；32モル%）」、日本合成化学工業株式会社製、「ソアノールD2908（エチレン含量；29モル%）」等を例示することができる。

10

【0064】

本発明で使用するガスバリア性組成物は、前記一般式 $R^1_n M (OR^2)_m$ （ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数1～8の有機基を表し、Mは、金属原子を表し、nは、0以上の整数を表し、mは、1以上の整数を表し、n+mは、Mの原子価を表す。）で表される少なくとも1種以上のアルコキシドと、上記のようなポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体とを含有し、更に、ゾル-ゲル法触媒、酸、水、および、有機溶剤の存在下に、ゾルゲル法によって重縮合して得たガスバリア性組成物である。上記ガスバリア性組成物を調製するに際し、シランカップリング剤等を添加してもよい。

20

【0065】

本発明で好適に使用できるシランカップリング剤としては、既知の有機反応性基含有オルガノアルコキシシランを広く使用することができる。例えば、エポキシ基を有するオルガノアルコキシシランが好適であり、それには、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、あるいは、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を使用することができる。このようなシランカップリング剤は、1種ないし2種以上を混合して用いてもよい。なお、シランカップリング剤の使用量は、上記アルコキシシラン100質量部に対して1～20質量部の範囲内である。20質量部以上を使用すると、形成されるガスバリア性塗布膜の剛性と脆性とが大きくなり、また、ガスバリア性塗布膜の絶縁性および加工性が低下する場合がある。

30

【0066】

また、ゾル-ゲル法触媒とは、主として、重縮合触媒として使用される触媒であり、水に実質的に不溶であり、かつ有機溶媒に可溶性第三アミンなどの塩基性物質が用いられる。例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、その他等を使用することができる。本発明においては、特に、N,N-ジメチルベンジルアミンが好適である。その使用量は、アルコキシド、および、シランカップリング剤の合計量100質量部当たり、0.01～1.0質量部である。

【0067】

また、上記ガスバリア性組成物において用いられる「酸」としては、上記ゾル-ゲル法において、主として、アルコキシドやシランカップリング剤などの加水分解のための触媒として用いられる。例えば、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸、ならびに、酢酸、酒石酸などの有機酸、その他等を使用することができる。上記酸の使用量は、アルコキシドおよびシランカップリング剤のアルコキシド分（例えばシリケート部分）の総モル量に対し0.001～0.05モルを使用することが好ましい。

40

【0068】

更に、上記のガスバリア性組成物においては、上記のアルコキシドの合計モル量1モルに対して0.1～100モル、好ましくは、0.8から2モルの割合の水をもちいることができる。水の量が2モルを越えると、上記アルコキシシランと金属アルコキシドとから得られるポリマーが球状粒子となり、更に、この球状粒子同士が3次元的に架橋し、密度の低い、多孔性のポリマーとなり、そのような多孔性のポリマーは、ガスバリア性積層フ

50

ィルムのガスバリア性を改善することができなくなる。また、上記の水の量が 0.8 モルを下回ると、加水分解反応が進行しにくくなる場合がある。

【0069】

更に、上記のガスバリア性組成物において用いられる有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、その他等を用いることができる。なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体は、上記アルコキシドやシランカップリング剤などを含む塗工液中で溶解した状態で取り扱われることが好ましく、上記有機溶媒の中から適宜選択することができる。例えば、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせる場合には、n-ブタノールを使用することが好ましい。なお、溶媒中に可溶化されたエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用することもでき、例えば、日本合成化学工業株式会社製、商品名「ソアノール」などを好適に使用することができる。上記の有機溶媒の使用量は、通常、上記アルコキシド、シランカップリング剤、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体、酸およびゾル-ゲル法触媒の合計量 100 質量に対して 30 ~ 50 質量部である。

10

【0070】

本発明において、基材フィルムに無機酸化物の蒸着層を設け、更にガスバリア性塗布膜を形成するには以下の方法で行うことができる。

【0071】

20

まず、上記のアルコキシシラン等のアルコキシド、シランカップリング剤、ポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体、ゾル-ゲル法触媒、酸、水、有機溶媒、および、必要に応じて、金属アルコキシド等を混合し、ガスバリア性組成物を調製する。混合により、ガスバリア性組成物(塗工液)は、重縮合反応が開始および進行する。

【0072】

基材フィルム層上の無機酸化物の蒸着膜の上に、常法により、上記のガスバリア性組成物を塗布し、および乾燥する。この乾燥工程によって、上記のアルコキシシラン等のアルコキシド、金属アルコキシド、シランカップリング剤およびポリビニルアルコール系樹脂及び/又はエチレン・ビニルアルコール共重合体等の重縮合が更に進行し、塗布膜が形成される。第一の塗布膜の上に、更に上記塗布操作を繰り返して、2層以上からなる複数の塗布膜を形成してもよい。

30

【0073】

次いで、上記ガスバリア性組成物を塗布した基材フィルム層を 20 ~ 180、かつ基材フィルム層の融点以下の温度、好ましくは、50 ~ 160 の範囲の温度で、10秒 ~ 10分間加熱処理する。前記無機酸化物の蒸着膜の上に、上記ガスバリア性組成物によるガスバリア性塗布膜を1層ないし2層以上形成してもよい。

【0074】

なお、エチレン・ビニルアルコール共重合体単独、またはポリビニルアルコール系樹脂とエチレン・ビニルアルコール共重合体との両者を用いて得られたガスバリア性積層フィルムは、熱水処理後のガスバリア性に優れる。一方、ポリビニルアルコール系樹脂のみを使用してガスバリア性積層フィルムを製造した場合には、予め、ポリビニルアルコール系樹脂を使用したガスバリア性組成物を塗工して第1の塗布膜を形成し、次いで、その塗布膜の上に、エチレン・ビニルアルコール共重合体を含むガスバリア性組成物を塗工して第2の塗布膜を形成し、それらの複合層を形成すると、熱水処理後のガスバリア性を向上させることができる。

40

【0075】

更に、上記エチレン・ビニルアルコール共重合体を含むガスバリア性組成物により塗布膜を形成し、または、ポリビニルアルコール系樹脂およびエチレン・ビニルアルコール共重合体とを組み合わせるガスバリア性組成物により塗布膜を形成し、これら

50

を複数層積層する場合には、層間の塗布膜中の複合ポリマー同士も縮合し、層と層との間が強固に結合する。

【0086】

更に、シランカップリング剤の有機反応性基や、加水分解によって生じた水酸基が、基材フィルム層、または、基材フィルム層上の無機酸化物の蒸着膜の表面の水酸基等と結合するため、基材フィルム層、または前記無機酸化物の蒸着膜表面と、塗布膜との接着性も良好なものとなる。このように、本発明においては、無機酸化物の蒸着膜とガスバリア性塗布膜とが、例えば、加水分解・共縮合反応による化学結合、水素結合、あるいは、配位結合などを形成するため、無機酸化物の蒸着膜とガスバリア性塗布膜との密着性が向上し、その2層の相乗効果により、より良好なガスバリア性の効果を発揮し得る。

10

【0087】

なお、本発明では、添加される水の量をアルコキシド類1モルに対して0.8~2モル、好ましくは1.0~1.7モルに調節した場合には、上記直鎖状のポリマーが形成される。このような直鎖状ポリマーは結晶性を有し、非晶質部分の中に多数の微小の結晶が埋包された構造をとる。このような結晶構造は、結晶性有機ポリマー（例えば、塩化ビニリデンやポリビニルアルコール）と同様であり、さらに極性基（OH基）が部分的に分子内に存在し、分子の凝集エネルギーが高く分子鎖剛性も高いため、特にガスバリア性（ O_2 、 N_2 、 H_2O 、 CO_2 、その他等の透過を遮断、阻止する）に優れる。特に、 N_2 、 CO_2 ガス等を充填した、いわゆる、ガス充填包装に用いた場合には、その優れたガスバリア性が、充填ガスの保持に極めて有効となる。これにより、本発明にかかるガスバリア性積層フィルムは、熱水処理、特に、高圧熱水処理（レトルト処理）に優れ、極めて優れたガスバリア性特性を示す。

20

【0088】

上記の本発明のガスバリア性組成物を塗布する方法としては、例えば、グラビアロールコーターなどのロールコート、スプレーコート、スピンコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アプリケーション等の塗布手段により、1回あるいは複数回の塗布で、乾燥膜厚が、0.01~30 μm 、好ましくは、0.1~10 μm 位の塗布膜を形成することができ、更に、通常的环境下、50~300、好ましくは、70~200の温度で、0.005~60分間、好ましくは、0.01~10分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、本発明のガスバリア性塗布膜を形成することができる。

30

【0089】

(6)アンカーコート層

本発明では、前記ガスバリア性塗布膜上にポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなるアンカーコート層を積層する。

【0090】

ポリエチレンイミンとしては、例えば、エチレンイミンを酸触媒の存在下、開環重合させることによって合成される。一般に、下記式で示されるような完全な線状高分子ではなく、含まれる窒素原子上の活性水素原子の反応性に由来して、1級、2級、3級アミンを1:2:1の割合で含む分岐構造を有する。本発明ではこのような分岐構造を含む高分子化合物を好適に使用することができる。これにより、上記ガスバリア性塗布膜に含まれる反応基と結合でき、柔軟かつ密接にガスバリア性塗布膜とヒートシール層とを密着することができる。

40

【0091】

リエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他等の樹脂の1種ないしそれ以上を任意に添加して組成物を調製してもよい。

【0096】

アンカーコート剤を溶解する溶剤は、アンカーコート剤を溶解することが可能な溶剤であればよく、有機溶剤・水系溶剤などを単独または混合液として用いることができる。

【0097】

上記組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法等により、上記ガスバリア性塗布膜の上にコーティングし、しかる後、コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去し、更に、要すれば、エージング処理等を行って、本発明にかかるアンカーコート層を形成してもよい。なお、本発明において、アンカーコート層の膜厚としては、例えば、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)が望ましい。本発明においては、上記のようなアンカーコート層により、ガスバリア性塗布膜とヒートシール層等との密着性を向上させると共にアンカーコート層の伸長度を向上させ、例えば、ラミネート加工、あるいは、製函加工等の後加工適性を向上させ、後加工時における無機酸化物の蒸着膜のクラック等の発生を防止することができる。

10

【0098】

(7) ヒートシール層

ヒートシール層としては、熱によって溶融し相互に融着し得る各種のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂、その他等を使用することができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン・オレフィン共重合体、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂を使用することができる。本発明においては、上記のような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、これを押出機等を用いて溶融押出して、アンカーコート層等を介して、溶融押出樹脂層を溶融押出積層することにより、あるいは、上記のような樹脂の1種ないし2種以上を使用し、予め、これから樹脂のフィルムないしシートを製造し、その樹脂のフィルムないしシートを、ラミネート用接着剤層等を介してドライラミネート積層することにより、ヒートシール層を形成することができる。

20

30

【0099】

本発明の特徴の一つは、ポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物からなるアンカーコート層の上にヒートシール層を形成することにより、低密度ポリエチレンをヒートシール層として使用した場合にも、ラミネート強度を向上させることができる。この点について詳記すれば、低密度ポリエチレン、あるいは、直鎖状(線状)低密度ポリエチレンは $330 \sim 350$ 位に加熱して溶融押出するため、ガスバリア性積層フィルムを構成する酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜に、その $330 \sim 350$ 位の加熱温度が作用し、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜にクラック等が発生し易く、酸素ガス、水蒸気等の透過を阻止するバリア性に著しく劣化させてしまう場合があった。そのため、より低温で溶融押出積層することができるエチレン・不飽和カルボン酸またはそのエステル化物との共重合体を使用される場合がある。しかしながら本発明では、基材フィルム面に無機酸化物の蒸着膜を設け、該無機酸化物の蒸着膜の面上に上記ガスバリア性塗布膜を設け、この上に、ポリエチレンイミンを含むアンカーコート組成物

40

50

からなるアンカーコート層を設けることで、該アンカーコート層上にヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂からなるヒートシール層を積層した場合にも、ポリエチレンイミンによって層間のラミネート強度を向上することができるため、ガスバリア性積層フィルムにおいて、十分な接着強度とガスバリア性を確保することができる。

【0100】

本発明において、ヒートシール層の厚さとしては、5～200 μm 位、好ましくは、10～100 μm 位が望ましいものである。

【0101】

(8) 熱接着性樹脂層

本発明では、アンカーコート層とヒートシール層との間に、熱接着性樹脂層を設けることができる。このような熱接着性樹脂層としては、熱によって溶融し相互に融着し得る各種のヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂等を使用することができ、上記ヒートシール層と同一の樹脂を使用してもよい。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等の樹脂からなる1種以上の樹脂がある。この熱接着性樹脂層を構成する樹脂を溶融押出しによって形成すると、アンカーコート層と熱接着性樹脂層とを優れた密接性をもって接着することができる。次いで、上記ヒートシール層を構成する樹脂からなるフィルムを前記熱接着性樹脂層に積層し、本発明のガスバリア性積層フィルムとすることができる。

10

20

30

40

50

【0102】

前記したように、本発明は、ポリエチレンイミンを含むアンカーコート層を使用し、該アンカーコート層上に熱にして溶融し相互に溶着しうるヒートシール層または熱接着性樹脂層を積層することで、より低温で溶融及び接着するエチレン-不飽和カルボン酸またはそのエステル化物との共重合体からなる接着層を設けることなく、ラミネート強度を向上できる点に特徴がある。したがって、アンカーコート層上に熱接着性樹脂層を溶融押出しによって積層した場合には、該熱接着性樹脂層上に積層されるヒートシール層は、溶融押出しに限定されず、ラミネート接着剤などを介してドライラミネーション法によって接着されるものであってもよい。

【0103】

(9) 印刷層

本発明においては、上記ガスバリア性積層フィルムを形成するいずれかの層間に所望の印刷模様層を形成することができるものである。上記の印刷模様層としては、例えば、基材フィルムやガスバリア性塗布膜の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他からなる所望の印刷絵柄を形成することにより構成することができる。

【0104】

上記インキ組成物について、インキ組成物を構成するビヒクルとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラ

ール系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化型ポリ(メタ)アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルオキシエチルセルロースなどの繊維素系樹脂、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム系樹脂、石油系樹脂、ロジン、カゼインなどの天然樹脂、アマニ油、大豆油などの油脂類、その他の樹脂の1種ないし2種以上の混合物を使用することができる。本発明において、上記のようなビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、染料・顔料などの着色剤の1種ないし2種以上を加え、さらに必要ならば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤などで十分に混練してなる各種の形態からなるインキ組成物を使用することができる。

10

【0105】

印刷層は、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を表刷り印刷しても、あるいは裏刷り印刷してもよく、全面印刷でも、部分印刷でもよい。

【0106】

(10)他の積層材

本発明においては、ガスバリア性積層フィルムは、その使用の際に物理的にも化学的にも過酷な条件におかれる場合があり、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求される。このため、本発明には、上記ガスバリア性積層フィルムに更に、上記諸条件を充足する材料を任意に選択して積層することができる。このような積層材としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(A S系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(A B S系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムなどがある。これらのフィルムは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、用途に応じて、数 μm から300 μm 位の範囲から選択して使用することができる。これらのフィルムは、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。その他、例えば、セロハン等のフィルム、各種の紙基材、合成紙等も使用することができる。

20

30

【0107】

本発明では、他の積層材を積層する際に、例えばラミネート用接着剤を使用し、ドライラミネート積層法を用いて積層することができる。ラミネート用接着剤としては、ポリ酢酸ビニル系接着剤、アクリル酸のエチル、ブチル、2-エチルヘキシルエステルなどのホモポリマーもしくはこれらとメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレンなどとの共重合体などからなるポリアクリル酸エステル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸などのモノマーとの共重合体などからなるエチレン共重合体系接着剤、セルロース系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、尿素樹脂またはメラミン樹脂などからなるアミノ樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、反応型(メタ)アクリル酸系接着剤、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴムなどからなる無機系接着剤、シリコン系接着剤、アルカリ金属

40

50

シリケート、低融点ガラスなどからなる無機系接着剤、その他の接着剤を使用することができる。

【0108】

より好ましくは、例えば、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートなどの芳香族ポリイソシアナート、またはヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナートなどの脂肪族ポリイソシアナート等の多官能イソシアナートと、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリアクリレートポリオール、その他のヒドロキシル基含有化合物との反応によって得られるポリエーテルポリウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン系樹脂、ポリアクリレートポリウレタン系樹脂を主成分とするものである。これらによれば、柔軟性と屈曲性に富む薄膜を形成することができ、その引っ張り伸長度を向上させ、無機酸化物からなるバリア性薄膜層に対し、柔軟性、屈曲性などを有する被膜として作用し、ラミネート加工、印刷加工などの加工適性を向上させ、無機酸化物からなるバリア性薄膜層へのクラックなどの発生を回避することができる。

10

【0109】

これらの接着剤の組成系は、水性型、溶液型、エマルジョン型、分散型などのいずれの組成物形態でもよく、その性状はフィルム、シート状、粉末状、固形状などのいずれでもよい。更に、反応機構として、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶着型、熱圧型などのいずれでもよい。また、ラミネート用接着剤の使用量には特に限定はないが、一般には、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)である。上記ラミネート用接着剤は、ロールコート、グラビアコート、キスコートその他のコート法や印刷法によって行うことができる。

20

【0110】

(11) ガスバリア性積層フィルム

本発明のガスバリア性積層フィルムは、上記した材料を使用してガスバリア性積層フィルムを製造するには、通常積層材をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法、その他等で行うことができる。

【0111】

本発明において、上記のようなバリア性積層フィルムを使用して包装用容器を製造することができる。例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した積層材を使用し、その内層のヒートシール性フィルムの面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。その製袋方法としては、上記の積層材を、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。また、例えば、自立性包装袋(スタンディングパウチ)等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の積層フィルムを使用してチューブ容器等も製造することができる。

30

40

【0112】

上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

【0113】

本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘

50

着剤等の化学品、化粧品、医薬品、ケミカルカイロ等の雑貨品、その他等の各種の物品の充填包装に使用されるものである。本発明においては、例えば、醤油、ソース、スープ等を充填包装する液体用小袋、生菓子等を充填包装する軟包装用袋、あるいは、ボイルあるいはレトルト食品等を充填包装する軟包装用袋等の液体飲食物あるいは水分等を含む飲食物等を充填包装する包装用容器などとして有用なものである。

【実施例】

【0114】

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は何ら本発明を制限するものではない。

【0115】

実施例 1

(1) 一方にコロナ処理面を有する厚さ $12\ \mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、次いで、下記に示す条件で、上記の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に、厚さ $120\ \text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着膜を形成した。

【0116】

すなわち、原料であるヘキサメチルジシロキサン（以下、HMDSOという。）を前記コロナ処理面に、導入ガス量；ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = $1.0 : 3.0 : 3.0$ （単位：slm）、真空チャンパー内の真空度； $2 \sim 6 \times 10^{-6}\ \text{mBar}$ 、蒸着チャンパー内の真空度； $2 \sim 5 \times 10^{-3}\ \text{mBar}$ 、冷却・電極ドラム供給電力； $10\ \text{kW}$ 、ライン速度； $100\ \text{m/min}$ で供給した。

【0117】

次に、膜厚 $120\ \text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着膜を形成した直後に、酸化珪素の蒸着膜面に、グロー放電プラズマ発生装置を使用し、パワー $9\ \text{kW}$ 、酸素ガス（ O_2 ）：アルゴンガス（ Ar ） = $7.0 : 2.5$ （単位：slm）からなる混合ガスを使用し、混合ガス圧 $6 \times 10^{-5}\ \text{Torr}$ 、処理速度 $420\ \text{m/min}$ で酸素/アルゴン混合ガスプラズマ処理を行って、酸化珪素の蒸着膜面の表面張力を $54\ \text{dyn/cm}$ 以上向上させてプラズマ処理面を形成した。

【0118】

(2) 次に、表 1 に示す組成に従って調製した組成 a の混合液に、予め調製した組成 b の加水分解液を加えて攪拌し、無色透明のバリアー塗工液を得た。

【0119】

【表 1】

組成	成分	質量 (%)
a	ポリビニルアルコール	2.3
	イソプロピルアルコール	2.7
	H_2O	51.2
b	エチルシリケート	16.6
	シランカップリング剤	0.2
	イソプロピルアルコール	3.9
	0.5N 塩酸水溶液	0.5
	H_2O	22.6
合計		100.0

上記で製造したバリア性塗工液を使用し、これをグラビアロールコート法により前記(1)のプラズマ処理面上にコーティングし、次いで、 $140\ \text{°C}$ で60秒間、加熱処理して

、厚さ0.3 μm (乾燥状態) のガスバリア性塗布膜を形成した。

【0120】

(3) 次に、上記(2)で形成したガスバリア性塗布膜に、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤をグラビアロールコート法により、膜厚0.1 g/m² (乾燥状態) になるようにコーティングおよび乾燥してアンカーコート層を形成した。

【0121】

(4) 押出ラミネート機を用いて上記で形成したアンカーコート層の面に、低密度ポリエチレンを、押出温度310、押出膜厚30 μmに押出ラミネートして熔融押出樹脂層を形成し、しかる後、40で3日間エージング処理を施してガスバリア性積層フィルムを製造した。

10

【0122】

実施例2

基材フィルムとして、一方にコロナ処理面を有する厚さ15 μmの2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、蒸着条件として、反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = 1 : 11 : 10 (単位：slm)、真空チャンバー内の真空度：5.2 × 10⁻⁶ mbar、蒸着チャンバー内の真空度：5.1 × 10⁻² mbar、冷却・電極ドラム供給電力：18 kW、フィルムの搬送速度：70 m/分として厚さ150の酸化ケイ素の蒸着膜を上記2軸延伸ナイロンフィルムのコロナ処理面に形成した以外は、実施例1と同様に操作して、ガスバリア性積層フィルムを製造した。

20

【0123】

実施例3

基材フィルムとして、一方にコロナ処理面を有する厚さ12 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これを巻き取り式の真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、蒸着条件として、アルミニウムを蒸着源として酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による真空蒸着法により、蒸着チャンバー内の真空度2 × 10⁻⁴ mbar、巻き取りチャンバー内の真空度：2 × 10⁻² mbar、電子ビーム電力：25 kW、フィルムの搬送速度：240 m/分としてコロナ処理面上に膜厚200の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した以外は、実施例1と同様に操作して、ガスバリア性積層フィルムを製造した。

30

【0124】

実施例4

基材フィルムとして、一方にコロナ処理面を有する厚さ15 μmの2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、これを巻き取り式の真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、蒸着条件として、アルミニウムを蒸着源として酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による真空蒸着法により、蒸着チャンバー内の真空度7.2 × 10⁻⁶ mbar、巻き取りチャンバー内の真空度：1.0 × 10⁻⁶ mbar、電子ビーム電力：40 kW、フィルムの搬送速度：500 m/分としてコロナ処理面上に膜厚200の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した以外は、実施例1と同様に操作して、ガスバリア性積層フィルムを製造した。

40

【0125】

実施例5

実施例の(1)~(3)と同様にして、基材フィルム(一方にコロナ処理面を有する厚さ12 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム)に酸化珪素の蒸着膜、プラズマ処理面、ガスバリア性塗布膜およびアンカーコート層を積層したフィルムを製造した。

【0126】

次に、上記で製造したフィルムの厚さ12 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの面を対向させ、その層間を低密度ポリエチレンを押し出温度310、押し出膜厚15 μmで押し出ラミネートして貼り合せ、層間に30 μmのポリエチレンフィルムを設けたガスバリア性積層フィルムを製造した。

50

【 0 1 2 7 】

比較例 1

実施例 1 の (1) ~ (3) と同様にして、厚さ 1 2 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに、酸化珪素の蒸着膜、プラズマ処理面、ガスバリア性塗布膜を積層したフィルムを製造した。

【 0 1 2 8 】

次に、前記ガスバリア性塗布膜上に低密度ポリエチレンを押し出温度 3 1 0 、押し出膜厚 3 0 μm で押し出ラミネートして溶融押し出樹脂層を形成し、しかる後、4 0 で 3 日間エージング処理を施して比較ガスバリア性積層フィルムを製造した。

【 0 1 2 9 】

比較例 2

実施例 1 の (1) ~ (3) と同様にして、厚さ 1 2 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに、酸化珪素の蒸着膜、プラズマ処理面、ガスバリア性塗布膜を積層したフィルムを製造した。

【 0 1 3 0 】

次に、前記ガスバリア性塗布膜上にエチレン - メタクリル酸共重合体を押し出温度 2 8 0 、押し出膜厚 3 0 μm で押し出ラミネートして溶融押し出樹脂層を形成し、しかる後、4 0 で 3 日間エージング処理を施して比較ガスバリア性積層フィルムを製造した。

【 0 1 3 1 】

比較例 3

実施例 5 の (1) と同様にして、厚さ 1 2 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに、酸化珪素の蒸着膜、およびプラズマ処理面を形成した。

【 0 1 3 2 】

次に、上記プラズマ処理面上にポリエチレンイミン系プライマーコート剤をグラビアロールコート法により、膜厚 0 . 1 g / m^2 (乾燥状態) になるようにコーティングおよび乾燥してプライマーコート層を形成した。

【 0 1 3 3 】

次に、前記プライマーコート層に低密度ポリエチレンを押し出温度 3 1 0 、押し出膜厚 3 0 μm で押し出ラミネートして溶融押し出樹脂層を形成し、しかる後、4 0 で 3 日間エージング処理を施して比較ガスバリア性積層フィルムを製造した。

【 0 1 3 4 】

評価方法

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 で製造したフィルムについて、ガスバリア性、ラミネート強度を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 5 】

(1) ガスバリア性

(i) 酸素透過度の測定 :

温度 2 3 、湿度 9 0 % R H の条件で、米国、モコン (M O C O N) 社製の測定機 [機種名、オクストラン (O X - T R A N 2 / 2 0)] にて測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

(i i) 水蒸気透過度の測定 :

温度 4 0 、湿度 9 0 % R H の条件で、米国、モコン (M O C O N) 社製の測定機 [機種名、パーマトラン (P E R M A T R A N 3 / 3 1)] にて測定した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、酸素透過度の単位は、[$\text{cc} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot 2 3 \cdot 9 0 \% \text{RH}$] であり、水蒸気透過度の単位は、[$\text{g} / \text{m}^2 / \text{day} \cdot 4 0 \cdot 9 0 \% \text{RH}$] である。

【 0 1 3 7 】

(2) ラミネート強度

剥離試験機 (株式会社オリエンテック製、機種名、テンシロン万能試験機 S T A - 1 1 5 0) を使用し、資料を 1 5 m m 巾にカットし、剥離界面に対し T 字型剥離となるように

10

20

30

40

50

して剥離強度を測定した。なお、単位は、〔N / 15 mm〕である。

【0138】

【表2】

	酸素透過度 (cc/m ² /day)	水蒸気透過度 (g/m ² /day)	ラミネート強度
実施例1	0.2	0.5	5.3
実施例2	0.2	0.8	6.8
実施例3	0.2	0.3	4.7
実施例4	0.2	1.2	6.4
実施例5	0.2	0.4	5.4
比較例1	0.2	0.5	2.2
比較例2	0.2	0.5	2.8
比較例3	1.4	1.8	1.0

10

20

【産業上の利用可能性】

【0139】

本発明によるガスバリア性積層フィルムは、ラミネート強度およびガスバリア性に優れ、有用である。

【図面の簡単な説明】

30

【0140】

【図1】図1(a)～(e)は、本発明のガスバリア性積層フィルムを説明する横断面図である。

【図2】低温プラズマ化学蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

【図3】巻き取り式真空蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

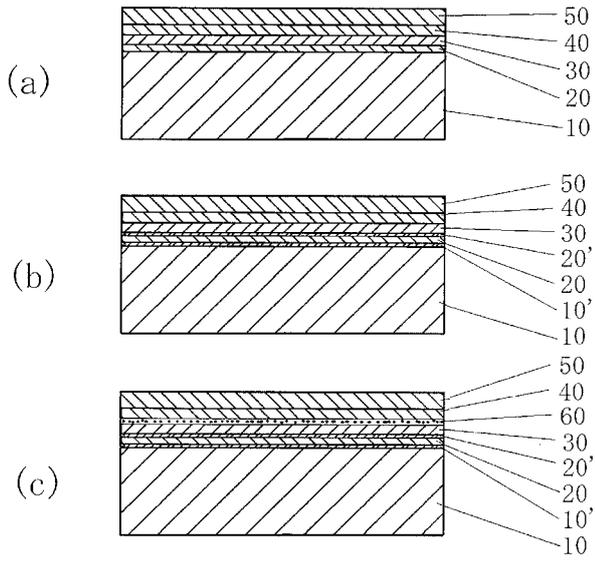
【符号の説明】

【0141】

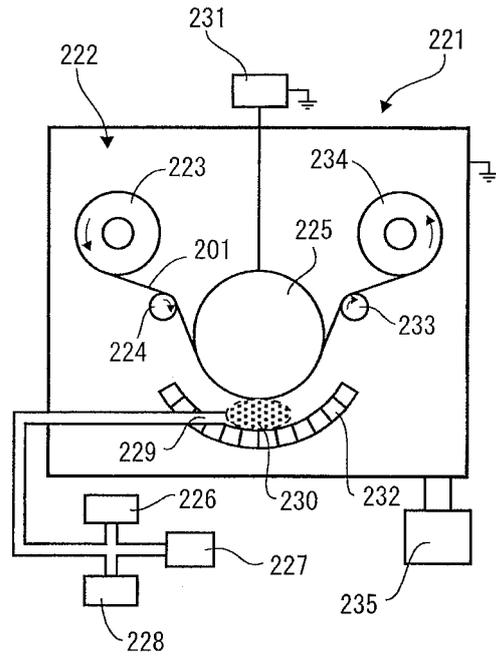
- 10・・・基材フィルム、
- 10'・・・プラズマ表面処理面
- 20・・・無機酸化物の蒸着膜、
- 20'・・・コロナ表面処理面
- 30・・・ガスバリア性塗布膜、
- 40・・・アンカーコート層、
- 50・・・ヒートシール層、
- 60・・・印刷層。

40

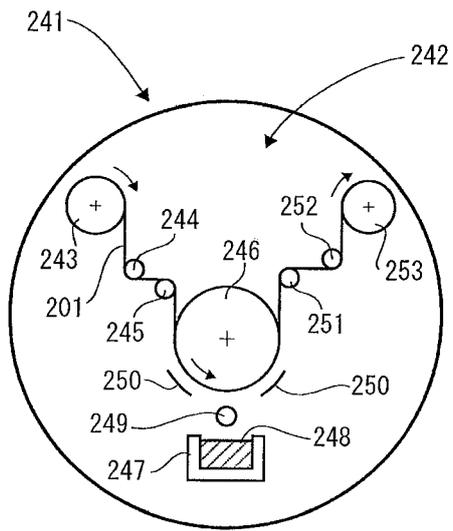
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA17B AA19B AA20B AK01A AK01D AK03E AK21C AK31D AK42 AK69C
AR00E BA04 BA05 BA07 BA10A BA10D BA10E EH17D EH17E EH46B
EJ38A GB15 JD02C JD03 JD04 JK06 JK14 JL11D JL12E
4K029 AA11 AA25 BA44 CA02 DB03 DB21 FA05 JA10 KA03
4K030 AA01 AA14 BA44 CA07 CA12 DA06 DA08 FA01 GA14 LA02
LA24