(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/065147 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/033053

(22) 国際出願日： 2018年9月6日(06.09.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-190248 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人：東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者：山崎 敦史 (**YAMAZAKI, Atsushi**)；〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 小林正典(**KOBAYASHI, Masanori**)；〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2019/065147 A1

(54) **Title:** MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称： 積層フィルム

(57) **Abstract:** [Problem] The present invention addresses the problem of providing a multilayer film which is formed of a polyamide base film that has good barrier properties and good water-resistant adhesiveness even in a high-temperature high-humidity environment, and which is easily producible, while having excellent economic efficiency. [Solution] A multilayer film which has a cover layer on at least one surface of a polyamide base film, and wherein: the cover layer is formed from a resin composition for cover layers, which contains a polyester resin as a constituent; an inorganic thin film layer is arranged on the cover layer; and a protective layer that contains a urethane resin having a meta-xylylene group is arranged on the inorganic thin film layer. This multilayer film is characterized in that the protective layer of this multilayer film has a surface hardness of from 220 N/mm^2 to 310 N/mm^2.

(57) 要約：【課題】高温高湿環境下でも良好なバリア性および耐水接着性を有するポリアミド基材フィルムから成り、しかも製造が容易で経済性にも優れた積層フィルムを提供することを課題として掲げた。【解決手段】ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に被覆層を有し、前記被覆層はポリエステル樹脂を構成成分として含有する被覆層用樹脂組成物からなり、前記被覆層上に無機薄膜層を有すると共に、該無機薄膜層上にメタキシリレン基を有するウレタン樹脂を含有する保護層を有しする積層フィルムで、前記積層フィルムの保護層の表面硬度が２２０～３１０Ｎ／ｍｍ^{2}であることを特徴とする積層フィルム。

明　細　書

発明の名称 ： 積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、食品、医薬品、工業製品等の包装分野に用いられる積層フィルムに関する。詳しくは、基材フィルム、被覆層、無機薄膜層、及び保護層を備えた積層フィルムであって、高温高湿環境下でも良好なガスバリア性と耐水密着性（ラミネート強度）を発現させうる積層フィルムに関する。

[0002] 食品、医薬品等に用いられる包装材料は、蛋白質、油脂の酸化抑制、味、鮮度の保持、医薬品の効能維持のために、酸素や水蒸気などのガスを遮断する性質、すなわちガスバリア性を備えることが求められている。また、近年の国内の気候変動(気温上昇や豪雨)や国内外での需要拡大に伴い、高温高湿環境下での長距離輸送や保管中にもバリア性能や接着性能が低下しないことも重要となっている。

背景技術

[0003] 従来、水蒸気や酸素などの各種ガスの遮断を必要とする食品用途においては、プラスチックからなる基材フィルムの表面に、アルミニウム等からなる金属薄膜、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の無機酸化物からなる無機薄膜を形成したガスバリア性積層体が、一般的に用いられている。中でも、酸化ケイ素や酸化アルミニウム、これらの混合物などの無機酸化物の薄膜（無機薄膜層）を形成したものは、透明であり内容物の確認が可能であることから、広く使用されている。

[0004] しかしながら、上記のガスバリア性積層体は、形成工程において局部的に高温となりやすいため、基材に損傷が生じたり、低分子量の部分あるいは可塑剤などの添加剤の部分で分解や脱ガスなどが起こり、それに起因して無機薄膜層中に欠陥やピンホール等が発生し、ガスバリア性が低下したりする場合がある。さらに、印刷、ラミネート、製袋など包装材料の後加工の際に無機薄膜層がひび割れてクラックが発生し、ガスバリア性が低下するといった

問題もあった。

[0005] 無機薄膜層を形成したガスバリア性積層体の欠点を改善する方法として、無機薄膜層の上にさらにガスバリア性を有する保護層を設ける試みがなされている。例えば、エチレンービニルアルコール系共重合体からなるガスバリア性樹脂と無機層状化合物と添加剤とからなるガスバリア性樹脂組成物を積層する方法がある（たとえば特許文献１）。この方法では、無機薄膜層の欠点やガスバリア性が大きく改善される。

[0006] しかしながら、上記方法では、保護層に耐水性がないことに起因して、層間接着性が低下する。層間接着性が低下したフィルムは、屈曲負荷や液体の内容物によって剥離が生じ、バリア性が劣化したり、内容物が漏れ出たりする問題があった。

[0007] これらの問題に対し、無機薄膜層上に、水溶性高分子と無機層状化合物および金属アルコキシドあるいはその加水分解物をコートして、ゾルゲル法により無機薄膜層上に無機層状化合物を含有する無機物と水溶性高分子との複合体を形成させる方法が提案されている（たとえば特許文献２）。この方法によれば、優れたバリア性に加えて、耐水性に関しても優れた特性を示すが、コートに供する液の安定性が低いため、コートの開始時と終了時（例えば、工業的に流通するロールフィルムとした場合であればロール外周部分と内周部分）で特性が異なったり、フィルム幅方向における乾燥や熱処理の僅かな温度の違いにより特性が異なったり、製造時の環境により品質の違いが大きく生じる、といった問題を抱えていた。さらには、ゾルゲル法によりコートされた膜は柔軟性に乏しいため、フィルムに折り曲げや衝撃が加わると、ピンホールやクラックが発生しやすく、ガスバリア性が低下することがあるといった問題も指摘されている。

[0008] このような背景のもと、ゾルゲル反応などを伴わないコート法、すなわち樹脂を主体としコート時には架橋反応を伴う程度のコート法で、無機薄膜層上に樹脂層を形成させうる改良が望まれていた。このような改良がなされたガスバリア性積層体としては、無機薄膜上にシランカップリング剤を含むバ

リア性樹脂をコートしたガスバリア性積層体(たとえ
ば特許文献３)、無機薄膜上にメタキシリレン基含有ポリウレタンをコートした積層体（
たとえば特許文献４）が挙げられる。

[0009] しかしながら、上記した方法でも、基材がポリアミドフィルムである場合、高温高湿環境下に晒された際には基材が吸湿しフィルムが伸縮するため、基材と被覆層、無機薄膜層またはバリア保護層の界面にずり応力が働き、バリア性能の低下や密着低下の要因となっていた。

[0010] 上記特許文献３では、手揉み前後のバリア性の向上について検討されており、良好な結果が得られているが、湿熱環境下での性能については検討されていなかった。また特許文献４では、酸素透過度の湿度依存性について検討されており、それぞれ良好な値を示したが、同じく湿熱環境下での性能については検討されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第５４３４３４１号公報
特許文献2：特開２０００－４３１８２号公報
特許文献3：特許第３４４１５９４号公報
特許文献4：特許第４５２４４６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上述したいずれの方法でも、製造時の生産安定性および経済性に優れ、高温高湿環境下でも良好なバリア性・耐水接着性を有するポリアミド基材フィルムから成るガスバリアフィルムは得られていないのが現状であった。本発明は、製造時の生産安定性および経済性に優れ、高温高湿環境下でも良好なバリア性および耐水接着性を有するポリアミド基材フィルムから成るガスバリアフィルムを提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、基材フィルムの少なくとも片面に、特定の被覆層、無機薄膜層および保護層を設けることにより、良好なバリア性・耐水接着性を有し、かつ高温高湿環境下においても十分な性能を有する積層フィルムを見出し、本発明を完成した。

[0014] 前記課題を解決してなる本発明の積層フィルムは、以下の態様を有する。

[0015] （１）ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に被覆層を有し、前記被覆層はポリエステル樹脂を構成成分として含有する被覆層用樹脂組成物からなり、前記被覆層上に無機薄膜層を有すると共に、該無機薄膜層上にメタキシリレン基を有するウレタン樹脂を含有する保護層を有する積層フィルムで、前記積層フィルムの前記保護層の表面硬度が２２０～３１０Ｎ／ｍｍ^{2}であることを特徴とする積層フィルム。

[0016] （２）前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂がアクリルグラフトポリエステル樹脂であることを特徴とする前記(１)に記載の積層フィルム。

[0017] （３）前記無機薄膜層が、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの複合酸化物からなる層である前記(１)または(２)のいずれかに記載の積層フィルム。

発明の効果

[0018] 本発明の被覆層、無機薄膜層および保護層を備えた積層フィルムは、ガスバリア性を有するとともに優れた耐水接着性を有するため、屈曲負荷や水系の内容物によっても剥離が生じず、バリア性が劣化したり、内容物が漏れ出たりする問題がない。また、本発明の積層フィルムは、高温高湿環境下でのポリアミド基材フィルムの伸縮にも追随できるような表面硬度の保護層に設計しているため、基材伸縮に伴うずり応力による無機層へのダメージや、層間剥離による密着強度の低下を防ぐことができる。しかも、本発明の積層フィルムは加工工程が少なくかつ容易に製造できるので、経済性と生産安定性の両方に優れており、均質な特性のガスバリア性フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の積層フィルムは、ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に被覆層を有し、前記被覆層はポリエステル樹脂を構成成分として含有する被覆層用樹脂組成物からなり、前記被覆層上に無機薄膜層を有すると共に、該無機薄膜層上にウレタン樹脂を含有する保護層を有し、前記積層フィルムの前記保護層の表面硬度が２２０～３１０Ｎ／ｍｍ^{2}であることを特徴とする積層フィルムである。

[0020] 以下、基材フィルムおよびこれに積層する各層について順に説明する。

[0021] ［基材フィルム］

本発明で用いる基材フィルムとしては、ナイロン４・６、ナイロン６、ナイロン６・６、ナイロン１２等に代表されるポリアミド基材フィルム（以下「基材フィルム」と称することがある）を使用する。ポリアミド基材フィルムは、耐破袋性、耐ピンホール性の点で他の樹脂基材フィルムよりも優れている。本発明において使用されるポリアミド樹脂としては、たとえば、ε－カプロラクタムを主原料としたナイロン６を挙げることができる。また、その他のポリアミド樹脂としては、３員環以上のラクタム、ω－アミノ酸、二塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られるポリアミド樹脂を挙げることができる。具体的には、ラクタム類としては、先に示したε－カプロラクタムの他に、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、ω－アミノ酸類としては、６－アミノカプロン酸、７－アミノヘプタン酸、９－アミノノナン酸、１，１－アミノウンデカン酸を挙げることができる。また、二塩基酸類としては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、２，２，４－トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸を挙げることができる。さらに、ジアミン類としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、２，２，４（または２，４，４）－トリメチルヘキ

サメチレンジアミン、シクロヘキサンジアミン、ビス－（４，４’－アミノシクロヘキシル） メタン、メタキシリレンジアミン等を挙げることができる。そして、これらを重縮合して得られる重合体またはこれらの共重合体、たとえばナイロン６、７、１１、１２、６．６、６．９、６．１１、６．１２、６Ｔ、６Ｉ、ＭＸＤ６（メタキシレンジパンアミド６）、６／６．６、６／１２、６／６ Ｔ、６／６Ｉ、６／ＭＸＤ６等を用いることができる。上記したポリアミド樹脂を単独で、あるいは、２種以上を混合して用いることができる。

[0022] 基材フィルムとしては、機械強度、透明性など所望の目的や用途に応じて任意の膜厚のものを使用することができ、その膜厚は特に限定されないが、通常は５～１００μｍであることが推奨され、包装材料として用いる場合は８～６０μｍであることが望ましい。基材フィルムの透明度は、特に限定されるものではないが、透明性が求められる包装材料として使用する場合には、５０％以上の光線透過率をもつものが望ましい。

[0023] ポリアミド基材フィルムは、機械的強度を付与する観点より、縦方向あるいは横方向の少なくとも１方向に延伸された延伸フィルムであることが好ましく、縦方向および横方向の２方向に延伸された２軸延伸フィルムであることがより好ましい。２軸延伸フィルムの延伸方式は、同時２軸延伸や逐次２軸延伸等の任意の延伸方式を採用することができる。逐次２軸延伸における延伸方法の好ましい一様態として、未延伸フィルムをロール式延伸機により７０℃～９０℃の温度下で縦方向に３．０倍から４．５倍の延伸倍率で縦方向に延伸し、次いでテンター式延伸機により１１０℃～１４０℃の温度下で３．５倍から５．５倍の延伸倍率で延伸し、延伸後に１８０℃～２３０℃の温度で熱処理を施す方法を挙げることができる。また、後述の被覆層を形成する工程としてインラインコート法を採用する場合には、前記の逐次２軸延伸の工程において、縦方向に延伸後のフィルムに被覆層をコートして、次いで連続的にテンター式延伸機にフィルムを導いて横方向の延伸および熱処理を施すことができる。

[0024] 基材フィルムは、ポリアミド樹脂からなる単層型フィルムであってもよいし、ポリアミド樹脂層と他のプラスチックフィルム（２種以上であってもよい）が積層された積層型フィルムであってもよい。積層型フィルムとする場合の積層体の種類はポリアミド樹脂層がある限り、積層数、積層方法等は特に限定されず、目的に応じて公知の方法から任意に選択することができる。

[0025] また本発明において、無機薄膜層とポリアミド基材との層間密着性を改善するために、必要に応じて、予め、所望の表面処理層を設けることができるものである。

本発明において、上記の表面処理層としては、例えば、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、科学薬品等を用いて処理する酸化処理、その他等の前処理を任意に施し、例えば、コロナ処理層、オゾン処理層、プラズマ処理層、酸化処理層、その他等を形成して設けることができる。上記の表面前処理は、各種の樹脂フィルムと金属酸化物の蒸着膜との密接着性等を改善するための方法として実施するものであるが、上記の密接着性を改善する方法として、その他、例えば、各種の樹脂フィルムの表面に、予め、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、アンカーコート剤層、接着剤層、あるいは、蒸着アンカーコート剤層、その他等を任意に形成して、被覆層とすることもできる。

[0026] ［被覆層］

本発明の積層フィルムは、前記ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に被覆層を有する。被覆層の形成による基材層と無機薄膜層との密着強度の向上には、コスト、衛生性の点からポリエステル樹脂の使用が好ましい。この様なポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸またはトリカルボン酸とグリコール類を重縮合することによって得られる。該重縮合に用いられる成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、トリメリット酸等の酸成分、及びエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、エチレングリコール変性ビスフェノールＡ等のグリコール成分が挙げられるが、勿論これらに限られるものではない。またこのポリエステル系樹脂とし

て、アクリル系モノマーをグラフト共重合したアクリルグラフトポリエステル樹脂を使用すること、膜の硬化が進み、凝集力を向上させることができる点で好ましい。

[0027] 本発明においては、被覆層の付着量を０．０１０～０．２００ｇ／ｍ²とすることが好ましい。これにより、被覆層を均一に制御することができるため、結果として無機薄膜層を緻密に堆積させることが可能になる。また、被覆層内部の凝集力が向上し、基材フィルム－被覆層－無機薄膜層の各層間の密着性も高くなるため、被覆層の耐水接着性を高めることができる。被覆層の付着量は、好ましくは０．０１５ｇ／ｍ2以上、より好ましくは０．０２０ｇ／ｍ²以上、さらに好ましくは０．０２５ｇ／ｍ²以上であり、好ましくは０．１９０ｇ／ｍ²以下、より好ましくは０．１８０ｇ／ｍ²以下、さらに好ましくは０．１７０ｇ／ｍ²以下である。被覆層の付着量が０．２００ｇ／ｍ²を超えると、被覆層内部の凝集力が不充分となり、良好な密着性を発現できない場合がある。また、被覆層の均一性も低下するため、無機薄膜層に欠陥が生じて、ガスバリア性が低下するおそれがある。しかも、製造コストが高くなり経済的に不利になる。一方、被覆層の膜厚が０．０１０ｇ／ｍ²未満であると、基材を十分に被覆することが出来ず、充分なガスバリア性および層間密着性が得られないおそれがある。

[0028] なお、被覆層用樹脂組成物には、必要に応じて、本発明を損なわない範囲で、静電防止剤、滑り剤、アンチブロッキング剤等の公知の無機、有機の各種添加剤を含有させてもよい。

[0029] 被覆層の形成方法は、特に限定されるものではなく、例えばコート法等従来公知の方法を採用することができる。コート法の中でも好適な方法としては、オフラインコート法、インラインコート法を挙げることができる。例えば基材フィルムを製造する工程で行うインラインコート法の場合、コート時の乾燥や熱処理の条件は、コート厚みや装置の条件にもよるが、コート後直ちに直角方向の延伸工程に送入し延伸工程の予熱ゾーンあるいは延伸ゾーンで乾燥させることが好ましく、そのような場合には通常５０～２５０℃程度

の温度とすることが好ましい。

[0030] ［無機薄膜層］

本発明の積層フィルムは、前記被覆層の上方に無機薄膜層が積層されている。無機薄膜層は無機酸化物からなる薄膜である。無機薄膜層を形成する材料は、薄膜にできるものなら特に制限はないが、ガスバリア性の観点から、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合物（複合酸化物）等の無機酸化物が好ましく挙げられる。特に、薄膜層の柔軟性と緻密性を両立できる点からは、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの複合酸化物が好ましい。この複合酸化物において、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合比は、金属分の質量比でＡｌが２０～７０％の範囲であることが好ましい。Ａｌ濃度が２０％未満であると、バリア性が低くなる場合があり、一方、７０％を超えると、無機薄膜層が硬くなる傾向があり、印刷やラミネートといった二次加工の際に膜が破壊されてバリア性が低下する虞がある。さらに、高温高湿下での基材フィルムの伸縮に追随できず、膜が割れてバリア性が低下する虞もある。なお、ここでいう酸化ケイ素とはＳｉＯやSiO_2等の各種珪素酸化物又はそれらの混合物であり、酸化アルミニウムとは、ＡｌＯやAl_2O_3等の各種アルミニウム酸化物又はそれらの混合物である。

[0031] 無機薄膜層の膜厚は、通常１～１００ｎｍ、好ましくは５～５０ｎｍである。無機薄膜層の膜厚が１ｎｍ未満であると、満足のいくガスバリア性が得られ難くなる場合があり、一方、１００ｎｍを超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性の向上効果は得られず、耐屈曲性や製造コストの点でかえって不利となる。

[0032] 無機薄膜層を形成する方法としては、特に制限はなく、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などの物理蒸着法（ＰＶＤ法）、あるいは化学蒸着法（ＣＶＤ法）など、公知の蒸着法を適宜採用すればよい。以下、無機薄膜層を形成する典型的な方法を、酸化ケイ素・酸化アルミニウム系薄膜を例に説明する。例えば、真空蒸着法を採用する場合は、蒸

着原料としてＳｉO_2とＡｌ$_2O_3$の混合物、あるいはＳｉO_2とＡｌの混合物等が好ましく用いられる。これら蒸着原料としては通常粒子が用いられるが、その際、各粒子の大きさは蒸着時の圧力が変化しない程度の大きさであることが望ましく、好ましい粒子径は１ｍｍ～５ｍｍである。加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱などの方式を採用することができる。また、反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用することも可能である。さらに、被蒸着体（蒸着に供する積層フィルム）にバイアスを印加したり、被蒸着体を加熱もしくは冷却するなど、成膜条件も任意に変更することができる。このような蒸着材料、反応ガス、被蒸着体のバイアス、加熱・冷却などは、スパッタリング法やＣＶＤ法を採用する場合にも同様に変更可能である。

[0033] ［保護層］

本発明の積層フィルムは、前記無機薄膜層の上に保護層を有する。プラスチックフィルム上に積層した無機薄膜層は完全に密な膜ではなく、微小な欠損部分が点在している。無機薄膜層上に後述する特定の保護層用樹脂組成物を塗工して保護層を形成することにより、無機薄膜層の欠損部分に保護層用樹脂組成物中の樹脂が浸透し、結果としてガスバリア性が安定するという効果が得られる。加えて、保護層そのものにもガスバリア性を持つ材料を使用することで、積層フィルムのガスバリア性能も大きく向上することになる。

[0034] 本発明では、積層フィルムの保護層の表面硬度が２２０～３１０Ｎ／ｍｍ^{2}であることが好ましい。これにより、密着力の発現に必要な硬さを有し、かつ高温高湿環境下でポリアミド基材フィルムが伸縮した際もその性能を維持することが可能となる。表面硬度は、好ましくは２２５Ｎ／ｍｍ^{2}以上、より好ましくは２３０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、さらに好ましくは２３５Ｎ／ｍｍ^{2}以上であり、好ましくは３０５Ｎ／ｍｍ^{2}以下、より好ましくは３００Ｎ／ｍｍ^{2}以下、さらに好ましくは２９５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。積層フィルムの表面硬度が３１０Ｎ／ｍｍ^{2}を超えると、表面が硬くなりすぎ印刷やラミネート時の接

着剤が浸透せず、密着が低下する。また、基材フィルムの伸縮に追随できず、高温高湿下での密着低下のおそれがある。一方、表面硬度が２２０Ｎ／ｍｍ^{2}未満であると、保護層の凝集力が弱く、無機薄膜層の保護および欠損部の補完が不十分となり、バリア性能が低下する虞がある。さらにはインキ中の顔料が埋没してインキ転移性(印刷外観)が悪化するおそれがある。保護層を前記の表面硬度の範囲とするには、後述のウレタン樹脂および、必要に応じて架橋剤等を配合して後述の保護層の形成方法により所定範囲内の付着量とすることが好ましい。

[0035] 本発明においては、保護層の付着量を０．１０～０．６０ｇ／ｍ^{2}とすることが好ましい。これにより、塗工において保護層を均一に制御することができるため、結果としてコートムラや欠陥の少ない膜となる。また保護層自体の凝集力が向上し、無機薄膜層－保護層間の密着性も強固になる。保護層の付着量は、好ましくは０．１３ｇ／ｍ^{2}以上、より好ましくは０．１６ｇ／ｍ^{2}以上、さらに好ましくは０．１９ｇ／ｍ^{2}以上であり、好ましくは０．５７ｇ／ｍ^{2}以下、より好ましくは０．５４ｇ／ｍ^{2}以下、さらに好ましくは０．５１ｇ／ｍ^{2}以下である。保護層の付着量が０．６００ｇ／ｍ^{2}を超えると、ガスバリア性は向上するが、保護層内部の凝集力が不充分となり、また保護層の均一性も低下するため、コート外観にムラや欠陥が生じたり、ガスバリア性・接着性を充分に発現できない場合がある。一方、保護層の膜厚が０．１０ｇ／ｍ^{2}未満であると、充分なガスバリア性および層間密着性が得られないおそれがある。

[0036] 本発明の積層フィルムは、保護層にメタキシリレン基を有するウレタン樹脂を含有する。ウレタン樹脂は、極性を有するウレタン結合部分が存在することで、無機薄膜層との密着が良好であり、欠損部分に樹脂が浸透しやすい。また、ウレタン結合同士の水素結合による凝集力が高い結晶部が存在するため、安定したガスバリア性能が得られる。さらに、柔軟性の高い非晶部も同時に存在するため、非晶部と結晶部の比率を制御することで、表面硬さを前記所定範囲内とすることができる。ウレタン樹脂としては、極性が高く無

機薄膜層に対する濡れ性が良好である水分散系のものが好ましい。また、樹脂の硬化型としては、熱硬化樹脂が、生産安定性の観点から望ましい。

[0037]（ウレタン樹脂（Ａ））

ウレタン樹脂（Ａ）は、下記ポリイソシアネート成分（Ｂ）に下記ポリオール成分（Ｃ）を、通常の方法により反応させることにより得られる。さらに、ジオール化合物（例えば１，６－ヘキサンジオール等）やジアミン化合物（例えばヘキサメチレンジアミン等）等の２個以上の活性水素を有する低分子化合物を鎖延長剤として反応させることにより鎖延長することも可能である。

[0038]（Ｂ）ポリイソシアネート成分

ウレタン樹脂（Ａ）の合成に用いることのできるポリイソシアネート成分（Ｂ）としては、芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が含まれる。ポリイソシアネート化合物としては、通常、ジイソシアネート化合物が使用される。

[0039] 芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（２，４－または２，６－トリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（ＴＤＩ）、フェニレンジイソシアネート（ｍ－、ｐ－フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物）、４，４’－ジフェニルシイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシネート（４，４’－、２，４’－、または２，２’－ジフェニルメタンジイソシネートもしくはその混合物）（ＭＤＩ）、４，４’－トルイジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、４，４’－ジフェニルエーテルシイソシアネート等が例示できる。芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート（１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（１，３－または１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（ＴＭＸＤＩ）、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン等が例示できる。

[0040] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、１，３－シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート（１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート）、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（イソホロジイソシアネート、ＩＰＤＩ）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（４，４’－、２，４’－または２，２’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート））（水添ＭＤＩ）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート（メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（１，３－または１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物）（水添ＸＤＩ）等を挙げることができる。

[0041] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート）、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンダメチレンジイソシアネート、２，４，４－または２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアネートメチルカフェート等を挙げることができる

[0042] （Ｃ）ポリオール成分

ポリオール成分（特にジオール成分）としては、低分子量のグリコールからオリゴマーまで用いることはできるが、ガスバリア性の観点から、通常、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘプタンジオール、オクタンジオール等の直鎖状または分岐鎖状Ｃ2-10アルキレングリコール）、（ポリ）オキシＣ2-4アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプ

ロピレングリコール等）等の低分子量グリコールが使用される。好ましいグリコール成分は、Ｃ2-8ポリオール成分［例えば、Ｃ2-6アルキレングリコール（特に、エチレングリコール、１，２－または１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール）等］、ジまたはトリオキシＣ2-3アルキレングリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等）であり、特に好ましいジオール成分はＣ2-8アルキレングリコール（特にＣ2-6アルキレングリコール）である。

[0043] これらのジオール成分は単独でまたは２種以上組み合わせて使用できる。さらに必要に応じて、芳香族ジオール（例えば、ビスフェノールＡ、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、１，３－または１，４－キシリレンジオールもしくはその混合物等）、脂環族ジオール（例えば、水添ビスフェノールＡ、キシリレンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等）等の低分子量ジオール成分を併用してもよい。さらに、必要により、３官能以上のポリオール成分、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等のポリオール成分を併用することもできる。ポリオール成分は、少なくともＣ2-8ポリオール成分（特に、Ｃ2-6アルキレングリコール）を含むのが好ましい。ポリオール成分１００質量％中のＣ2-8ポリオール成分（特に、Ｃ2-6アルキレングリコール）の割合は、５０～１００質量％程度の範囲から選択でき、通常、７０質量％以上１００質量％以下が好ましく、より好ましくは８０質量％以上１００質量％以下、さらに好ましくは９０質量％以上１００質量％以下である。

[0044] 本発明においては、ウレタン結合由来の結晶部形成によるガスバリア性向上の面から、芳香族または芳香脂肪族ジイソシアネート成分を主な構成成分として含有するウレタン樹脂を用いることがより好ましい。その中でも、メタキシリレンジイソシアネート成分を含有することが特に好ましい。上記樹脂を用いることで、芳香環同士のスタッキング効果によりウレタン結合の凝

集力を一層高めることができ、結果として良好なガスバリア性が得られる。ウレタン樹脂中のメタキシリレンジイソシアネートの割合を、ポリイソシアネート成分（Ｅ）１００モル％中、３０モル％以上（３０～１００モル％）の範囲とすることが好ましい。芳香族または芳香脂肪族ジイソシアネートの合計量の割合は、４０～１００モル％が好ましく、より好ましくは５０～１００モル％、さらに好ましくは６０～１００モル％である。このような樹脂として、三井化学社から市販されている「タケラック（登録商標）」シリーズは好適に用いることが出来る。メタキシリレンジイソシアネートの合計量の割合が３０モル％未満であると、良好なガスバリア性が得られない可能性がある。

[0045] 前記ウレタン樹脂は、無機薄膜層との親和性向上の観点から、カルボン酸基（カルボキシル基）を有することが好ましい。ウレタン樹脂にカルボン酸（塩）基を導入するためには、例えば、ポリオール成分として、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボン酸基を有するポリオール化合物を共重合成分として導入すればよい。また、カルボン酸基含有ウレタン樹脂を合成後、塩形成剤により中和すれば、水分散体のウレタン樹脂を得ることができる。塩形成剤の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン等のトリアルキルアミン類、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン等のＮ－アルキルモルホリン類、Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－ジエチルエタノールアミン等のＮ－ジアルキルアルカノールアミン類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0046]（ウレタン樹脂の特性）

ウレタン樹脂の酸価は１０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内であるのが好ましい。より好ましくは１５～５５ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内、さらに好ましくは２０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内である。ウレタン樹脂の酸価が前記範囲であると、水分散液とした際に液安定性が向上し、また保護層は高極性の

無機薄膜層上に均一に堆積することができるため、コート外観が良好となる。

[0047] 本発明のウレタン樹脂は、凝集力によるバリア性向上の観点から、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１００℃以上であることが好ましく、より好ましくは１１０℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上である。ただし、密着力を発現させる表面硬さとするために、柔軟性に優れるＴｇ１００℃以下の柔軟樹脂を混合して用いてもよい。その場合、前記柔軟樹脂の添加比率は０～８０％の範囲内であるのが好ましい。より好ましくは１０～７０％の範囲内、さらに好ましくは２０～６０％の範囲内である。添加比率が上記範囲内であると、凝集力と柔軟性を両立させることができ、バリア性と密着性が良好となる。なお、添加比率が８０％を超えると、膜が柔らかくなりすぎ、バリア性能の低下を招くがある。

[0048] 本発明のウレタン樹脂には、膜の凝集力向上および耐水接着性を向上させる目的で、ガスバリア性を損なわない範囲で、各種の架橋剤を配合してもよい。架橋剤としては、例えば、ケイ素系架橋剤、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物等が例示できる。その中でも、無機薄膜層との耐水接着性の向上の観点から、ケイ素系架橋剤が特に好ましい。

[0049] ケイ素系架橋剤としては、無機物と有機物との架橋という観点から、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、加水分解性アルコキシシラン化合物、例えば、ハロゲン含有アルコキシシラン（２－クロロエチルトリメトキシシラン、２－クロロエチルトリエトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン等のクロロＣ2-4アルキルトリＣ1-4アルコキシシランなど）、エポキシ基を有するアルコキシシラン［２－グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、２－グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等のグリシジルオキシＣ2-4アルキルトリＣ1-4アルコキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシジル

オキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシジルオキシジC2-4アルキルジC1-4アルコキシシラン、２－（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、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、３－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン等の（エポキシシクロアルキル）C2-4アルキルトリC1-4アルコキシシラン等］、アミノ基を有するアルコキシシラン［２－アミノエチルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノC2-4アルキルトリC1-4アルコキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノジC2-4アルキルジC1-4アルコシシラン、２－［N－（２－アミノエチル）アミノ］エチルトリメトキシシラン、３－［N－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルトリメトキシシラン、３－［N－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルトリエトキシシラン等の（２－アミノC2-4アルキル）アミノC2-4アルキルトリC1-4アルコキシシラン、３－［N－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルメチルジメトキシシラン、３－［N－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルメチルジエトキシシラン等の（アミノC2-4アルキル）アミノジC2-4アルキルジC1-4アルコキシシラン等］、メルカプト基を有するアルコキシシラン（２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトC2-4アルキルトリC1-4アルコキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプトジC2-4アルキルジC1-4アルコキシシラン等）、ビニル基を有するアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルトリC1-4アルコキシシラン等）、エチレン性不飽和結合基を有するアルコキシシラン［２－（メタ）アクリロキシエチルトリメトキシシラン、２－（メタ）アクリロキシエチルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の

（メタ）アクリロキシＣ2-4アルキルトリＣ1-4アルコキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の（メタ）アクリロキシジＣ2-4アルキルジＣ1-4アルコキシシラン等）等が例示できる。これらのシランカップリング剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのシランカップリング剤のうち、アミノ基を有するシランカップリング剤が好ましい。

[0050] シランカップリング剤は保護層中に、０．２５～３．００質量％添加することが好ましく、より好ましくは０．５～２．７５質量％、さらに好ましくは０．７５～２．５０質量％である。添加量が３．００質量％を超えると、膜の硬化が進み凝集力が向上するが、一部未反応部分も生じ、層間の接着性は低下するおそれがある。一方、添加量が０．２５質量％未満であると、十分な凝集力が得られないおそれがある。

[0051] 保護層用樹脂組成物により保護層を形成する場合、前記ポリウレタン樹脂及びイオン交換水、水溶性有機溶剤からなる塗工液（塗布液）を用意し、基材フィルムに塗布、乾燥すればよい。水溶性有機溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等から選択される単独または混合溶剤を使用することができ、塗膜加工および臭気の観点からはＩＰＡが好ましい。

[0052] 保護層用樹脂組成物の塗工方式は、フィルム表面に塗工して層を形成させる方法であれば特に限定されるものではない。例えば、グラビアコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、ダイコーティング等の通常のコーティング方法を採用することができる。

[0053] 保護層を形成する際には、保護層用樹脂組成物を塗布した後、加熱乾燥することが好ましく、その際の乾燥温度は１１０～１９０℃が好ましく、より好ましくは１３０～１９０℃、さらに好ましくは１５０～１９０℃である。乾燥温度が１１０℃未満であると、保護層に乾燥不足が生じたり、保護層の造膜が進行せず凝集力および耐水接着性が低下し、結果として手切れ性が低下するおそれがある。一方、乾燥温度が１９０℃を超えると、フィルムに熱

がかかりすぎてしまいフィルムが脆くなったり、収縮して加工性が悪くなったりする虞がある。特に、１５０℃以上好ましくは１６０℃以上で乾燥することにより、保護層の造膜が効果的に進行し、保護層の樹脂と無機薄膜層における接着面積がより大きくなるために耐水接着性を向上することができる。また、乾燥とは別に、追加の熱処理（例えば、１５０～１９０℃）を加えることも、保護層の造膜を進行させるうえで、さらに効果的である。

[0054] ［ヒートシール性樹脂層との積層］

本発明の積層フィルムを包装材料として用いる場合には、シーラントと呼ばれるヒートシール性樹脂層を含むことが必要となる。ヒートシール性樹脂層は通常、無機薄膜層側すなわち保護層面に設けられるが、基材フィルムの外側（被覆層形成面の反対側の面）に設けることもある。ヒートシール性樹脂層の形成は、通常押出しラミネート法あるいはドライラミネート法によりなされる。ヒートシール性樹脂層を形成する熱可塑性重合体としては、シーラント接着性が十分に発現できるものであればよく、ＨＤＰＥ、ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥなどのポリエチレン樹脂類、ポリプロピレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂等を使用できる。ヒートシール性樹脂層の厚みは、好ましくは２０μｍ以上、より好ましくは２５μｍ以上、さらに好ましくは３０μｍ以上であり、好ましくは８０μｍ以下、より好ましくは７５μｍ以下、さらに好ましくは７０μｍ以下である。厚みが２０μｍ以下であると、生産性が悪くなる。一方、８０μｍ以上であると、コストアップになり、また透明性も悪くなる。

[0055] ［その他の層］

本発明の積層フィルムには、無機薄膜層または基材フィルムとヒートシール性樹脂層との間またはその外側に、印刷層や他のプラスチック基材および／または紙基材を少なくとも１層以上積層していてもよい。

[0056] 印刷層を形成する印刷インキとしては、水性および溶媒系の樹脂含有印刷インキが好ましく使用できる。ここで印刷インキ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およびこれらの混合物が例示される。印刷インキには、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、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤などの公知の添加剤を含有させてもよい。印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法など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、赤外線乾燥など公知の乾燥方法が使用できる。

[0057] 他方、他のプラスチック基材や紙基材としては、充分な積層体の剛性および強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂および生分解性樹脂等が好ましく用いられる。また、機械的強度の優れたフィルムとする上では、二軸延伸ポリエステルフィルムなどの延伸フィルムが好ましい。

[0058] 本発明の積層フィルムは高温高湿環境保管後の酸素透過度が７ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下であることが好ましく、該範囲内とすることにより良好なガスバリア性を発現する。さらに、前述の保護層成分・付着量を制御することで、好ましくは６ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下、より好ましくは５ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下とすることができる。酸素透過度が７ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以上であると、高いガスバリア性が要求される用途に対応することが難しくなる。

[0059] 本発明の積層フィルムは、高温高湿環境保管後の水付けラミネート強度が１．５Ｎ／１５ｍｍ以上であることが好ましく、より好ましくは２．０Ｎ／１５ｍｍ以上、さらに好ましくは２．５Ｎ／１５ｍｍ以上である。ラミネート強度が１．５Ｎ／１５ｍｍ以下であると、屈曲負荷や液体の内容物によって剥離が生じ、バリア性が劣化したり、内容物が漏れ出たりするおそれがある。さらに、手切れ性が悪化するおそれもある。

実施例

[0060] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は当然以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、

「％」は「質量％」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

本発明で用いた評価方法は以下の通りである。

[0061] （１）評価用ラミネート積層体の作製

実施例、比較例で得られた積層フィルムの保護層面に、ポリウレタン系接着剤（東洋モートン株式会社製ＴＭ５６９）を８０℃乾燥処理後の厚みが３μｍになるよう塗布した後、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡製Ｌ４１０２；厚み４０μｍ；ＬＬとする）を６０℃に加熱した金属ロール上でドライラミネートし、４０℃にて４日間エージングを施すことにより、評価用のラミネートガスバリア性積層体（以下「ラミネート積層体Ａ」と称することもある）を得た。

[0062] （２）酸素透過度の評価方法

上記(１)で作製したラミネート積層体Ａについて、ＪＩＳ－Ｋ７１２６Ｂ法に準じて、酸素透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社製「ＯＸ－ＴＲＡＮ（登録商標）１／５０」）を用い、温度２３℃、湿度６５％ＲＨの雰囲気下で、常態の酸素透過度を測定した。なお、酸素透過度の測定は、ラミネート積層体の基材フィルム側からヒートシール性樹脂層側に酸素が透過する方向で行った。

[0063] （３）ラミネート強度の評価方法

上記で作製したラミネート積層体Ａを基材フィルムの幅方向（TD方向）と長さ方向（MD方向）に対してそれぞれ幅１５ｍｍ、長さ２００ｍｍに切り出して試験片とし、温度２３℃、相対湿度６５％の条件下で、テンシロン万能材料試験機（東洋ボールドウイン社製「テンシロンＵＭＴ－ＩＩ－５００型」）を用いてラミネート強度を測定した。なお、ラミネート強度の測定は、引張速度を２００ｍｍ／分とし、実施例および比較例で得られた積層フィルム層とヒートシール性樹脂層との層間に水をつけて剥離角度９０度で剥離させたときの強度を測定した。他方、（１)で作製したラミネート積層体Ａに対して８０℃×８０％ＲＨ×６ｈの湿熱処理を行い、直ちに、得られたレトルト処理後のラミネート積層体から上記と同様にして試験片を切り出し、上記

と同様にしてラミネート強度（湿熱処理後）を測定した。

[0064]（４）フィルムの表面硬度の測定方法

フィルムの表面硬度の測定は、ダイナミック超微小硬度計（株式会社島津製作所製「ＤＵＨ－２１１」）を使用して実施した。詳しくは、ガラスプレートに接着剤で固定保持した積層フィルム単体の保護層面に対して、稜間角１１５°ダイヤモンド三角すい圧子(バーコビッチ型)を用い、負荷除荷試験にて硬さ測定試験を行い、得られたマルテンス硬さを表面硬度の値とした。試験条件は、試験力０．１ｍＮ、負荷速度０．０２ｍＮ／秒、保持時間２秒で行った。

[0065] 各実施例、比較例において被覆層、保護層の形成に用いた各材料は以下のようにして調製した。

[0066]＜被覆層または保護層形成に用いた各材料の調製＞

［ポリエステル樹脂（Ａ）］

ポリエステル樹脂として、自己架橋性無水マレイン酸をグラフト鎖として含有する水分散性アクリルグラフトポリエステル樹脂である、竹本油脂社製「ＡＧＮ２０１」（固形分２５％）を用意した。

[0067]［ウレタン樹脂（Ｂ）］

ウレタン樹脂として、市販のメタキシリレン基含有ウレタン樹脂のディスパージョン（三井化学社製「タケラック（登録商標）ＷＰＢ３４１」；固形分３０％）を用意した。このウレタン樹脂の酸価は２５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ＤＳＣで測定したガラス転移温度（Ｔｇ）は１３０℃であった。また、1Ｈ－ＮＭＲにより測定したポリイソシアネート成分全体に対する芳香族または芳香脂肪族ジイソシアネートの割合は、８５モル％であった。

[0068]［シランカップリング剤（Ｃ）］

シランカップリング剤として、市販の信越化学社製「（登録商標）ＫＢＭ９０３」；固形分１００％）を用意した。

[0069]［ウレタン樹脂（Ｄ）］

ウレタン樹脂として、市販のポリエステルウレタン樹脂のディスパージョ

ン（三井化学社製「タケラック（登録商標）ＷＳ６０２１」；固形分３０％）を用意した。このウレタン樹脂の酸価２５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ＤＳＣで測定したガラス転移温度（Ｔｇ）は４０℃であった。

[0070] ［ウレタン樹脂（Ｅ）］

ウレタン樹脂として、市販のポリエステルウレタン樹脂のディスパージョン（ＤＩＣ社製「ハイドラン（登録商標）ＡＰ－２０１」；固形分２３％）を用意した。このウレタン樹脂の酸価２５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ＤＳＣで測定したガラス転移温度（Ｔｇ）は１０℃であった。

[0071] ［ガスバリア性エチレン－ビニルアルコール系樹脂組成物塗工液（Ｆ）］

＜エチレン－ビニルアルコール系共重合体溶液の調製＞

精製水２０．９９６部とｎ－プロピルアルコール（ＮＰＡ）５１部の混合溶媒に、エチレン－ビニルアルコール共重合体（商品名：ソアノール（登録商標）Ｖ２６０３、日本合成化学社製、エチレン－酢酸ビニル共重合体をケン化して得られた重合体、エチレン比率２６モル％、酢酸ビニル成分のケン化度約１００％、以下、ＥＶＯＨと略記）１５部を加え、更に濃度が３０％の過酸化水素水１３部とＦｅＳＯ4の０．００４部を添加して攪拌下で８０℃に加温し、約２時間反応させた。その後冷却してカタラーゼを３０００ｐｐｍになるように添加し、残存過酸化水素を除去し、これにより固形分１５％のほぼ透明なエチレン－ビニルアルコール共重合体溶液（ＥＶＯＨ溶液）を得た。

＜無機層状化合物分散液の調製＞

無機層状化合物であるモンモリロナイト（商品名：クニピア（登録商標）Ｆ、クニミネ工業社製）４部を精製水９６部中に攪拌しながら添加し、高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定にて充分に分散した。その後、４０℃にて１日間保温し固形分４％の無機層状化合物分散液を得た。

＜添加剤＞

塩酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業社製、商品名；ジルコゾール（登録商標）ＺＣ－２０、固形分２０％）

＜塗工液（Ｆ）の調製＞

混合溶剤Ａ（精製水４０％とｎ－プロピルアルコール６０％からなる溶剤）６２．３０部に、ＥＶＯＨ溶液を３１．７５部添加し、充分に攪拌混合した。更にこの溶液に、高速攪拌を行いながら無機層状化合物分散液５．９５部を添加した。この混合液１００部に対して、３部の陽イオン交換樹脂を添加しイオン交換樹脂の破砕が起きない程度の攪拌速度で１時間攪拌して、陽イオンの除去を行った後、陽イオン交換樹脂のみをストレーナで濾別した。以上の操作から得られた混合液を、更に高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定で分散処理した後、分散処理した混合液９７部に対して塩酸化ジルコニウム０．７５部と、混合溶剤Ａ２．２５部とを添加し混合攪拌を行い、それを２５５メッシュのフィルターにて濾過し、固形分５％の保護層用塗工液３を得た。

[0072] 実施例１

（１）被覆層に用いる塗工液１の調製

下記の塗剤を混合し、塗工液１を作成した。ここでポリエステル樹脂（Ａ）の固形分換算の質量比は表１に示す通りである。

水	３３％
イソプロパノール	７％
ポリエステル樹脂（Ａ）	６０％

[0073] （２）保護層に用いる塗工液２の調製

下記の塗剤を混合し、塗工液２を作成した。ここでウレタン樹脂（Ｂ）の固形分換算の質量比は表１に示す通りである。

水	４１．６１％
イソプロパノール	４０．００％
ウレタン樹脂（Ｂ）	１８．１５％
シランカップリング剤（Ｃ）	０．２４％

[0074] （３）ポリアミド基材フィルムの製造および塗工液１のコート（被覆層の積層）

ポリカプロアミドをスクリュー式押出し機で２６０℃に加熱溶融し、Ｔダイよりシート状に押出し、次いで、この未延伸シートを加熱ロールと冷却ロールの間で、８０℃で３．３倍縦延伸した。そして、得られた一軸延伸フィルムの片面に，上記塗布液１をファウンテンバーコート法により塗布した。次にテンターに導き、１２０℃で４．０倍横方向に延伸後、２１５℃で熱固定を行い、厚さ１５μｍの二軸延伸ポリアミドフィルムに０．０７５ｇ/ｍ^{2}の被覆層が形成された積層フィルムを得た。

[0075] （４）無機薄膜層の形成

上記（３）で得られたフィルムの被覆層形成面に、無機薄膜層として二酸化ケイ素と酸化アルミニウムの複合酸化物層を、電子ビーム蒸着法により形成した。蒸着源としては、３ｍｍ～５ｍｍ程度の粒子状のSiO_2（純度９９．９％）およびAl_2O_3（純度９９．９％）を用いた。ここで複合酸化物層の組成は、SiO_2／Al_2O_3（質量比）＝７０／３０であった。またこのようにして得られたフィルム（無機薄膜層／被覆層含有フィルム）における無機薄膜層（SiO_2／Al_2O_3複合酸化物層）の膜厚は１３ｎｍであった。このようにして被覆層および無機薄膜層を備えた蒸着フィルムを得た。

[0076] （５）蒸着フィルムへの塗工液２のコート（保護層の積層）

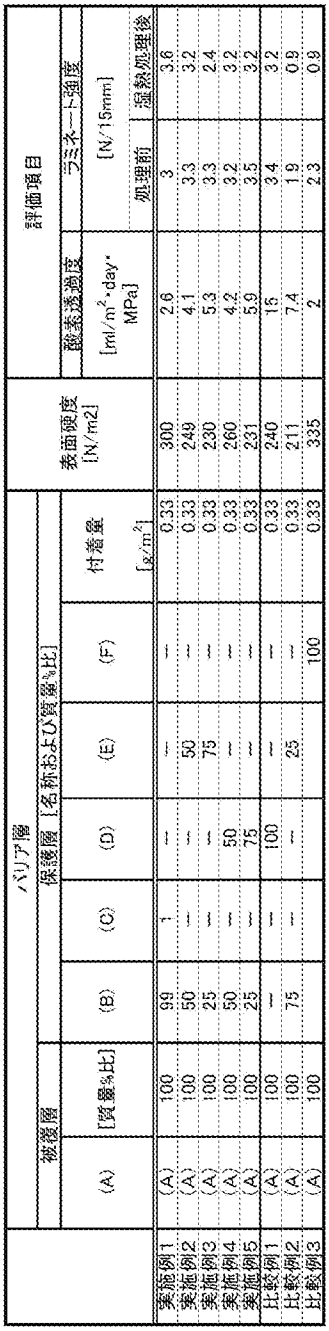
上記（２）で調製した塗工液２をグラビアロールコート法によって（４）で得られた蒸着フィルムの無機薄膜層上に塗布し、１７０℃で乾燥させ、保護層を得た。乾燥後の塗布量は０．３３ｇ／ｍ^2（Ｄｒｙ）であった。

以上のようにして、基材フィルムの上に被覆層／無機薄膜層／保護層を備えた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、上記の通り、表面硬度、酸素透過度、ラミネート強度を評価した。結果を表１に示す。

[0077] （実施例２～５、比較例１～３）

保護層形成用の塗工液を調製するにあたり、樹脂の配合量、付着量および種類を表１に示す通りとなるよう変更したこと以外は、実施例１と同様にして積層フィルムを作製し、表面硬度、酸素透過度、ラミネート強度を評価した。結果を表１に示す。

[0078] [表1]



	バリア層									表面硬度 [N/m2]	評価項目			
	被覆層		保護層 [名称および質量%比]								酸素透過度	ラミネート強度		
	(A)	[質量%比]	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	付着量 [g/m^2]			[ml/m^2・day・MPa]	[N/15mm] 処理前	[N/15mm] 湿熱処理後
実施例1	(A)	100	99	1	—	—	—	0.33		300	2.6	3	3.6
実施例2	(A)	100	50	—	—	50	—	0.33		249	4.1	3.3	3.2
実施例3	(A)	100	25	—	—	75	—	0.33		230	5.3	3.3	2.4
実施例4	(A)	100	50	—	50	—	—	0.33		260	4.2	3.2	3.2
実施例5	(A)	100	25	—	75	—	—	0.33		231	5.9	3.5	3.2
比較例1	(A)	100	—	—	100	—	—	0.33		240	15	3.4	3.2
比較例2	(A)	100	75	—	—	25	—	0.33		211	7.4	1.9	0.9
比較例3	(A)	100					100	0.33		335	2	2.3	0.9

産業上の利用可能性

[0079] 本発明の、被覆層、無機薄膜層および保護層を備えたガスバリア性積層フィルムは、ガスバリア性および耐水接着性に優れることがわかった。これにより、屈曲負荷や水系の内容物によっても剥離が生じず、バリア性が劣化したり、内容物が漏れ出たりする問題がない。また、本発明の積層フィルムは

、高温高湿環境下でのナイロン基材フィルムの伸縮にも追随できるような表面硬度の保護層に設計しているため、ずり応力による無機層へのダメージや、層間の剥離による密着強度の低下を防ぐことができる。しかも、本発明の積層フィルムは加工工程が少なくかつ容易に製造できるので、経済性と生産安定性の両方に優れており、均質な特性のガスバリア性フィルムを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に被覆層を有し、前記被覆層はポリエステル樹脂を構成成分として含有する被覆層用樹脂組成物からなり、前記被覆層上に無機薄膜層を有すると共に、該無機薄膜層上にメタキシリレン基を有するウレタン樹脂を含有する保護層を有する積層フィルムで、前記積層フィルムの前記保護層の表面硬度が２０～３１０Ｎ／ｍｍ^{2}であることを特徴とする積層フィルム。

[請求項2] 前記被覆層に含有されるポリエステル樹脂がアクリルグラフトポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項１に記載の積層フィルム。

[請求項3] 前記無機薄膜層が、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの複合酸化物からなる層である請求項１または２のいずれかに記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/033053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C23C14/08(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)
Int. Cl. B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, B65D30/00-33/38, C09D1/00-10/00;101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
Y	JP 2006-68967 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 16 March 2006, claims 1, 5, 8, 9, 10, 13, paragraphs [0006], [0008], [0009], [0010], [0026], [0082], [0083], example 10, table 8 & US 2007/0224402 A1, claims, paragraphs [0008], [0009], [0010], [0012], [0052], [0116], [0117], example 31, table 9 & WO 2005/092607 A1 & EP 1728622 A1 & KR 10-2006-0134116 A	1-3
Y	JP 9-174777 A (TOYOBO CO., LTD.) 08 July 1997, paragraphs [0006], [0014]-[0023] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
09.11.2018	20.11.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/033053

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 4524463 B2 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 18 August 2010, claims 1, 10, 11, paragraphs [0008], [0017], [0059], [0063] & US 2003/0207122 A1, claims, paragraphs [0008], [0018], [0074], [0078] & EP 1081170 A2	1-3
Y	JP 3-23934 A (TOYOBO CO., LTD.) 31 January 1991, claims, page 2, upper left column, examples, comparative examples (Family: none)	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３３０５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C23C14/08(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.　B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, B65D30/00-33/38, C09D1/00-10/00;101/00-201/10

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
Y	JP 2006-68967 A (三菱樹脂株式会社) 2006.03.16, 請求項 1,5,8,9,10,13,段落 0006,0008,0009,0010,0026,0082,0083, 実施例 10、表 8 & US 2007/0224402 A1, Claims,Paragraph0008,0009,0010,0012,0052,0116,0117,Example31,Table9 & WO 2005/092607 A1 & EP 1728622 A1 & KR 10-2006-0134116 A	1-3
Y	JP 9-174777 A (東洋紡績株式会社) 1997.07.08, 段落 0006,0014-0023 (ファミリーなし)	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０９．１１．２０１８	国際調査報告の発送日 ２０．１１．２０１８
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）　４Ｓ　１５８３ 團野　克也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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 4524463 B2（三井化学株式会社）2010.08.18, 請求項1,10,11,段落0008,0017,0059,0063 & US 2003/0207122 A1, Claims,Paragraph0008,0018,0074,0078 & EP 1081170 A2	1-3
Y	JP 3-23934 A（東洋紡績株式会社）1991.01.31, 特許請求の範囲、2頁左上欄、実施例、比較例（ファミリーなし）	3