

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3505571号  
(P3505571)

(45)発行日 平成16年3月8日(2004.3.8)

(24)登録日 平成15年12月26日(2003.12.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	請求項の数6(全 7 頁)
C 0 8 J 7/06	C E S	C 0 8 J 7/06	C E S Z
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
27/32		27/32	Z
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
// C 0 8 L 23:12		C 0 8 L 23:12	

(21)出願番号 特願2000-60288(P2000-60288)

(22)出願日 平成12年3月6日(2000.3.6)

(65)公開番号 特開2001-247697(P2001-247697A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

審査請求日 平成12年3月6日(2000.3.6)

(73)特許権者 391012246  
静岡大学長  
静岡県静岡市大谷836

(72)発明者 稲垣 訓宏  
静岡県浜松市鳴江1丁目37番7号

(72)発明者 田坂 茂  
静岡県静岡市中田2丁目3番28号 フジ  
パレス中田403号

(72)発明者 中島 徹也  
静岡県浜松市泉1丁目29番5号 城北コ  
ーポA206

(74)代理人 100058479  
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

審査官 寺坂 真貴子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレンフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する工程と、前記ポリプロピレンフィルムをシランカップリング剤のアルコール溶解液に浸漬し、加熱することにより前記ポリプロピレンフィルムの酸素官能基と前記シランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリプロピレンフィルム表面の炭素に主骨格が - O - S i - O - の構造を持つチューニング分子鎖を前記酸素官能基 ( - O - ) を介して導入する工程と、有機シラン化合物と酸素を含むプラズマ雰囲気中で前記チューニング分子鎖が導入されたポリプロピレンフィルム表面に S i と O をプラズマ重合させることにより S i

O<sub>x</sub>薄膜を成膜する工程とを具備することを特徴とするポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法。

【請求項2】 前記ポリプロピレンフィルム表面の炭素を活性化するためのプラズマ処理は、アルゴンプラズマによりなされることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法。

【請求項3】 前記酸素官能基の導入量は、前記ポリプロピレンフィルムの表面においてそのポリプロピレンの構成原子である炭素とこの炭素に結合される酸素との比 ( O / C の原子比 ) で 0 . 0 5 ~ 0 . 2 0 であることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法。

【請求項4】 前記シランカップリング剤は、一般式

( $R^1O$ )<sub>n</sub>-Si-R<sup>2</sup><sub>(4-n)</sub> (ただし、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基、nは1~4の整数を示す)にて表される有機シラン化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法。

【請求項5】 前記シランカップリング剤のアルコール溶解液は、0.1~10重量%の濃度を有することを特徴とする請求項1または4記載のポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法。

【請求項6】 前記有機シラン化合物は、一般式 ( $R^1O$ )<sub>n</sub>-Si-R<sup>2</sup><sub>(4-n)</sub> (ただし、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基、nは1~4の整数を示す)にて表されることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の食品、その他の物品を包装するための素材等に使用されるポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】例えばポリエチレンテレフタレート(PE T)、ポリプロピレン(PP)のようなプラスチックフィルムは、それ自体では酸素および水蒸気のバリアー性が劣るため、アルミニウム箔の蒸着、またはポリ塩化ビニリデンのコーティングによりそれら材料の優れた酸素、水蒸気のバリアー性を付与して包装素材として使用されている。なお、ポリ塩化ビニリデンをコーティングした積層フィルムはKコートフィルムとして市販されている。

【0003】このような積層フィルムは、食品の包装素材として国内で年間47.6兆m<sup>2</sup>と莫大な量が生産されている。特に、アルミニウム箔を有する積層フィルムは包装素材の全体の約44%を占め、現状ではガスバリアーフィルムの主流となっている。

【0004】しかしながら、アルミニウム箔はその使用形態から再利用が困難であるため、地球資源の有効利用の観点から好ましくない。また、ポリ塩化ビニリデンは焼却時にダイオキシンの発生の虞があるため、環境衛生の点から好ましくない。このため、前記アルミニウム箔、ポリ塩化ビニリデンに代わるガスバリアー性を有する素材の開発が精力的に進められている。

【0005】その成果の一つとして、地球上の鉱物資源で最も多く、かつ焼却により有害なガスの発生を伴わない酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)薄膜をガスバリアー膜として各種のプラスチックフィルムに蒸着した積層フィルムが開発され、包装素材として使用する試みがなされている。このような積層フィルムにおいて、プラスチックフィルムとしてPETフィルムを用いた場合には前記Si

O<sub>x</sub>薄膜のガスバリアー性を有効に引き出すことができるため、包装素材としての利用が開かれている。

【0006】一方、PETフィルムより安価なPPフィルム(特に延伸ポリプロピレンフィルム;OPPフィルム)に前記SiO<sub>x</sub>薄膜を蒸着することが試みられている。しかしながら、この積層フィルムは前記SiO<sub>x</sub>薄膜の蒸着時に発生するクラック等に起因してその優れたガスバリアー性を有効に引き出すことが困難であるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PPフィルムをベースフィルムとし、このフィルムに形成したSiO<sub>x</sub>薄膜の優れたガスバリアー性を有効に引き出すことが可能で、かつKコートフィルムのような環境に悪影響を及ぼす塩素を含有しないガスバリアーフィルムの製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係るポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法は、ポリプロピレンフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する工程と、前記ポリプロピレンフィルムをシランカップリング剤のアルコール溶解液に浸漬し、加熱することにより前記ポリプロピレンフィルムの酸素官能基と前記シランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリプロピレンフィルム表面の炭素に主骨格が-O-Si-O-の構造を持つチューニング分子鎖を前記酸素官能基(-O-)を介して導入する工程と、有機シラン化合物と酸素を含むプラズマ雰囲気中で前記チューニング分子鎖が導入されたポリプロピレンフィルム表面にSiとOをプラズマ重合させることによりSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るポリプロピレンをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法を説明する。

【0010】(第1工程)

まず、PPフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する。このような酸素官能基の導入は、XPSスペクトル分析計により検出することが可能である。

【0011】前記ポリプロピレン(PP)フィルムとしては、例えば無延伸、または一軸、二軸延伸フィルム(OPPフィルム)等を用いることができる。このPPフィルムは、10~50μmの厚さを有することが好ましい。

【0012】前記プラズマ処理は、アルゴンプラズマ

(アルゴン雰囲気)で行うことが好ましい。なお、比較的少量の酸素を含むガス雰囲気中で前記PPフィルムをプラズマ処理すると、PPの酸化反応が激しく起こってPPフィルム表面に多大なダメージが与えられてPPフィルム本来の特性が低下する虞がある。

【0013】前記プラズマ処理は、直流または高周波(24GHz程度まで)の電源を用い、出力25~500W、チャンバ内圧力を0.03~3Torr、ガス流量1~10cc/min、処理時間5秒~3分間の条件で行うことが好ましい。

【0014】前記酸素官能基は、例えばPPフィルムの炭素原子にC-O、C=Oの形態で導入されている。この酸素官能基の導入量は、前記PPフィルムの表面においてそのポリプロピレンの構成原子である炭素とこの炭素に結合される酸素との比(O/Cの原子比)で0.05~0.20にすることが好ましい。

【0015】(第2工程)

次いで、前記PPフィルムをシランカップリング剤のアルコール溶液に浸漬し、加熱することにより、前記PPフィルムの酸素官能基とシランカップリング剤とをカップリング反応させて前記PPフィルム表面の炭素に主骨格が-O-Si-O-の構造を持つチューニング分子鎖を前記酸素官能基(-O-)を介して導入する。

【0016】前記シランカップリング剤としては、例えば一般式  $(R^1O)_n-Si-R^2_{(4-n)}$  (ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基、 $n$ は1~4の整数を示す)にて表される有機シラン化合物を挙げることができる。このシランカップリング剤は、特に蒸気圧が高い有機シラン化合物、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

【0017】前記カップリング反応に用いられるアルコールとしては、特に限定されないが、蒸気圧の高いメタノール、エタノールが好ましい。

【0018】前記カップリング反応に用いられるシランカップリング剤のアルコール溶液の濃度は、0.1~10重量%にすることが好ましい。このアルコール溶液の濃度を0.1重量%未満にすると、カップリング反応を十分に行うことが困難になる。一方、アルコール溶液の濃度が10重量%を超えると、前記PPフィルム表面に導入された酸素官能基とカップリングする他に、シランカップリング剤同士が縮合反応して、不要なものもPPフィルム表面に生成される虞がある。

【0019】前記カップリング反応における加熱温度は、50~80にすることが好ましい。

【0020】ここで、『チューニング分子鎖』とは、主骨格が-O-Si-O-(ただし、Siには水素、酸素、アルキル基の少なくとも1つの基が2つ結合されている)の一端の酸素基(-O-)が前記PPフィルムの炭素原子に結合され、その他端の酸素基(-O-)に水素またはアルキル基が導入された直鎖状または前記Si

に酸素基(-O-)を介してSi等が結合された網目状の形態を意味する。前記アルキル基は、炭素数1~4であることが好ましい。

【0021】前記PPフィルムの表面への前記チューニング分子鎖の導入割合は、そのPPの構成原子である炭素とこの炭素に結合される酸素との比(O/Cの原子比)を0.05~0.20にすることが好ましい。前記O/Cの原子比を0.05未満にすると、前記PPフィルム表面へのチューニング分子鎖の導入量が少なくなると前記PPフィルムおよびSiO<sub>x</sub>薄膜に対する緩衝材として有効に作用させたり、前記PPフィルムに対する前記SiO<sub>x</sub>薄膜の接着強度を十分に高めたりすることが困難になる虞がある。一方、前記O/Cの原子比が0.20を越えると前記PPフィルム表面へのチューニング分子鎖の導入量が多くなりすぎて前記PPフィルム本来の特性(例えば引張り強度等)が低下する虞がある。

【0022】(第3工程)

次いで、有機シラン化合物と酸素を含むプラズマ雰囲気中で前記チューニング分子鎖が導入されたポリプロピレンフィルム表面にSiとOをプラズマ重合させてSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜することによりPPをベースフィルムとするガスバリアーフィルムを製造する。

【0023】前記有機シラン化合物としては、例えば一般式  $(R^1O)_n-Si-R^2_{(4-n)}$  (ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基、 $n$ は1~4の整数を示す)にて表されるものを用いることができる。この有機シラン化合物は、特に蒸気圧の高いテトラメトキシシランが好ましい。

【0024】前記プラズマ重合時に供給される有機シラン化合物および酸素は、モル比で有機シラン化合物：酸素を3：7~5：5で混合したものをを用いることが好ましい。有機シラン化合物と酸素の混合モル比が前記範囲を逸脱すると、ガスバリアー性が高く、かつ前記PPフィルムに対する接着の高いSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜することが困難になる虞がある。

【0025】前記プラズマ重合は、直流または高周波(24GHz程度まで)の電源を用い、出力25~500W、チャンバ内圧力を0.03~3Torr、混合ガス流量1~30cc/minの条件で行うことが好ましい。

【0026】前記SiO<sub>x</sub>薄膜は、100nm以上の厚さを有することが好ましい。

【0027】以上説明したように、本発明に係るPPをベースフィルムとするガスバリアーフィルムの製造方法はPPフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入する工程と、前記ポリプロピレンフィルムをシランカップリング剤のアルコール溶液に浸漬し、加熱

することにより前記ポリプロピレンフィルムの酸素官能基と前記シランカップリング剤とをカップリング反応させて前記ポリプロピレンフィルム表面の炭素に主骨格が $-O-Si-O-$ の構造を持つチューニング分子鎖を前記酸素官能基 $(-O-)$ を介して導入する工程と、有機シラン化合物と酸素を含むプラズマ雰囲気中で前記チューニング分子鎖が導入されたPPフィルム表面にSiとOをプラズマ重合させることにより $SiO_x$ 薄膜を成膜する工程とを具備する。

【0028】このような方法によれば、成膜中における $SiO_x$ 薄膜へのクラック発生を防止して $SiO_x$ 薄膜の優れたガスバリア性を有効に引き出すことができ、かつ前述したPPフィルムとの界面に位置する前記 $SiO_x$ 薄膜部分を改質できるとともに、それら界面での酸素のようなガスの移動性を低減することができるため、各種の食品等を包装するための素材に好適で、かつPETフィルムに比べて安価なPPフィルムをベースとし、優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを比較的容易に製造することができる。

【0029】すなわち、PPフィルムにプラズマ処理を施して前記フィルム表面の炭素を活性化した後、大気に曝して活性な炭素に酸素を結合させることにより前記フィルム表面に酸素官能基を導入できる。つづいて、前記PPフィルムをシランカップリング剤のアルコール溶解液に浸漬し、加熱することにより前記PPフィルムの酸素官能基と前記シランカップリング剤とをカップリング反応させて前記PPフィルム表面の炭素に主骨格が $-O-Si-O-$ の構造を持つチューニング分子鎖を前記酸素官能基 $(-O-)$ を介して導入することができる。この後、有機シラン化合物と酸素を含むプラズマ雰囲気中で前記チューニング分子鎖が導入されたPPフィルム表面にSiとOをプラズマ重合させて $SiO_x$ 薄膜を成膜することによって、前記PPフィルム表面の炭素に結合された主骨格が $-O-Si-O-$ の構造を持つチューニング分子鎖を前記PPフィルムと $SiO_x$ 薄膜の界面に存在させることができる。このチューニング分子鎖は、前記PPフィルムと前記 $SiO_x$ 薄膜との熱膨張係数のような力学的性質の差を緩和する作用をなすため、前記力学的性質の差に起因する $SiO_x$ 薄膜のクラック発生を抑制または防止することができる。その結果、 $SiO_x$ 薄膜の優れたガスバリア性を有効に引き出すことができる。

【0030】また、前記チューニング分子鎖により前記PPフィルムに対して前記 $SiO_x$ 薄膜を密に接着することができる。つまり、前記PPフィルムに対して前記 $SiO_x$ 薄膜を強固に接着できるばかり、それら界面に酸素の移動が容易な空洞を生じることなく接着できる。このため、前記PPフィルムとの界面に位置する前記 $SiO_x$ 薄膜部分を改質できるとともに、それら界面での酸素のようなガスの移動性を低減することができる。

【0031】特に、PPフィルムの表面への前記チューニング分子鎖の導入割合をそのPPの構成原子である炭素とこの炭素に結合される酸素との比(O/Cの原子比)が $0.05 \sim 0.20$ になるように設定することによって、 $SiO_x$ 薄膜のクラック発生を効果的に防止できるとともに、前記PPフィルムに対する前記 $SiO_x$ 薄膜の接着性をより向上できる。

【0032】さらに、得られたガスバリアフィルムはポリ塩化ビニリデンをコートしてKコートフィルムのような環境に悪影響を及ぼす塩素を含まないため、廃棄、消却したときに環境に優しく安全である。

【0033】

【実施例】以下、好ましい実施例を詳細に説明する。

【0034】図1は、本実施例および比較例で用いたプラズマ重合装置(プラズマ処理装置も兼ねる)を示す斜視図である。

【0035】図1の1は、底部に遮蔽板2を有する直径40mm、高さ590mmのベルジャー型反応チャンバである。例えばステンレス鋼から作られた直径380mmの円板状電極(上部電極)3および例えばステンレス鋼から作られた幅50mm、長さ100mmの矩形電極(下部電極)4は、前記チャンバ1内に互いに60mmのギャップをあけて上下に配置されている。前記電極3,4間のギャップ長さはとした。前記円板状電極3は、接地され、かつ前記矩形電極4はマッチングボックス5を通して例えば高周波電源(RF電源)6に接続されている。

【0036】長尺のOPPフィルム7が捲回された供給ロール8およびこの供給ロール6からの処理済みの長尺OPPフィルムを巻き取るための巻取りロール9は、前記チャンバ1内に配置されている。前記供給ロール8からの長尺OPPフィルム7を前記電極3,4間を經由して前記巻き取りロール9に送るための例えば2つの送りロール10,11は、前記チャンバ1内に配置されている。

【0037】有機シラン化合物、例えばテトラメトキシシラン(TMOS)溶液が注入されたレシーバタンク12は、前記チャンバ1に隣接して配置され、かつこのレシーバタンク12内のTMOS蒸気は先端を前記電極3の下面近傍に位置させた第1ガス供給管13を通して前記チャンバ1内に供給される。バルブ14は、前記チャンバ1の外部に位置する前記ガス供給管13部分に介装されている。なお、前記レシーバタンク12内に注入されたTMOSは冷凍操作を繰り返すことによりその中に溶解した空気が除去される。また、前記レシーバタンク12を温度制御オープンにセットし、60に保持することによりTMOSの蒸気圧を増大でき、TMOS蒸気を前記チャンバ1内に供給することが可能になる。

【0038】酸素ポンプ15は、配管16を通してマスフローコントローラ17に接続されている。アルゴンボ

ンペ18は、配管19を通して前記マスフローコントローラ17に接続されている。バルブ20, 21は、前記各配管16, 19にそれぞれ介装されている。前記マスフローコントローラ17に供給された酸素またはアルゴンは、先端を前記電極3, 4間に位置させた第2ガス供給管22を通して前記チャンバ1内に供給される。

【0039】他端が図示しないロータリーポンプ(排気量; 320L/min)および拡散ポンプ(排気量; 550L/sec)からなる排気系に接続された排気管23は、前記チャンバ1底部の遮蔽板2に連結されている。なお、前記長尺OPPフィルム7に成膜されたSiO<sub>x</sub>薄膜の厚さを検出するための検出器(図示せず)は、前記チャンバ1内に配置されている。

【0040】(実施例1)

まず、予めアセトンで表面が洗浄された厚さ40μm、幅110mmの長尺OPPフィルム(トセロ社製商品名U-10P#)を供給ロールに捲回し、これを図1に示すチャンバ1内にセットし、そのフィルム先端を送りロール10, 11で電極3, 4間を通過するようにガイドさせながら、巻取りロール9に捲回した。つづいて、配管19に介装したバルブ21を開いてアルゴンボンペ18からアルゴンをマスフローコントローラ17に供給し、このマスフローコントローラ17から所定量のアルゴンを第2ガス供給管22を通して前記チャンバ1内の電極3, 4間に供給した。同時に、図示しないロータリーポンプおよび拡散ポンプからなる排気系を作動して排気管23を通して前記チャンバ1内のガスを排気してチャンバ1内の圧力を33.9Paとした。次いで、RF電源6からマッチングボックス5を通して周波数13.56MHz、出力60Wの高周波電力を矩形電極(下部電極)4に供給することにより前記電極3, 4間のチャンバ1領域にアルゴンプラズマを発生させた。

【0041】このような操作において、前記電極3, 4間で発生するアルゴンプラズマが安定した後、前記巻取りロール9を回転させて供給ロール8のOPPフィルムを送りロール10, 11でガイドさせながら前記電極3, 4間のアルゴンプラズマ領域をそのアルゴンプラズマに暴される時間が180秒間となるように走行させてOPPフィルム表面をアルゴンプラズマ処理した。つづいて、供給ローラに捲回されたOPPフィルムを全て処理した後、前記チャンバ1から巻取りロール9を取り出した。前記アルゴンプラズマ処理OPPフィルムは、大気に取り出された時にその表面の活性炭素が大気中の酸素と反応して例えばC-O, C=Oの形態で酸素官能基を導入された。この時、OPPフィルム表面の炭素に導入(結合)される酸素官能基の量はXPSスペクトル分析計(島津社製商品名; ESCAK1)によりO/Cの比で0.13であった。

【0042】次いで、メタノールにテトラメトキシラン(TMOS)を5重量%の濃度になるように溶解した

後、このTMOSのメタノール溶解液に酢酸を添加してpHを4.5~5.5の調節した。つづいて、このTMOSのメタノール溶解液中に前記巻取りロールのプラズマ処理OPPフィルムを浸漬させながら別の巻取りロールで巻取った。この時のOPPフィルムの前記溶解液への浸漬時間は、5分間とした。ひきつづき、前記TMOSのメタノール溶解液から取り出したOPPフィルムを50に制御されたオープン内で2時間加熱して、前記OPPフィルムの酸素官能基とTMOSとのカップリング反応を完結させた。このカップリング反応後に前記OPPフィルムを高周波洗浄機によりメタノール洗浄することにより、未反応のTMOSをフィルム表面から除去した。

【0043】次いで、カップリング反応がなされたOPPフィルムが捲回された別の巻取りロールを前述した図1の供給ロールとして反応チャンバ1内にセットし、前述したアルゴンプラズマ処理工程と同様にそのフィルム先端を送りロール10, 11で電極3, 4間を通過するようにガイドさせながら、巻取りロール9に捲回した。つづいて、配管19に介装したバルブ21を開いてアルゴンボンペ18からアルゴンをマスフローコントローラ17および第2ガス供給管22を通して前記チャンバ1内に供給して前記チャンバ1内の空気をアルゴンに置き換えた。同時に、図示しないロータリーポンプおよび拡散ポンプからなる排気系を作動して排気管23を通して前記チャンバ1内のガスを排気してチャンバ1内の圧力を0.13Paとした。

【0044】次いで、前記排気系による排気を続行しながら、前記バルブ21を閉じ、バルブ14を開いてレシーバタンク12内のTMOS蒸気を第1ガス供給管13を通して前記チャンバ1内の円板状電極(上部電極)3の下面近傍に6cm<sup>3</sup>/minの流量で供給するとともに、配管16に介装したバルブ20を開いて酸素ボンペ15から酸素をマスフローコントローラ17および第2ガス供給管22を通して前記チャンバ1内の電極3, 4間に9cm<sup>3</sup>/minの流量で供給した。つづいて、前記チャンバ1内の圧力33.9Paの下で、RF電源6からマッチングボックス5を通して周波数13.56MHz、出力60Wの高周波電力を矩形電極(下部電極)4に供給することにより前記電極3, 4間のチャンバ1領域でTMOSと酸素とをプラズマ重合させた。このようなプラズマ重合が安定した時に前記巻取りロール9を回転させて供給ロール8のシランカップリング反応がなされたOPPフィルムを送りロール10, 11でガイドさせながら前記電極3, 4間(プラズマ重合領域)を10mm/minの速度で走行させてOPPフィルム表面に厚さ100nmのSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜してガスバリアフィルムを製造した。その後、前記チャンバ1内の圧力を30分間かけて0.13Paに排気し、アルゴンガスをチャンバ1内に導入して大気圧まで上げ、OP

Pフィルムの巻取りロールを取り出した。

【0045】(実施例2)

7重量%濃度のTMO Sのメタノール溶解液を用いてOPPフィルムの表面に導入された酸素官能基とシランカップリング反応させた以外、実施例1と同様な方法によりガスバリアーフィルムを製造した。

【0046】得られた実施例1, 2のガスバリアーフィルムは、いずれも表面の炭素(C)に主骨格が-O-Si-O-の構造を持つチューニング分子鎖を前記酸素(-O-)を介して導入されたOPPフィルムにSiO<sub>x</sub>薄膜が前記フィルムとの界面で前記チューニング分子鎖と結合して形成された構造を有するものであった。

【0047】(比較例1)

アセトンで表面を洗浄したOPPフィルムにアルゴンプラズマ処理およびシランカップリング反応を施さずに、実施例1と同様な条件でTMO Sと酸素とをプラズマ重合させて厚さ100nmのSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜することによりガスバリアーフィルムを製造した。

【0048】得られた実施例1, 2および比較例1のガ

スバリアーフィルムの酸素透過速度を測定した。その結果を下記表1に示す。この酸素透過速度の測定は、ガスバリアーテスト(モコン社製商品名;モデルOX-TRAN2/20)を用い、前記各ガスバリアーフィルムからそれぞれ切出した5つの試験片をこのテストの測定部(直径78mm)にそれぞれ取付け、30%、相対湿度70%の雰囲気で行った。酸素ガス透過速度は、5つの試験片の平均値として求めた。

【0049】なお、下記表1には厚さ40μmのOPPフィルムそのものの酸素ガス透過速度(参照例1)、アセトンで表面を洗浄した厚さ38μmのPETフィルムに実施例1と同様な条件でTMO Sと酸素とを直接プラズマ重合させて厚さ100nmのSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜することにより製造したガスバリアーフィルムの酸素ガス透過速度(参照例2)およびKコートフィルムの酸素ガス透過速度(参照例3)を併記した。

【0050】

【表1】

	ベースフィルム	プラズマ処理+シランカップリング処理	SiO <sub>x</sub> の成膜(厚さ100nm)	酸素ガス透過速度(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·24h·atm)
参照例1	OPP	なし	なし	>2000
比較例1	OPP	なし	あり	>2000
実施例1	OPP	あり	あり	37
実施例2	OPP	あり	あり	52
参照例2	PET	なし	あり	0.1
参照例3	Kコートフィルム			55

前記表1から明らかなようにプラズマ処理およびシランカップリング処理を施さずにOPPフィルムに直接SiO<sub>x</sub>薄膜を成膜した比較例1のガスバリアーフィルムは、酸素ガス透過速度がOPPフィルムそのもの(参照例1)と大差なく、成膜したSiO<sub>x</sub>薄膜の酸素バリアー性を全く引き出すことができないことがわかる。

【0051】これに対し、プラズマ処理およびシランカップリング処理を施したOPPフィルムにSiO<sub>x</sub>薄膜を成膜した実施例1, 2のガスバリアーフィルムは酸素ガス透過速度が37cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·24h·atm, 52cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·24h·atmと比較例1のガスバリアーフィルムに比べて1/60程度低く、優れた酸素ガスバリアー性を有することがわかる。また、実施例1, 2のガスバリアーフィルムはPETフィルムに直接SiO<sub>x</sub>薄膜を成膜した参照例2のガスバリアーフィルムに比べて酸素ガスバリアー性が劣るものの、ポリ塩化ビニリデ

ンをコートしたKコートフィルム(参照例3)と遜色のない酸素ガスバリアー性を有することがわかる。

【0052】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、OPPフィルムをベースフィルムとし、このフィルムに形成したSiO<sub>x</sub>薄膜の優れたガスバリアー性を有効に引き出すことができ、かつKコートフィルムのような環境に悪影響を及ぼす塩素を含有せずに高い安全性を有し、各種食品の包装素材として有用なガスバリアーフィルムの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

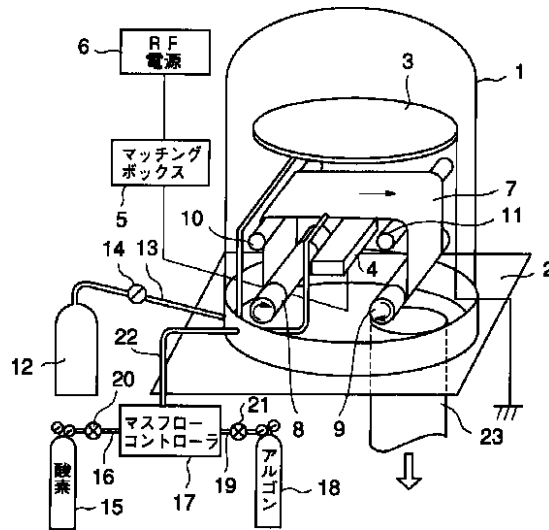
【図1】本発明の実施例で用いたプラズマ重合装置(プラズマ処理装置も兼ねる)を示す斜視図。

【符号の説明】

1...反応チャンバ、3, 4...電極、6...RF電源、7...OPPフィルム、8...送りローラ、9...巻取りローラ、1

2...TMOSのレシーバタンク、15...酸素ボンベ、17...マスフローコントローラ、18...アルゴンボンベ。

【図1】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開2000 - 52475 ( J P , A )

特開 平 7 - 251474 ( J P , A )

特開 平 5 - 287103 ( J P , A )

特開 平 1 - 152139 ( J P , A )

特開 平 2 - 286331 ( J P , A )

特開 平 7 - 188439 ( J P , A )

特開 平 5 - 131590 ( J P , A )

特開2001 - 138457 ( J P , A )

Sang-yup Lee et al., "Preparation of silica-based hybrid materials coated on polypropylene film", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 米国, 1999年, 34 . P . 1233 - 1241

(58) 調査した分野 (Int.Cl.7, D B 名)

C08J 7/04 - 7/06