

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5163488号
(P5163488)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int. Cl. F 1
B 3 2 B 27/16 (2006.01) B 3 2 B 27/16
B 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 C

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-508417 (P2008-508417)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成19年8月31日(2007.8.31)	(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/067017	(74) 代理人	100084618 弁理士 村松 貞男
(87) 国際公開番号	W02008/029733	(74) 代理人	100092196 弁理士 橋本 良郎
(87) 国際公開日	平成20年3月13日(2008.3.13)	(72) 発明者	福上 美季 日本国東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
審査請求日	平成22年7月26日(2010.7.26)	(72) 発明者	石井 敏也 日本国東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-244513 (P2006-244513)		
(32) 優先日	平成18年9月8日(2006.9.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-94833 (P2007-94833)		
(32) 優先日	平成19年3月30日(2007.3.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基材と、
 前記基材の片面に設けられた酸化アルミニウム層と、
 前記酸化アルミニウム層上に、A液：テトラエトキシシランの加水分解溶液と、B液：
 ポリビニルアルコール溶液との混合溶液を塗布し乾燥して形成され、プラズマ処理による
 前処理が施されたガスバリア性被膜層であって、前記ガスバリア性被膜層の表面を、X線
 光電子分光法(XPS)を用いて測定した時に、前記ポリビニルアルコールの炭素-炭素
 結合(C-C)と炭素-水酸基結合(C-OH)の官能基比D(C-OH/C-C)が0
 . 25以上0 . 87以下であるガスバリア性被膜層と、
 前記ガスバリア性被膜層上に直接積層された低密度ポリエチレン層と
 を有することを特徴とする積層体。

10

【請求項2】

ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基材と、
 前記基材の片面に設けられた酸化アルミニウム層と、
 前記酸化アルミニウム層上に、A液：テトラエトキシシランの加水分解溶液と、B液：
 ポリビニルアルコール溶液と、C液： - (3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメト
 キシシランの加水分解溶液との混合溶液を塗布し乾燥して形成され、プラズマ処理による
 前処理が施されたガスバリア性被膜層であって、前記ガスバリア性被膜層の表面を、X線
 光電子分光法(XPS)を用いて測定した時に、前記ポリビニルアルコールの炭素-炭素

20

結合(C-C)と炭素-水酸基結合(C-OH)の官能基比 $D(C-OH/C-C)$ が0.25以上0.87以下であるガスバリア性被膜層と、

前記ガスバリア性被膜層上に直接積層された低密度ポリエチレン層とを有することを特徴とする積層体。

【請求項3】

前記酸化アルミニウム層の厚さが5~100nmであることを特徴とする請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

前記ガスバリア性被膜層について、前処理後の官能基比 D と前処理前の官能基比 D^0 との比 D/D^0 が0.30以上0.92以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチックフィルム、またはプラスチックフィルムを含む基材と熱可塑性樹脂を押出ラミネートしたときに、強固な層間密着性を発現する積層体に関する。さらに詳しくは、プラスチックフィルムまたは基材に対してアンカーコート剤、接着剤などを塗布することなく、また押出ラミネートの際に熱可塑性樹脂にオゾン処理などを施すことなく、プラスチックフィルムまたは基材へ直接押出ラミネートすることによって強固な密着性を発現する積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

包装用などに使用される多層積層体は要求物性に応じてプラスチックフィルム、金属箔、紙などを貼り合わせて使用する。たとえばポリエステルフィルムは機械的特性、寸法安定性、強靱性などに優れることから基材として使用され、ガスバリア性を付与するためには金属箔や無機物蒸着フィルムを積層させ、包装材料としてのヒートシール性を付与するためにヒートシール性樹脂層を積層させる。

【0003】

このような基材上にヒートシール性樹脂層を積層した積層フィルムを製造する方法としては、ドライラミネート法、ウエットラミネート法、押出ラミネート法などが挙げられるが、コスト、効率の面で有利な押出ラミネート法が広く用いられている。

【0004】

押出ラミネート法においては一般的にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン系共重合体などの熱可塑性樹脂が使用される。しかし、これらの熱可塑性樹脂を基材のプラスチックフィルム上に直接押出ラミネートすると密着性が乏しいことから、通常はプラスチックフィルムに予めアンカーコート(AC)剤を塗布しその上に熱可塑性樹脂を押出ラミネートする。

【0005】

ところが、AC剤は希釈溶剤として酢酸エチルやトルエンなどの有機溶剤を使用して塗工するため、消防法による規制への対応、作業環境の悪化、比較的高価なコート剤を使用することによる製造コストの上昇、最終製品内の残留有機溶剤による臭気などの問題があるのが一般的である。

【0006】

さらに、プラスチックフィルムを中間層とし、両面へ前記熱可塑性樹脂を押出ラミネートする場合、プラスチックフィルムの両面へのAC剤の塗工が必要となることがある。しかし、同時にプラスチックフィルムの両面にAC剤を塗工できるような設備は特殊である。一方、基材の片面に熱可塑性樹脂を押出ラミネートする通常の設備でこのような構成の積層体を製造するためには工程数を増やさなければならないという問題点がある。

【0007】

そこで、これまでにAC剤を使用しないで基材の両面に熱可塑性樹脂を押出ラミネート

10

20

30

40

50

する方法として数多くの試みがなされている。これらの方法の例として、エチレン - メタクリル酸共重合体を用いて酸成分の作用によってアルミニウム箔と強固に接着させる技術や、ポリプロピレン樹脂に不飽和カルボン酸をグラフトさせた変性樹脂を蒸着基材に押し出して密着強度を向上させるという技術などが知られている。しかし、これらの方法では使用できる樹脂や基材が制限されるため、一般的なプラスチック基材とポリエチレン樹脂などの熱可塑性樹脂との組み合わせは適用できない。

【 0 0 0 8 】

最近では、特許第 2 8 9 5 9 1 7 号公報、特許第 3 3 8 5 6 6 3 号公報および特許第 3 7 1 6 0 0 6 号公報に示されるように、押出ラミネート時に熔融樹脂面にオゾン処理を行うことによって、A C 剤なしで基材との良好な密着性を得るという方法が開示されている。この方法では樹脂にオゾンを吹き付けることにより接着性を向上させるが、オゾンは臭気がひどく、また毒性があるために安全性への配慮が必要となり、しかもオゾン処理が均一に行われているかどうかの確認が困難であるといった問題点がある。

10

【 0 0 0 9 】

これらの問題を解決するために、特開 2 0 0 0 - 2 3 8 1 9 5 号公報には基材上に印刷層を設け、印刷層に紫外線による表面処理を施した後に押出ラミネートを行う方法が開示されている。しかし、この方法では必ず印刷層が必要であり、印刷層を設けない構成への適用は困難であった。仮に印刷層の積層と表面処理工程をインラインで行ったとしても、印刷層を必要としない構成では工程およびコストが増えるだけという問題点がある。

【 0 0 1 0 】

20

さらに、近年、包装用のフィルムとして多用されている透明ガスバリア性フィルムは、フィルムの片側もしくは両側にガスバリア性被覆層が積層されている。しかし、このガスバリア性被覆層に対して押出ラミネートした樹脂との密着性を発現させる際にも、上述した基材の場合と同様の問題点がある。

【 発明の開示 】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、アンカーコート剤、接着剤などをプラスチック基材に塗布することなく、また押出ラミネート時に熱可塑性樹脂に対してオゾン処理を施すことなく、熱可塑性樹脂を直接基材に対して押出ラミネートを行っても基材と熱可塑性樹脂との良好な密着性が得られる積層体を提供することにある。

30

【 0 0 1 2 】

本発明に係る積層体は、プラスチックフィルムからなる基材の少なくとも一方の面に、プラズマ処理による前処理を施し、前処理を行った処理面上に熱可塑性樹脂を直接押出ラミネートしたものである。

【 0 0 1 3 】

本発明においては、片面に蒸着層を設けたプラスチックフィルムからなる基材の、蒸着層を設けていない面にプラズマ処理による前処理を施し、前処理を行った処理面上に熱可塑性樹脂を直接押出ラミネートしてもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明においては、前記蒸着層上に、さらに、ガスバリア性被膜層を設けてもよい。

40

【 0 0 1 5 】

本発明において、前記基材の処理面は、前記基材と熱可塑性樹脂層を、水を浸透させながら剥離したときに、凝集破壊によって剥離が起こることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

前記プラズマ処理は、たとえばリアクティブイオンエッチング (R I E) による処理であり、その自己バイアス値を 2 0 0 V 以上 2 0 0 0 V 以下とし、 $E d = (\text{プラズマ密度}) \times (\text{処理時間})$ で定義される $E d$ 値を $1 0 0 W \cdot m^{-2} \cdot s e c$ 以上 $1 0 0 0 0 W \cdot m^{-2} \cdot s e c$ 以下とした低温プラズマによる処理である。

【 0 0 1 7 】

前記熱可塑性樹脂は、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリ

50

エチレン樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - オレフィン共重合体、エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体およびそのエステル化物またはイオン架橋物、ポリプロピレン樹脂、プロピレン - オレフィン共重合体、酸無水物変性ポリオレフィン、ならびにエポキシ変性ポリオレフィンからなる群より選択される 1 種または 2 種以上の樹脂を含む。

【0018】

前記基材は、たとえばポリエチレンテレフタレートフィルムからなり、該ポリエチレンテレフタレートフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、元素比率 (O / C) が 0.49 以下であることが好ましい。

10

【0019】

前記基材は、たとえばポリエチレンテレフタレートフィルムからなり、該ポリエチレンテレフタレートフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、C 1 s 波形の解析から求められる官能基比率 (COO / C - C) が 0.33 以下であることが好ましい。

【0020】

前記基材は、たとえばポリエチレンテレフタレートフィルムからなり、該ポリエチレンテレフタレートフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、C 1 s 波形の解析から求められる C - C 結合の半値幅が 1.340 ~ 1.560 eV であることが好ましい。

20

【0021】

前記基材は、たとえばポリアミドフィルムからなり、該ポリアミドフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、元素比率 (O / (C + N)) が 0.2 以上であることが好ましい。

【0022】

前記基材は、たとえばポリアミドフィルムからなり、該ポリアミドフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、C 1 s 波形の解析から求められる C - C 結合の半値幅が 1.380 ~ 1.560 eV であることが好ましい。

30

【0023】

前記基材は、たとえばポリプロピレンフィルムからなり、該ポリプロピレンフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、元素比率 (O / C) が 0.03 から 0.135 であることが好ましい。

【0024】

前記基材は、たとえばポリプロピレンフィルムからなり、該ポリプロピレンフィルムにリアクティブイオンエッチングによる前処理を行った後の表面を、X線光電子分光法を用い、X線源 Mg K、出力 100 W の条件で測定したときに、C 1 s 波形の解析から求められる C - C 結合の半値幅が 1.320 ~ 1.600 eV であることが好ましい。

40

【0025】

本発明においては、前記ガスバリア性被膜層の表面にプラズマ処理による前処理を施してもよい。

【0026】

前記ガスバリア性被膜層は、たとえば水溶性高分子、または水溶性高分子と無機化合物とを含むガスバリア性被膜層である。

【0027】

前記ガスバリア性被膜層の表面を、X線光電子分光法 (XPS) を用いて測定した時に

50

、水溶性高分子の炭素 - 炭素結合 (C - C) と炭素 - 水酸基結合 (C - OH) の官能基比 $D (C - OH / C - C)$ が 0.25 以上 0.87 以下であることが好ましい。

【0028】

前記水溶性高分子は、たとえばポリビニルアルコールである。

【0029】

前記無機化合物は、たとえばシリカ粒子などの微粒子、または 1 種類以上の金属アルコキシドの加水分解物である。

【0030】

前記基材本体と前記ガスバリア性被膜層との間に、厚さ 5 ~ 100 nm の無機酸化物蒸着層を設けてもよい。

【0031】

前記ガスバリア性被膜層について、前処理後の官能基比 D と前処理前の官能基比 D^0 との比 D / D^0 が 0.30 以上 0.92 以下であることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る積層体の断面図である。

【図2】図2は、未処理PETフィルムのXPSにより得られるC1s波形分離解析スペクトルである。

【図3】図3は、未処理NyフィルムのXPSにより得られるC1s波形分離解析スペクトルである。

【図4】図4は、未処理PPフィルムのXPSにより得られるC1s波形分離解析スペクトルである。

【図5】図5は、本発明の他の実施形態に係る積層体の断面図である。

【図6】図6は、PVA含有ガスバリア性被膜層のXPSにより得られるC1s波形分離解析スペクトルである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明の最良の実施形態について説明する。

【0034】

本発明において、基材に用いるプラスチックフィルムは、積層体の基材として一般的に用いられるものであれば特に限定されない。たとえば、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) などのポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリルニトリルフィルム、ポリイミドフィルムなどが挙げられる。基材は、延伸、未延伸のどちらでもよいが、機械的強度や寸法安定性を有するものがよい。また、フィルム表面にコロナ処理などの処理を施してもよい。上記のうちでは、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルムが好ましく用いられる。

【0035】

基材の熱可塑性樹脂層が設けられる面と反対側の表面に、周知の種々の添加剤や安定剤、たとえば帯電防止剤、紫外線防止剤、可塑剤、滑剤などを使用してもよい。また、この面に、コロナ処理、プラズマ処理などの処理を施したり、無機酸化物蒸着層、金属蒸着層、コーティング層、印刷層などを設けたりしてもよい。これらの層は1層に限らず、2層以上積層してもよい。たとえば、蒸着層を設けて基材をガスバリア性フィルムとしてもよい。また、基材は、あらかじめ各種プラスチックフィルム、金属箔、熱可塑性樹脂層などとラミネートしてもよい。基材を構成するラミネートの方法としては、ドライラミネート、押出ラミネートなど種々の方法が挙げられる。

【0036】

基材の厚さはとくに限定されない。また、基材フィルムとしては、包装材料としての適性を考慮して単体フィルムだけでなく、異なる性質のフィルムを積層したフィルムを用い

10

20

30

40

50

ることができる。なお、押出ラミネートによって熱可塑性樹脂層を形成する際の加工性を考慮すると、実用的には基材の厚さは3～200 μmの範囲が好ましく、特に6～30 μmの範囲が好ましい。

【0037】

本発明においては、基材と熱可塑性樹脂層との密着を強化するために、基材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。このRIEによる処理によって、発生したラジカルやイオンを利用してプラスチック基材の表面の官能基量を増加させるという化学的効果と、基材表面をイオンエッチングして非結晶化させるという物理的効果の2つの効果を同時に得ることができる。このようにRIEによる前処理を施した基材上に、熔融した熱可塑性樹脂を押し出すことによって、基材と熱可塑性樹脂層の密着性を強固なものにすることができる。このRIEによる前処理は、必要であれば基材の両面に行ってもよい。

10

【0038】

加工速度、エネルギーレベルなどで示されるRIEの処理条件は、基材種類、用途、放電装置特性などに応じて適宜設定される。ただし、本発明においては、プラズマの自己バイアス値を200 V以上2000 V以下、 $E_d = (\text{プラズマ密度}) \times (\text{処理時間})$ で定義される E_d 値を $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 以上 $10000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 以下とした低温プラズマによる処理を施すことが好ましい。自己バイアス値および E_d 値が上記の下限値より若干低い値でも、ある程度の密着性を発現するが、未処理品に比べて優位性が低い。自己バイアス値および E_d 値が上記の上限値より高い値であると、強い処理がかかりすぎて基材表面が劣化し、密着性が下がる原因になる。プラズマ用の気体およ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導入分と実効分とで流量が異なるので、用途、基材、装置特性に応じて適宜設定される。

20

【0039】

前処理を施した基材の上に押出ラミネートされる熱可塑性樹脂は、積層が可能であれば特に限定されない。たとえば、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-オレフィン共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体およびそのエステル化物またはイオン架橋物、ポリプロピレン樹脂、プロピレン-オレフィン共重合体、酸無水物変性ポリオレフィン、エポキシ変性ポリオレフィンなどの樹脂が挙げられる。これらは単体で用いてもよいし、2種以上混合したブレンドで用いてもよい。

30

【0040】

上記のような熱可塑性樹脂を基材上に押出ラミネートすることによって積層することができる。ラミネート時の押出温度は特に限定されず、使用する樹脂によって適宜決定することができる。熱可塑性樹脂層の厚みは5～200 μmが好ましく、5～100 μmがより好ましい。熱可塑性樹脂層の厚みが5 μmより薄いと、均一に押し出すことが難しく、層の厚みが不均一になる。熱可塑性樹脂層の厚みが200 μmより厚いと、たとえば熱可塑性樹脂層をヒートシールした際にヒートシール強度が弱くなるなど、積層体としての物性が低下する可能性がある。

【0041】

熱可塑性樹脂には基材との密着性を妨げない範囲で、スリップ剤、静電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤、シリカ、酸化チタンなどの無機充填剤などを添加することができる。

40

【0042】

2種以上の熱可塑性樹脂を共押し出方式でラミネートしてもよい。また、熱可塑性樹脂層上に他のプラスチックフィルムを積層してもよい。

【0043】

図1に、本発明の一実施形態に係る積層体10の断面図を示す。図1に示すように、基材11は少なくとも一方の面に、RIE前処理が施された処理領域11aが形成されている。この基材11のRIE前処理が施された面の処理領域11a上に熱可塑性樹脂層12

50

が押出ラミネートされている。

【0044】

本発明に係る積層体を、R I E前処理を施した基材11と熱可塑性樹脂層12との間に水を浸透させながら剥離すると、基材11自体が処理領域11aで凝集破壊を起こすことによって剥離が進行する。このような剥離が起こるのは、基材11と熱可塑性樹脂層12との密着が優れているためであり、基材と熱可塑性樹脂層との間に強いラミネート強度が得られている。一方、基材11にR I E前処理を施していないと、基材11と熱可塑性樹脂層12との層間で剥離が起こり、非常に弱いラミネート強度しか得られない。

【0045】

本発明に係る積層体の基材については、X線光電子分光法による測定(X P S測定)を用い、被測定物質である基材の表面から数nmの深さ領域の原子の種類と濃度、その原子と結合している原子の種類、それらの結合状態を分析でき、元素比率、官能基比率などを求めることができる。

10

【0046】

図2は、本発明に係る積層体のプラスチックフィルム基材としてポリエチレンフタレート(P E T)フィルムを使用したときに、P E Tフィルムの表面のX線光電子分光測定(X線源M g K、出力100W)から得られるC1s波形のピーク分離解析スペクトルの一例である。C1s波形はC-C結合(1)、C-O結合(2)、C O O結合(3)に分離される。それぞれの結合エネルギーの値は、285.0 e V (C-C結合)、286.6 ~ 286.7 e V (C-O結合)、288.9 ~ 289.0 e V (C O O結合)である。

20

【0047】

本発明においては、R I Eによる前処理を行った後のP E Tフィルムの表面を測定したときに、元素比率(O/C)が0.49以下、好ましくは0.20 ~ 0.49、および/またはC1s波形分離から求められる官能基比率(C O O/C-C)が0.33以下、好ましくは0.05 ~ 0.33、および/またはC-C結合の半値幅が1.340 ~ 1.560 e Vであるような表面状態になっていることが好ましい。基材として用いられるP E Tがこのような表面状態になっていると、熱可塑性樹脂の押出ラミネートを行った際に、極めて良好な密着性を発現させることができる。表面状態を示す数値が上記の範囲を外れていると、上述したR I E処理による化学的、物理的な効果を十分に得ることができず、熱可塑性樹脂層との密着が乏しくなるので使用が困難になる。

30

【0048】

図3は、本発明に係る積層体のプラスチックフィルム基材としてポリアミド(N y)フィルムを使用したときに、N yフィルムの表面のX線光電子分光測定(X線源M g K、出力100W)から得られるC1s波形のピーク分離解析スペクトルの一例である。C1s波形はC-C結合(1)、C-N結合(4)、N H C = O結合(5)に分離される。それぞれの結合エネルギーの値は、285.0 e V (C-C結合)、286.6 ~ 286.7 e V (C-O結合)、288.0 e V (N H C = O結合)である。

【0049】

本発明においては、R I Eによる前処理を行った後のポリアミド(N y)フィルムの表面を測定したときに、元素比率(O/(C+N))が0.2以上、および/またはC-C結合の半値幅が1.380 ~ 1.560 e Vであるような表面状態になっていることが好ましい。表面状態を示す数値が上記の範囲を外れていると、熱可塑性樹脂層との密着が乏しくなるので使用が困難になる。

40

【0050】

図4は、本発明に係る積層体のプラスチックフィルム基材としてポリプロピレン(P P)フィルムを使用したときに、P Pフィルムの表面のX線光電子分光測定(X線源M g K、出力100W)から得られるC1s波形のピーク分離解析スペクトルの一例である。C1s波形はC-C結合(1)のみである。その結合エネルギーの値は285.0 e Vである。

50

【0051】

本発明においては、RIEによる前処理を行った後のポリプロピレン（PP）フィルムの表面を測定したときに、元素比率（O/C）が0.03から0.135、および/またはC-C結合の半値幅が1.320～1.600 eVであるような表面状態になっていることが好ましい。表面状態を示す数値が上記の範囲を外れていると、熱可塑性樹脂層との密着が乏しくなるので使用が困難になる。

【0052】

本発明に係る積層体を、最外層または中間層に設けて各種包装材料として用いることができる。以下に包装材料の構成の4つの例を示す。特に、下記(ii)または(iii)に示すように、本発明に係る積層体を中間層に用い、さらに、この積層体の両側に押出ラミネートされた熱可塑性樹脂層を設ける場合には、基材の片面に前記処理面を形成し、他の面にアンカーコート（AC）層を設ければよいため、特殊な設備を設けなくてもラミネートを実施でき、工程の簡略化および包装材料のコストダウンが可能になる。

10

【0053】

(i) 基材（RIE処理面）/熱可塑性樹脂層/直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）層
 (ii) PET/AC/熱可塑性樹脂層/（RIE処理面）基材/AC/熱可塑性樹脂層/直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）層
 (iii) OPP/AC/熱可塑性樹脂層/（RIE処理面）基材/AC/熱可塑性樹脂層/低密度ポリプロピレン（CPP）層、
 (iv) PET/インキ/AC/MAH-grafted PP/（処理面）PET/蒸着層/ガスバリア性被膜層（処理面）/MAH-grafted PP/CPP。

20

【0054】

本発明の他の実施形態に係る積層体は、基材が、プラスチックフィルムからなる基材本体と、その少なくとも一方の面に設けられた、水溶性高分子を含むガスバリア性被膜層とを有し、前記ガスバリア性被膜層の表面にプラズマ処理による前処理を施し、前処理を行った面の上に前記熱可塑性樹脂を積層したものでよい。

【0055】

この積層体は、例えば、水溶性高分子を含むガスバリア性被膜層の表面を、X線光電子分光法（XPS）を用いて測定した時に、水溶性高分子の炭素-炭素結合（C-C）と炭素-水酸基結合（C-OH）の官能基比D（C-OH/C-C）が0.25以上0.87以下であることが好ましい。

30

【0056】

また、基材本体とガスバリア性被膜層との間に、厚さ5～100nmの無機酸化物蒸着層を設けてもよい。

【0057】

図5に、本発明の他の実施形態に係る積層体20の断面図を示す。図5に示すように、基材本体21の少なくとも一方の面に、無機酸化物蒸着層22およびガスバリア性被膜層23が順次形成され、基材（ガスバリア性フィルム）をなしている。ガスバリア性被膜層23の表面には、プラズマ処理またはコロナ放電処理による前処理が施された処理領域23aが形成されている。ガスバリア性被膜層23の処理領域23a上に熱可塑性樹脂層24が積層されている。上記の各層は基材本体21の両面に形成してもよい。また、上記の各層は多層にしてもよい。

40

【0058】

基材本体21については、既述したプラスチックフィルムからなる基材についての説明をそのまま適用することができる。

【0059】

基材本体21にガスバリア性を持たせるために、必要に応じて、無機酸化物蒸着層22を形成してもよい。無機酸化物蒸着層は、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化錫、酸化マグネシウム、またはこれらの混合物などの無機酸化物の蒸着層からなり、透明性を有し、

50

かつ酸素、水蒸気などに対するガスバリア性を有する層であればよい。加熱殺菌耐性を考慮すると、これらのうちでは特に酸化アルミニウムおよび酸化珪素を用いることがより好ましい。ただし、本発明における蒸着層は、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できる。

【0060】

無機酸化物蒸着層22の厚さは、用いる無機酸化物の種類・構成により最適値が異なるが、一般的には5～300nmの範囲が望ましく、この範囲で適宜選択される。膜厚が5nm未満であると均一な膜が得られないことや膜厚が十分ではないことがあり、ガスバリア材としての機能を十分に果たすことができない場合がある。膜厚が300nmを超えると膜にフレキシビリティを持たせることができず、成膜後に折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により、膜に亀裂を生じるおそれがある。無機酸化物蒸着層22の厚さは、10～150nmの範囲がより好ましい。

10

【0061】

無機酸化物蒸着層22をプラスチック基材本体21上に形成するには種々の方法がある。たとえば、通常の真空蒸着法を用いることができる。また、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法、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できる。ただし、生産性を考慮すれば、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、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。また、蒸着層と基材との密着性および蒸着層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してもよい。また、蒸着層の透明性を上げるために蒸着の際に酸素などの各種ガスなど吹き込む反応蒸着を用いてもよい。

20

【0062】

基材本体21と無機酸化物蒸着層22との密着を強化するために、基材本体21の表面にプラズマ処理、コロナ処理などの表面処理を行ってもよく、基材本体21と無機酸化物蒸着層22との間にアンカーコート層を設けてもよい。これらの層を設けることで、ガスバリア性フィルムとしての積層体にレトルト処理、ボイル処理などに対する加熱耐性を持たせることができ、フィルムの使用範囲が広がる。

【0063】

基材本体21(または無機酸化物蒸着層22)上に、ガスバリア性被膜層23が形成される。前記ガスバリア性被膜層23は、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエステル、またはアクリル樹脂等の高分子樹脂、または他の化合物を含む高分子樹脂のように、高分子樹脂を含む構成であればよい。前記ガスバリア性被膜層は、これらの高分子樹脂を溶媒に溶解し、塗布形成するのが一般的である。

30

【0064】

具体的には、ガスバリア性被膜層23は水溶性高分子が好ましく、水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。特にポリビニルアルコール(以下、PVAと略す)を用いた場合に最も優れたガスバリア性が得られるので好ましい。

40

【0065】

ガスバリア性被膜層23は、無機化合物が含まれていてもよい。この無機化合物としては、1種以上の金属アルコキシドを加水分解して得られるものが挙げられる。金属アルコキシドは、一般式 $M(OR)_n$ ($M: Si, Ti, Al, Zr$ などの金属、 $R: CH_3, C_2H_5$ などのアルキル基)で表される化合物である。このうちテトラエトキシシラン[$Si(OC_2H_5)_4$]、トリイソプロポキシアルミニウム[$Al(O-isopropyl)_3$]は、加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定であるので好ましい。

【0066】

ガスバリア性被膜層23は、具体的には、水溶性高分子を水または水/アルコール混合

50

溶媒に溶解した溶液、または前記溶液に金属アルコキシドを直接または予め加水分解させるなど処理を行った後に混合した溶液を調製し、この溶液を基材本体 2 1 (または無機酸化物層 2 2) 上にコーティングした後、加熱乾燥することにより形成される。上記の溶液に、ガスバリア性を損なわない範囲で、イソシアネート化合物、シランカップリング剤、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤などの公知の添加剤を必要に応じて加えてもよい。

【 0 0 6 7 】

水溶性高分子に P V A を用いた場合、P V A の割合は重量比率で混合溶液の全固形分量の 2 0 w t % 以上 5 0 w t % 以下が望ましく、2 5 w t % 以上 4 5 w t % 以下の範囲がより好ましい。P V A が 2 0 w t % より少ないと、膜の柔軟性が損なわれるためにガスバリア性被膜層を形成することが困難である。P V A が 5 0 w t % より多いと、ガスバリア性フィルムとしての積層体に十分なガスバリア性を与えることができないため好ましくない。

10

【 0 0 6 8 】

ガスバリア性被膜層 2 3 を形成する混合溶液中にシランカップリング剤を添加すると、ガスバリア性被膜層 2 3 の耐水性を向上させることができ、ガスバリア性フィルムとしての積層体に、より良好な加熱耐性を与え、高温高湿下におけるガスバリア性の劣化をよりよく防止することができる。シランカップリング剤として、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、ウレイド基、イソシアネート基から選択される有機官能基を持つものを用いると、官能基が疎水性であるため耐水性がさらに向上する。

20

【 0 0 6 9 】

シランカップリング剤は加水分解後の重量比で換算して、混合溶液中の全固形分量の 1 2 w t % 以下であることが好ましい。また、P V A とシランカップリング剤との合計が全固形分量の 2 0 w t % 以上 5 0 w t % 以下であることが好ましい。シランカップリング剤の量が多いとガスバリア性被膜層としての機能が得られないため好ましくない。

【 0 0 7 0 】

蒸着層側に熱可塑性樹脂層を設ける場合は、ガスバリア性被膜層 2 3 を形成した後の表面にプラズマ処理を行い、表面に処理領域 2 3 a を形成する。このような表面処理を行うと、ガスバリア性被膜層 2 3 の表面の処理領域 2 3 a に新たな官能基が導入され、熱可塑性樹脂との密着を向上させることができる。プラズマ処理としては、大気圧プラズマ処理、低温プラズマ処理であるリアクティブイオンエッチング処理、イオンボンバード処理など様々なモードが挙げられるが、以下に示す表面状態になるような処理であれば、方法は特に限定されない。また、各種の処理条件はそれぞれの処理方法によって適宜設定することができる。

30

【 0 0 7 1 】

図 6 は、水溶性高分子として P V A を用いたときに、ガスバリア性被膜層の表面の X 線光電子分光法 (X P S) 測定から得られる C 1 s 波形のピーク分離解析スペクトルの一例である。測定条件は、X 線源として M g K を用い、出力を 1 0 0 W とした。C 1 s 波形は、C - C 結合ピーク (6) と、C - O H 結合ピーク (7) に分離される。それぞれの結合エネルギーの値は、2 8 5 . 0 e V 付近 (C - C 結合)、2 8 6 . 5 e V 付近 (C - O H 結合) である。C - C 結合と C - O H 結合のピーク強度より官能基比率 $D (C - O H / C - C)$ を求める。本発明に係るガスバリア性フィルムとしての積層体においては、ガスバリア性被膜層の水溶性高分子の C - C 結合と C - O H 結合の官能基比 $D (C - O H / C - C)$ が 0 . 2 5 以上 0 . 8 7 以下であることが望ましい。官能基比 D が 0 . 2 5 より小さいと、表面の処理が進みすぎるために密着性が下がるだけでなく、ガスバリア性被膜層としての機能も損なわれる。官能基比 D が 0 . 8 7 より大きいと、処理の効果が乏しく、官能基が導入されないために十分な密着強度が得られない。

40

【 0 0 7 2 】

また、ガスバリア性被膜層 2 3 について、前処理後の官能基比 D と前処理前の官能基比 D^0 との比 D / D^0 が 0 . 3 0 以上 0 . 9 2 以下であると、ガスバリア性被膜層 2 3 と熱

50

可塑性樹脂層との密着がさらに強固になる。D/D⁰が上記の範囲からはずれると、上記と同様の理由で密着性改善効果が得られない。

【0073】

上記のような表面を持ったガスバリア性被膜層23上に押出ラミネート法によって熱可塑性樹脂層24を積層すると、ガスバリア性被膜層23と熱可塑性樹脂層24の密着性が向上する。熱可塑性樹脂は積層が可能であれば特に制限はなく、上述したように、たとえば、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-オレフィン共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体およびそのエステル化合物またはイオン架橋物、ポリプロピレン樹脂、プロピレン-オレフィン共重合体、酸無水物変性ポリオレフィン、エポキシ変性ポリオレフィンなどの樹脂が挙げられる。これらは単体で用いてもよいし、2種類以上混合したブレンドで用いてもよい。

10

【0074】

ラミネート時の押出温度および熱可塑性樹脂層の厚みについても上述したとおりである。添加剤についても上述したとおりである。また、2種以上の熱可塑性樹脂を共押出方式でラミネートしてもよいし、熱可塑性樹脂層上に他のプラスチックフィルムを積層してもよい。

【0075】

(実施例)

以下、本発明の積層体の実施例を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

【0076】

(例1)

厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの未処理面に、以下の条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)を利用した前処理を施した。電極には周波数13.56MHzの高周波電源を用いた。

【0077】

[プラズマ処理条件]

印加電力：120W

処理時間：0.1sec

処理ガス：アルゴン

処理ユニット圧力：2.0Pa。

30

【0078】

自己バイアス値は450V、Ed値は210W \cdot m⁻² \cdot secであった。この処理面上に低密度ポリエチレン(LDPE)を押し出し温度320 $^{\circ}$ Cで押し出しラミネーションにより厚さ15 μ mで製膜して積層体を得た。さらにこの上にサンド基材として厚さ60 μ mの直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルムを積層した。

【0079】

(例2)

上記例1において、RIE前処理時の処理時間を0.5secにした以外は、例1と同様の方法で積層体を作製した。自己バイアス値は450V、Ed値は430W \cdot m⁻² \cdot secであった。

40

【0080】

(例3)

上記例1において、RIE前処理時の印加電力を500Wにした以外は、例1と同様の方法で積層体を作製した。自己バイアス値は900V、Ed値は900W \cdot m⁻² \cdot secであった。

【0081】

(例4)

上記例1において、ポリプロピレン(PP)樹脂を押し出し温度290 $^{\circ}$ Cで押し出しラミネー

50

ションした以外は、例 1 と同様の方法で積層体を作製した。

【 0 0 8 2 】

(例 5)

上記例 1 において、P E T フィルムに前処理を行わなかった以外は、例 1 と同様の方法で積層体を作製した。

【 0 0 8 3 】

(例 6)

上記例 1 において、P E T フィルムに R I E 前処理の代わりにコロナ処理を行った以外は、例 1 と同様の方法で積層体を作製した。

【 0 0 8 4 】

(例 7)

厚さ 1 5 μ m のポリアミド (N y) フィルムの未処理面に、以下の条件でリアクティブイオンエッチング (R I E) を利用した前処理を施した。電極には周波数 1 3 . 5 6 M H z の高周波電源を用いた。

【 0 0 8 5 】

[プラズマ処理条件]

印加電力 : 1 2 0 W

処理時間 : 0 . 1 s e c

処理ガス : アルゴン

処理ユニット圧力 : 2 . 0 P a .

【 0 0 8 6 】

自己バイアス値は 4 5 0 V 、 E d 値は 2 1 0 W \cdot m $^{-2}$ \cdot s e c であった。この処理面上に低密度ポリエチレン (L D P E) を押し出し温度 3 2 0 $^{\circ}$ C で押し出しラミネーションにより厚さ 1 5 μ m で製膜して積層体を得た。さらにこの上にサンド基材として厚さ 6 0 μ m の直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) フィルムを積層した。

【 0 0 8 7 】

(例 8)

上記例 7 において、R I E 前処理時の処理時間を 0 . 5 s e c にした以外は、例 7 と同様の方法で積層体を作製した。自己バイアス値は 4 5 0 V 、 E d 値は 4 3 0 W \cdot m $^{-2}$ \cdot s e c であった。

【 0 0 8 8 】

(例 9)

上記例 7 において、ポリプロピレン (P P) 樹脂を押し出し温度 2 9 0 $^{\circ}$ C で押し出しラミネーションした以外は、例 7 と同様の方法で積層体を作製した。

【 0 0 8 9 】

(例 1 0)

上記例 7 において、N y フィルムに前処理を行わなかった以外は、例 7 と同様の方法で積層体を作製した。

【 0 0 9 0 】

(例 1 1)

上記例 7 において、N y フィルムに R I E 前処理の代わりにコロナ処理を行った以外は、例 7 と同様の方法で積層体を作製した。

【 0 0 9 1 】

(例 1 2)

厚さ 2 0 μ m のポリプロピレン (P P) フィルムの未処理面に、以下の条件でリアクティブイオンエッチング (R I E) を利用した前処理を施した。電極には周波数 1 3 . 5 6 M H z の高周波電源を用いた。

【 0 0 9 2 】

[プラズマ処理条件]

印加電力 : 2 0 0 W

10

20

30

40

50

処理時間：0.2 sec

処理ガス：アルゴン

処理ユニット圧力：2.0 Pa。

【0093】

自己バイアス値は550 V、Ed値は700 W・m⁻²・secであった。この処理面上に低密度ポリエチレン(LDPE)を押し出し温度320 で押し出しラミネーションにより厚さ15 μmで製膜して積層体を得た。さらにこの上にサンド基材として厚さ60 μmの直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルムを積層した。

【0094】

(例13)

上記例12において、RIE前処理時の処理時間を0.5 secにした以外は、例12と同様の方法で積層体を作製した。自己バイアス値は550 V、Ed値は1800 W・m⁻²・secであった。

【0095】

(例14)

上記例12において、PPフィルムに前処理を行わなかった以外は、例12と同様の方法で積層体を作製した。

【0096】

(例15)

上記例12において、PPフィルムにRIE前処理の代わりにコロナ処理を行った以外は、例12と同様の方法で積層体を作製した。

【0097】

[表面状態分析方法]

例1～15において、基材に熱可塑性樹脂を押し出しラミネートする前に、X線光電子分光測定によりRIEによる前処理面の表面分析を行った。測定に用いたX線光電子分光装置は日本電子株式会社製JPS-90MXVであり、X線源として非単色化MgK (1253.6 eV)を用い、出力100 W (10 kV - 10 mA)で測定した。定量分析はO 1 sで2.28、C 1 sで1.00、N 1 sで1.61の相対感度因子を用いて計算を行い、元素比率としてO比(O/CまたはO/(C+N))を求めた。C 1 s波形の波形分離解析にはガウシアン関数とローレンツ関数の混合関数を使用し、帯電補正はベンゼン環に由来するC-C結合ピークを285.0 eVとして補正した。

【0098】

[ラミネート強度]

例1～15の積層体について、フィルム基材とラミネートした熱可塑性樹脂層との間のラミネート強度を、オリエンテック社テンシロン万能試験機RTC-1250を用いて測定した(JIS Z1707準拠)。この測定の際に、測定部位を水で湿潤させながら剥離を行った。剥離角度は180度とした。結果を表1に示す。また、このラミネート強度測定後のサンプルの剥離面が基材であるか層間であるかを、X線光電子分光測定により確認した。

10

20

30

【表 1】

表 1

	自己バイアス値 (V)	Ed 値 ($W \cdot m^{-2} \cdot sec$)	元素比率	C00/C-C	C-C 半値幅 (eV)	湿潤ラミネート強度 (N/15mm)	剥離面*
例 1	450	210	0.46	0.32	1.38	3.0	基材
例 2	450	430	0.47	0.30	1.49	3.5	基材
例 3	900	900	0.46	0.24	1.56	3.8	基材
例 4	450	210	0.46	0.32	1.38	4.2	基材
例 5	450	0	0.51	0.34	1.25	0.5	層間
例 6	450	0	0.56	0.38	1.30	0.7	層間
例 7	450	210	0.22	-	1.40	2.5	基材
例 8	450	430	0.23	-	1.43	3.2	基材
例 9	450	210	0.22	-	1.40	3.8	基材
例 10	450	0	0.16	-	1.35	0.3	層間
例 11	450	0	0.18	-	1.35	0.4	層間
例 12	550	700	0.11	-	1.55	5.5	基材
例 13	550	1800	0.05	-	1.52	6.0	基材
例 14	550	0	0.005	-	1.10	0.1	層間
例 15	550	0	0.14	-	1.30	0.3	層間

*剥離面 基材: 基材の凝集破壊による剥離、層間: 基材/熱可塑性樹脂の層間での剥離

【0099】

例 1 ~ 4 は比較のための例 5、6 よりも基材/熱可塑性樹脂間の密着強度に優れていることがわかる。同様に、例 7 ~ 9 は比較のための例 10、11 よりも基材/熱可塑性樹脂間の密着強度に優れ、例 12、13 は比較のための例 14、15 よりも基材/熱可塑性樹脂間の密着強度に優れていることがわかる。このように、本発明によれば、基材へのアンカーコート剤の塗布や押出時の熱可塑性樹脂へのオゾン処理などを行わなくても、プラスチック基材と熱可塑性樹脂の密着性が良好な積層体を提供することができる。

【0100】

(例 21)

厚さ 12 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの一方の面に、電子線

10

20

30

40

50

加熱方式による真空蒸着装置により金属アルミニウムを蒸着し、これに酸素ガスを導入して厚さ15 nmの酸化アルミニウムを形成した。この酸化アルミニウム上に、下記に示すA液とB液を配合比(wt%)60/40に混合した溶液をグラビアコート法により塗布して乾燥し、厚さ0.3 μmのガスバリア性被膜層を形成して、ガスバリア性フィルムを作製した。

【0101】

A液：テトラエトキシシラン10.4 gに塩酸(0.1 N)89.6 gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3 wt% (SiO₂換算)の加水分解溶液、

B液：ポリビニルアルコールの3 wt%水/イソプロピルアルコール溶液(水：イソプロピルアルコール重量比90：10)。

10

【0102】

次に、ガスバリア性被膜層に、印加電力120 W、プラズマ密度E = 400 W・sec/m²の条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)によるプラズマ処理を施した。処理ガスにアルゴン/酸素混合ガスを用い、処理ユニット圧力を2.0 Paとし、自己バイアス値は450 Vであった。

【0103】

このガスバリア性被膜層上に、押出温度320 で押出ラミネーションを行い、厚さ15 μmの低密度ポリエチレン(LDPE)を形成して積層体を得た。さらに、この上にサンド基材として厚さ60 μmの直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルムを積層した。

20

【0104】

(例22)

上記例21において、ガスバリア性被膜層に印加電力1200 W、プラズマ密度E = 1700 W・sec/m²の条件でイオンボンバードによるプラズマ処理を施した。処理ガスにアルゴンガスを用い、処理ユニット圧力を0.4 Paとした。それ以外は、例21と同様の方法で積層体を作製した。

【0105】

(例23)

例21と同様に、厚さ12 μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの一方の面に、電子線加熱方式による真空蒸着装置により金属アルミニウムを蒸着し、これに酸素ガスを導入して厚さ15 nmの酸化アルミニウムを形成した。この酸化アルミニウム上に、下記に示すA液とB液とC液を配合比(wt%)70/25/5に混合した溶液をグラビアコート法により塗布して乾燥し、厚さ0.3 μmのガスバリア性被膜層を形成して、ガスバリア性フィルムを作製した。

30

【0106】

A液：テトラエトキシシラン10.4 gに塩酸(0.1 N)89.6 gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3 wt% (SiO₂換算)の加水分解溶液、

B液：ポリビニルアルコールの3 wt%水/イソプロピルアルコール溶液(水：イソプロピルアルコール重量比90：10)、

C液： - (3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシランとイソプロピルアルコール(IPA溶液)に塩酸(1 N)を徐々に加え、30分間攪拌し加水分解させた後、水/IPA = 1/1溶液で加水分解を行い、固形分5 wt.% (R²Si(OH)₃換算)に調整した加水分解溶液。

40

【0107】

次に、ガスバリア性被膜層に、印加電力1200 W、プラズマ密度E = 1700 W・sec/m²の条件でイオンボンバードによるプラズマ処理を施した。処理ガスにアルゴンガスを用い、処理ユニット圧力を0.4 Paとした。

【0108】

このガスバリア性被膜層上に、押出温度320 で押出ラミネーションを行い、厚さ15 μmの低密度ポリエチレン(LDPE)を形成して積層体を得た。さらに、この上にサ

50

ンド基材として厚さ60 μ mの直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルムを積層した。

【0109】

(例24)

上記例23において、ガスバリア性被膜層に印加電力350W、プラズマ密度 $E = 600 \text{ W} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ の条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)によるプラズマ処理を施した。処理ガスに酸素ガスを用い、処理ユニット圧力を2.0Paとし、自己バイアス値は650Vであった。それ以外は、例23と同様の方法で積層体を作製した。

【0110】

(例25)

上記例21において、ガスバリア性被膜層に対してプラズマ処理を行わなかった。それ以外は、例21と同様の方法で積層体を作製した。

【0111】

(例26)

上記例21において、ガスバリア性被膜層に印加電力1000W、放電量 $500 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ の条件でコロナ放電処理を行った。それ以外は、例21と同様の方法で積層体を作製した。

【0112】

(例27)

上記例23において、ガスバリア性被膜層に対してプラズマ処理を行わなかった。それ

【0113】

(例28)

上記例23におけるプラズマ処理の代わりに、ガスバリア性被膜層に印加電力10W、プラズマ密度 $E = 15 \text{ W} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ の条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)によるプラズマ処理を施した。処理ガスにアルゴン/酸素混合ガスを用い、処理ユニット圧力を2.0Paとし、自己バイアス値は100Vであった。それ以外は、例23と同様の方法で積層体を作製した。

【0114】

(例29)

上記例28におけるプラズマ処理の代わりに、ガスバリア性被膜層に印加電力250W、プラズマ密度 $E = 1300 \text{ W} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ の条件でリアクティブイオンエッチング(RIE)によるプラズマ処理を施した。処理ガスにアルゴン/酸素混合ガスを用い、処理ユニット圧力を2.0Paとし、自己バイアス値は650Vであった。それ以外は、例28と同様の方法で積層体を作製した。

【0115】

[表面状態分析方法]

例21~29において、ガスバリア性被覆層に対する前処理の前後に、X線光電子分光測定によりガスバリア性被覆層の表面分析を行った。測定に用いたX線光電子分光装置は日本電子株式会社製JPS-90MXVであり、X線源として非単色化MgK(1253.6eV)を用い、出力100W(10kV-10mA)で測定した。C1s波形の波形分離解析にはガウシアン関数とローレンツ関数の混合関数を使用し、帯電補正はC-C結合ピークを285.0eVとして補正した。波形分離解析よりC-C結合とC-OH結合のピーク強度を求めた。前処理前の官能基比 D^0 (C-OH/C-C)と、前処理後の官能基比 D (C-OH/C-C)を求めた。また、 D/D^0 を求めた。

【0116】

[ラミネート強度]

例21~29の積層体について、日本工業規格JIS K6854-3:1999「接着剤-剥離接着強さ試験方法-第3部:T型剥離」に規定されている試験方法に従ってラミネート強度を測定した。試験にはオリエンテック社テンシロン万能試験機RTC-12

10

20

30

40

50

50を用いた。

【表2】

表2

	D(C-OH/C-C)	D/D ⁰	ラミネート強度 (N/15mm)	密着判定
例21	0.73	0.75	1.5	○
例22	0.55	0.58	2.0	○
例23	0.45	0.50	1.0	○
例24	0.26	0.32	1.1	○
例25	0.98	1.0	0.05	×
例26	0.23	0.26	0.2	△
例27	0.89	1.0	0.02	×
例28	0.88	0.94	0.3	△
例29	0.23	0.28	0.05	×

10

【0117】

例21~24は、比較のための例25~29よりも、ガスバリア性被膜層/熱可塑性樹脂間の密着強度に優れていることがわかる。このように、本発明によれば、ガスバリア性被膜層へのアンカーコート剤や押出時の熱可塑性樹脂へのオゾン処理などを行わなくても、ガスバリア性被膜層と熱可塑性樹脂の密着性が良好な積層体を提供することができる。

20

【0118】

(例30)

例23のガスバリア性フィルムのガスバリア性被膜層に同様にプラズマ処理を施し、更に基材のポリエチレンテレフタレート面にも、例1と同じプラズマ処理を行った。

【0119】

別にウレタン系2液硬化のインキで印刷を施したポリエチレンテレフタレートフィルムを用意した。このポリエチレンテレフタレートフィルムの印刷面に、ウレタン2液硬化のアンカーコート剤を塗布し、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンを押し出しラミネーションにより厚さ20 μ mで製膜した。前記のプラズマ処理を両面に施したガスバリア性フィルムをサンドイッチ基材として使い、プラズマ処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム面に前記無水マレイン酸グラフトポリプロピレンを直接貼り合わせ、さらに、ガスバリア性被膜面にアンカーコート剤を塗布することなく、直接、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンを押し出しラミネーションにより厚さ20 μ mで製膜した。無水マレイン酸グラフトポリプロピレン面に、第2のサンドイッチ基材として別に用意した未延伸ポリプロピレンフィルムを押し出して積層した。

30

【0120】

PET/インキ/AC/MAH-grafted PP/(処理面)PET/蒸着層/ガスバリア性被膜層(処理面)/MAH-grafted PP/PPP

40

この積層体2枚を、PPP面を対向させ、周縁部をシールし、パウチを作り、水を充填して、レトルト殺菌処理を行った。レトルト条件は、蒸気式レトルトで120、120分を行った。

【0121】

ラミネート強度は、

MAH-grafted PP/(処理面)PETの間では、

レトルト前：2.4N/15mm、レトルト後：1.5N/15mm、

ガスバリア性被膜層(処理面)/MAH-grafted PPの間で、

レトルト前：1.0N/15mm、レトルト後：4.1N/15mm

50

であった。

【 0 1 2 2 】

この測定は、T型剥離試験により乾燥状態で行った。

【 0 1 2 3 】

酸素透過率は、レトルト前：0.38 cc/m²・day、レトルト後：0.45 cc/m²・dayであった。この測定は30、70%RHでモコン(MOCON)社製の測定機(機種名、オクストラン(OXTRAN))を用いて行った。

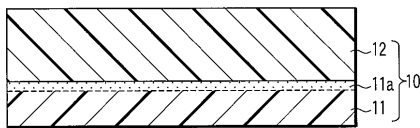
【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 4 】

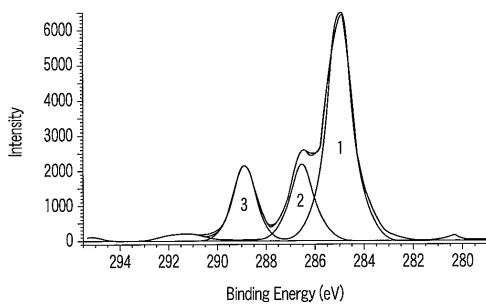
本発明によれば、プラズマ処理による前処理を施したプラスチック基材を用いることで、熱可塑性樹脂を直接基材上に押出ラミネートした場合でも基材と熱可塑性樹脂との密着が良好な積層体を提供することができる。また、熱可塑性樹脂には制限がないため、一般的な熱可塑性樹脂を使用することができ、押出ラミネートする際に基材へのアンカーコート剤または熱可塑性樹脂へのオゾン処理などが必要ないため、各種の包装材料に適用できるといふ大きな利点が見られる。

10

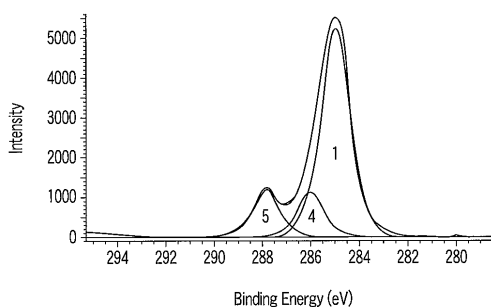
【 図 1 】



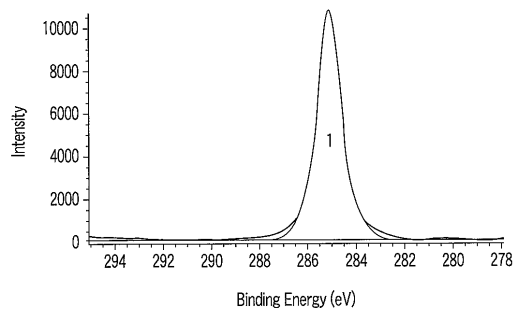
【 図 2 】



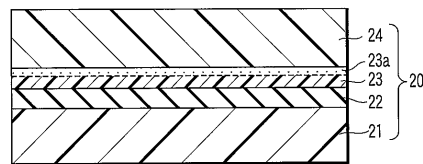
【 図 3 】



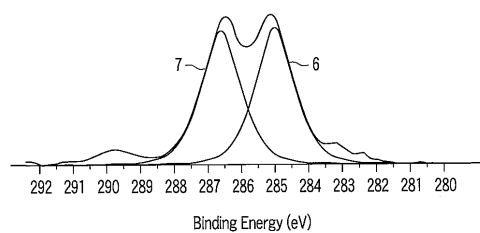
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 村瀬 友和
日本国東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 中西 智公
日本国東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 松尾 龍吉
日本国東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 6 5 6 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 0 9 9 7 9 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 0 6 4 5 9 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 8 0 9 3 0 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 1 4 9 4 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 5 6 0 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 6 8 2 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 2 2 2 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 4 2 5 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 3 1 0 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 4 2 4 9 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B32B 27/00-27/42