(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2017-186484
(P2017-186484A)
(43)公開日　平成29年10月12日(2017.10.12)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00	4J002
C08K 3/22	(2006.01)	C08K	3/22	

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2016-78212(P2016-78212)
(22)出願日　平成28年4月8日(2016.4.8)

(71)出願人　390003001
川研ファインケミカル株式会社
東京都中央区日本橋堀留町２丁目３番３号
(72)発明者　永井　直文
東京都中央区日本橋堀留町２－３－３　川研ファインケミカル株式会社内
(72)発明者　松田　剛三
福井県越前市北府１－３－３４　川研ファインケミカル株式会社内
(72)発明者　近藤　陽介
福井県越前市北府１－３－３４　川研ファインケミカル株式会社内

Fターム(参考)　4J002 AA001 BB021 BB121 BC101 BD031 BD151 BE021 BE061 BG031 CF061 CG001 CH011 CL001 CM041 CN031 DE146 GG00

(54)【発明の名称】ガスバリア性樹脂組成物

(57)【要約】
【課題】従来に無い無機酸化物を含有するガスバリア性樹脂組成物を提供する。
【解決手段】特定の形状を持つ６角板状のアルミナ粒子を４０重量部を超えて、９９重量部以下含む樹脂組成物を用いることにより、従来に無いガスバリア性に優れた樹脂組成物を提供することができる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガスバリア性樹脂組成物であって、次の（ａ）～（ｄ）全てを満たす６角板状の形状を持つアルミナ粒子を含有する組成物。
（ａ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下
（ｂ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下
（ｃ）アルミナ粒子の厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下
（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイト
【請求項２】
請求項１記載のガスバリア性樹脂組成物は、アルミナ粒子を４０重量部を超えて９９重量部以下含むことを特徴とする組成物。
【請求項３】
請求項１記載の樹脂が、水溶性透明樹脂、非水溶性透明樹脂または、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも１種以上を含むことを特徴とするガスバリア性樹脂組成物。
【請求項４】
次の（ａ）～（ｄ）全てを満たす６角板状の形状を持つアルミナ粒子を含有する樹脂組成物を用いることを特徴とする、ガスバリア性の付与方法
（ａ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下
（ｂ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下
（ｃ）アルミナ粒子の厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下
（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイト
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガスバリア性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、以下の（ａ）～（ｄ）全ての特徴を持つ６角板状のアルミナ粒子が含有してなるガスバリア性樹脂組成物であり、アルミナ粒子は、４０重量部を超えて含み、樹脂は、水溶性透明樹脂、非水溶性透明樹脂、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも１種以上を含むものであり、従来を超えるガスバリア性を持つガスバリア性樹脂組成物を提供すること及び、ガスバリア性の付与方法に関する。（ａ）最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下、（ｂ）最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下、（ｃ）厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下、（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイトのアルミナ粒子
【背景技術】
【０００２】
近年エレクトロニクス分野や食品包装分野では耐熱性やバリア性に優れた高機能なフィルムが求められている。前者においてはエレクトロルミネセンス（ＥＬ）や液晶表示素子など大型化や軽量化の要求に加え、柔軟性を求む要望が増え、従来使用してきたガラスに代わる基板開発が行われている。例えばプラスチック製のフィルムに代える試みが盛んにおこなわれており、軽量でフレキシビリティーに優れていることから用途拡大につながると期待されている。また、透明性も非常に重要な特性であるが、これらの全ての要求を単独の樹脂のみで満たすことは困難であった。
また包装用途においては、食品包装のみならず医薬品等の包材などの、より品質の安定化等に高い性能を求められている。
このような要求に対し、樹脂中にフィラーを含有させた複合材料フィルムが知られている。

【０００３】
特許文献１では、樹脂フィルム中にセルロース材料からなる繊維状フィラーを含有させ高い寸法安定性及び、ガスバリア性を有した複合フィルムに関する特許が開示されている。しかし、セルロース材料からなる繊維状フィラーは、腐敗を防ぐために保存を行うには、防腐剤を共存させる必要があり、工業的に用いることが可能な組成物を構成する場合には、これらが影響を与える場合があり、なお改善の余地が有る。
【０００４】
特許文献２では、基剤フィルム上に蒸着により無機薄膜を形成し、蒸着工程における異物の混入、屈曲や擦れなどの物理的な要因により欠陥をポリマーシリカ粒子からなる分散液を塗工して無機薄膜のピンホールを塞ぐことでガスバリア性を向上される技術が記載されている。しかし、この手法では、形成される蒸着膜の欠損を補うために別途ポリマーシリカ粒子で被覆を行う必要があり、簡便にガスバリア性を付与する為には、なお改善の余地が有る。
ガスバリア性が発現する機構は、添加したフィラー粒子が気体分子のフィルム透過時に防壁として働くことにより、気体分子がフィラー粒子の隙間を縫って透過せざるを得ないためである。先行技術１、２に使用したフィラー粒子形状はそれぞれ繊維状、球状でありガスバリア性を付与するフィラー剤としては、なお改善の余地が有る。
【０００５】
特許文献３では、膨潤性無機層状化合物、例えば粘土鉱物を使用したバリアフィルムが開示されている。しかし粘土粒子は高湿度下では粒子が膨潤し亀裂や割れなどを起こす問題があり、高度な寸法精度や安定性を求められる用途においては、これらの問題を解決する必要がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００６－２８２９２３
【特許文献２】特開２００８－３６８６３
【特許文献３】特開２００２－２９３９８４
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
従来に無い無機酸化物を含有するガスバリア性樹脂組成物を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
前記課題を解決するための手段は、
（１）ガスバリア性樹脂組成物であって、次の（ａ）～（ｄ）全てを満たす６角板状の形状を持つアルミナ粒子を含有する組成物。
（ａ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下
（ｂ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下
（ｃ）アルミナ粒子の厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下
（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイト
（２）（１）記載のガスバリア性樹脂組成物は、アルミナ粒子を４０重量部を超えて９９重量部以下含むことを特徴とする組成物。
（３）（１）記載の樹脂が、水溶性透明樹脂、非水溶性透明樹脂または、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも１種以上を含むことを特徴とするガスバリア性樹脂組成物である。
（４）次の（ａ）～（ｄ）全てを満たす６角板状の形状を持つアルミナ粒子を含有する樹脂組成物を用いることを特徴とする、ガスバリア性の付与方法である。

（ａ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下
（ｂ）アルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下
（ｃ）アルミナ粒子の厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下
（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイト
【発明の効果】
【０００９】
ガスバリア性樹脂組成物において、次の（ａ）～（ｄ）全てを満たす６角板状の形状を持つアルミナ粒子を含有する樹脂組成物であることで、特段のガスバリア性を示すことができる。
（ａ）最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下
（ｂ）最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下
（ｃ）厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下
（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイト
前記の特徴を持つアルミナ粒子が、４０重量部を超えて９９重量部以下含まれることにより、従来に無い高いガスバリア性を付与することが出来る。前記樹脂が水溶性透明樹脂、非水溶性透明樹脂または、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも１種以上を含むことにより、透明であり基板樹脂との追従性に優れ、簡便にガスバリア性を付与することができる。次の（ａ）～（ｄ）全てを満たす６角板状の形状を持つアルミナ粒子を含有する樹脂組成物を用いることで、従来に無い高いガスバリア性を付与する方法を提供することが出来る。
（ａ）最も大きな面積を持つ面の対角長さと厚さの比が２０以上１０００以下
（ｂ）最も大きな面積を持つ面の対角長さが１００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下
（ｃ）厚さが１ｎｍ以上２０ｎｍ以下
（ｄ）アルミナ粒子の結晶がギブサイト
本発明は、特定の形状を持つアルミナ粒子を高充填率で樹脂に添加した樹脂組成物に関するものであり、これまでに無い優れたガスバリア性を発現し広く産業の発展に寄与することが出来る。具体的には、食品包装フィルム、医薬品包装フィルムやディスプレイ部材などの透明性を必要とするガスバリアフィルムとしての展開が期待できる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】図１は、実施例１に用いた６角板状アルミナ粒子のＴＥＭ写真である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
本発明を構成する６角板状のアルミナ粒子は、１次粒子として結晶の大部分（おおよそ８割以上）が略６角形の板状の形状を持ち、分散液にあっては、アルミナ粒子が分散している状態を維持できる範囲において１次粒子の一部が凝集して２次粒子を形成することができ、最も大きな面積を持つ面の平均対角長さ（長辺とも称する）と平均厚さ（短辺とも称する）の比は（アスペクト比とも称する）、２０～１０００であり、好ましい平均アスペクト比は、３０～９００である。アルミナ粒子の平均アスペクト比が２０未満の場合は、粒子の自己組織化による配向性が低く、高いバリア性を発現する緻密な構造が得られず、粒子の平均アスペクト比が１０００を超えると透明性を持たず膜中に亀裂が発生しやすく緻密な組成物とならないため好ましくない。また、異方性を持たない形状のアルミナ粒子は、配向性を持たないことから組成物中に亀裂が発生しやすく強度の高い緻密な組成物とならず、バリア性の高い組成物が得られないため好ましくない。本発明でいう異方性を持つとは、粒子の最も大きな面積を持つ面の平均対角長さと厚さが異なっているものを意味し、辺を持たない球状や、全ての辺の長さが等しい正三角錐や正方形等の形状は含まれない。また、本発明でいう配向性を持つとは、異方性を持つ粒子の大部分が基材上に等しい特定の面を一定方向に向けて配置している状態を意味し、粒子の向きが基材上に無規則に

配置されている状態は含まれない。異方性や配向性を持つことは、公知の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭとも称する）または、透過電子顕微鏡（ＴＥＭとも称する）を用いて３万倍以上にガスバリア性組成物の表面または、組成物を形成するのに用いる分散液を拡大してアルミナ粒子を観察することで確認することができる。

【００１２】

本発明を構成する６角板状のアルミナ粒子の厚さは、１次粒子として１～２０ｎｍであり、好ましくは３～１５ｎｍである。１ｎｍ未満ではアルミナ粒子が媒体に分散したゾル状態での分散性が低く均一な組成物を形成することが困難になることから好ましくなく、２０ｎｍを超えると樹脂と複合化した際に透明性が低下し、高透明性を求められる用途では問題となる場合があり好ましくない。本発明を構成するアルミナ粒子の最も大きな面積を持つ面の平均対角長さは、１次粒子として１００～５０００ｎｍであり、好ましくは２００～３０００ｎｍである。１００ｎｍ未満では十分なガスバリア性を示さない場合があり好ましくなく、５０００ｎｍを超えると透明性が低下し、高透明性を求められる用途では問題となる場合があり好ましくない。粒子が上記形状と大きさを持つことは、同様にＳＥＭやＴＥＭを用いて３万倍以上に拡大して観察することでも確認することができる。

【００１３】

本発明を構成するガスバリア性樹脂組成物は、分散媒を除いた重量としてアルミナ粒子を４０重量部を超えて含み、４０重量部を超えて９９重量部以下含まれることにより格段のガスバリア性を示すことができる。アルミナの含有量が、４０重量部以下または、９９重量部を超えると十分なガスバリア性を示さない場合があり好ましくない。

【００１４】

本発明を構成するアルミナ粒子の結晶系は、主たる結晶形がギブサイトであり、ガスバリア性に影響を与えない範囲で他の結晶形を含むことができる。本願でいう主たる結晶形とは、アルミナを構成する結晶のうち、８割以上がギブサイトであることであり、主たる結晶形がギブサイトであることは、ガスバリア性組成物の表面または、組成物を形成するのに用いる分散液をエックス線回析により得られるピーク強度比を比較することで確認することができる。主たる結晶が他の結晶系では、本願にて特徴とする形状の結晶を得るには、過酷な反応条件を必要とし簡便に提供するには難があることから好ましくない。

【００１５】

次に本発明の耐熱性被覆物の製造方法について説明する。本発明のガスバリア性樹脂組成物に用いるアルミナ結晶の製造方法には、公知の方法が適用可能であり（例えば色材協会誌Ｖｏｌ．５０，Ｎｏ．９，Ｐ５００－５０４等）、特に規定されるものではないが典型例として以下の方法が挙げられる。

【００１６】

厚さが１～２０ｎｍ、最も大きな面積を持つ面の平均対角長さが１００～５０００ｎｍであり、かつアスペクト比が２０～１０００である６角板状のアルミナ水和物粒子が分散している水性アルミナゾルを樹脂と混合して分散液とし基材に塗布し過剰な分散液を除去し、分散媒を除去する方法を説明する。

【００１７】

前記の水性アルミナゾルは、有機酸や無機酸を添加した酸性条件下で加水分解性アルミニウム化合物を加水分解し解膠することにより製造することができる。加水分解性アルミニウム化合物の種類および、加水分解や解膠の条件を、公知の手法により適宜選択することにより、特定の形状を持つギブサイトであるアルミナ水和物粒子からなる水性アルミナゾルを製造することができる。

【００１８】

加水分解性アルミニウム化合物には、各種の有機性の基を有するアルミニウム化合物を用いることができる。有機性の基を有するアルミニウム化合物としては、炭酸アルミニウムアンモニウム塩、酢酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムｎ－ブトキシド、アルミニウムｓｅｃ－ブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド、環状アルミニウムオリゴマー、ジイソプロポキシ

（エチルアセトアセタト）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウムなどのアルミニウムキレート、アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物などが例示される。
これらの化合物のうち、適度な加水分解性を有し、副生成物の除去が容易であることなどから、アルミニウムアルコキシドが好ましく、炭素数２～５のアルコキシル基を有するものが特に好ましい。加水分解に要する水の量は特に限定されないが、少なくともアルミニウム原子１ｍｏｌに対して３ｍｏｌを必要とし、これを一度に加えても段階的に加えても差し支えは無い。前記の加える水の量が３ｍｏｌを下回ると加水分解反応が完結せず、一定の形状を持つアルミナ粒子を得ることが困難であることから好ましくない。

【００１９】

酸性条件としては、特に限定されるものでは無いが一般にｐＨ１～６であり、ｐＨ１～４の範囲が特に好ましいが、アルカリ性では、厚い結晶となるため好ましくない。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等があげられ、有機酸としては、ギ酸、酢酸等に代表されるアルキルカルボン酸類、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類を使用することができ、無機酸としてはステンレスを侵食しない硝酸、有機酸としては、安価で入手の容易なギ酸、酢酸が好ましい。解膠の温度は、－１０～１３０℃の範囲から選択することができ、反応時間は０．５～４８時間の中から選択することができ、反応終了後の熟成時間を所望する結晶の大きさに合わせて適時選択することができる。反応温度が１３０℃を超えると、ギブサイトが減少してγ－アルミナの割合が増加し、－１０℃未満では工業的に利用可能な時間で反応が完結しない場合があり好ましくない。反応時間は、０．５時間を下回ると反応が完結しない場合があり、４８時間を超える反応時間は、工業的な量産には向かないため好ましくない。反応時間を延ばすまたは、反応終了後の熟成時間を延ばすと結晶のアスペクト比が大きくなり、反応時間を短くするまたは、熟成時間を短縮すると小さなアスペクト比の結晶が得られ、これらを適時調整することにより所望の大きさの結晶を得ることができる。

【００２０】

反応の濃度は、水性アルミナゾル中のギブサイト粒子が、０．１～３０重量部になるように調整することが好ましく、更に好ましくは、０．５～２０重量部になるように調整する。
水性アルミナゾル中のアルミナ粒子の濃度が０．１重量部以下の場合は、適切な膜厚を作成するのに塗布‐乾燥の操作を繰り返す必要があり、操作が煩雑となるため好ましくなく、３０重量部以上の場合は、分散液の粘度が高く樹脂との混合が困難となり、均一な厚さの被膜が得られ難いのみならず、１度に厚膜を形成することにより分散媒の除去後に応力が増大し亀裂の発生や被膜が剥離するために好ましくない。

【００２１】

本発明のガスバリア性樹脂組成物の製造において、使用する６角板状アルミナ分散液のｐＨは、２～９であることが安定な分散液を形成することができることから好適であり、ｐＨ調整試薬として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、尿素、芳香族アミンなどの有機アミン類などを用いることができる。
無機水酸化物、炭酸塩などは、分散媒を除去した際に透明性を損なう場合があるため、これらが望ましくない用途に用いるには、有機アミン類を用いることが好ましい。更に、被覆する基材及び、または被覆操作がｐＨの影響を受けない場合には、この種の調整剤の添加は特に必要とせず、ｐＨ調整用添加物は、特にとらわれるものではなく、特に限定されるものではない。
また、上記に挙げたｐＨ調整の他にイオン交換樹脂やRO膜等を用いて脱イオン処理を施しpH調整することも可能である。

【００２２】

本発明に係るアルミナ粒子は、製造時に使用した水に分散した状態のまま用いることもで

きるが、金属酸化物の分散媒が水であることにより樹脂との混合または、基材への塗布が困難な場合には、炭素数１～３の１価アルコール、ＤＭＦ等の水溶性有機溶媒を加えて塗布性を改善する他に、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブチルピロホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、２－エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、フェニルアシッドホスフェート、ジフェニルアシッドホスフェート、ベンジルアシッドホスフェート、ｎ-オクチルアシッドホスフェート、（２－ヒドロキシエチル）メタクリレートアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、ビス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、エチレングリコールモノエチルエーテルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアシッドホスフェートなどのリン化合物、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸類、ベンゼンスルホン酸、ｐ-トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などの芳香族スルホン酸類、及びこれらの低級アルコールとのエステル類、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などのスルホン酸類、多価アルコール類、カルボン酸化合物、界面活性剤等を用いる公知の手法により、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エステル等の非水溶性有機溶媒に分散するよう公知の手法によりアルミナの表面改質を行い、オルガノゾルとして用いることも出来る。

【００２３】

アルミナ粒子分散液は、分散媒が水である場合には、アルミナ粒子に対して４０重量部未満の樹脂を１種または、２種以上を混合して被膜を形成することができ、混合する樹脂は、重合した樹脂を混合しても、モノマーを混合後に重合しても差し支えは無い。水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類、ポリエチレンイミン、ポリイミド等を用いることができ、特にポリビニルアルコールが好ましい。さらに、本発明のガスバリア性樹脂組成物を構成する合成樹脂は、公知の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、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤などを用いることができる。分散媒が有機溶媒であるオルガノゾルの場合には、ポリカーボネート、アクリル樹脂も同様に用いることができる。アルミナに対して樹脂組成物が４０重量部を超えるまたは、１重量部を下回るとガスバリア性が低下するため好ましくない。

【００２４】

アルミナ樹脂組成物液は、各種の一般的な基材への塗布方法を採用することができ、基材としては、熱硬化性樹脂もしくは高エネルギー線硬化性樹脂などの硬化性樹脂、又は熱可塑性樹脂としては、硬化性樹脂前駆体が熱により架橋、硬化する樹脂を、また、高エネルギー線硬化性樹脂とは、紫外線や電子線などの高エネルギー線により架橋、硬化する樹脂を、更に、熱可塑性樹脂とは、加熱により軟化、溶融する樹脂であり、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド、フェノール樹脂、メラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂、不飽和ポリエステル、ポリウレタンなどがあげられる、高エネルギー線硬化性樹脂には、アクリル樹脂、光カチオン重合を利用して得られるエポキシ樹脂などがあげられ、熱可塑性樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール（部分鹸化物を含む）、ポリビニルアセタール（部分アセタール化物を含む）、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ

アミドイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルスルホンなどを使用することができる。樹脂以外の基材としては、ガラス等のセラミックス部材を選択することもできる。

【００２５】

基材への塗布方法としては、例えば、水に分散させたアルミナ分散液をスプレーで支持体に均一に塗布させる方法、ロールコート等で表面に塗布する方法または、均一に分散させたアルミナ-樹脂分散液に基材を一定時間浸漬後、一定速度で引き上げ、余分なアルミナ分散液を除去し、乾燥させるディップ法などが挙げられる。

【００２６】

基材に分散液を塗布した後に分散媒を除去する方法としては、公知の蒸発法が好ましく、常温から使用した樹脂または、基材の耐熱限界以下のいずれか低い方の温度の範囲から所望の作業環境に好適な温度を選択することができ、分散媒の蒸発時間に合わせて１分～２４時間程度乾燥することにより、本発明のガスバリア性樹脂組成物が得られる。

【００２７】

本発明のガスバリア性樹脂組成物を被覆する場合の膜の厚さは、分散媒中アルミナ粒子の濃度および塗布時の液膜厚により容易に調節が可能である。アルミナ粒子の濃度が低い場合には、薄膜が形成され、高い場合には厚膜が形成され、濃度を調整することで所望の膜厚とすることができる。一回の塗布で得られる膜の厚さは特に限定されるものではないが、一般に０．０１～１００μｍの範囲の被膜が作製可能であり、必要に応じて被覆操作を繰り返し所望の厚さの被膜とすることもできる。被膜の厚さに制限は無いが、一般に０．０５～５０μｍが十分なガスバリア性を持つ透明被膜を形成することができ好ましい。基材に形成された被膜の厚さは、基材に対する被覆物の増加した厚みを公知の高精度マイクロメータ（例えば株式会社ミツトヨ製　高精度デジマチックマイクロメータ　ＭＤＨ－２５Ｍ）等を用いて測定する他に、公知の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭとも称する）を用いて断面を１万倍程度に拡大して観察することでも確認することができる。

【００２８】

本発明がガスバリア性を示すことは、樹脂フィルムにガスバリア性樹脂組成物を形成したガスバリアフィルムと、基材である樹脂フィルムの酸素透過速度を比較することで確認することができる。本発明でいうガスバリア性とは、ガスバリア性樹脂組成物を用いることで基材単独の酸素透過速度と比べて、３割以上ガス透過速度を低下させるものを指す。酸素透過速度の低下が３割未満の場合には、実用に供した際に有意な差が見られない場合があり好ましくない。

【００２９】

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によってなんら限定されるものではない。

【実施例】

【００３０】

（実施例１）

平均重合度１，０００、完全ケン化型のポリビニルアルコール（ＰＶＡ）の１０ｗｔ％水溶液：１０ｇと固形分含量１０ｗｔ％の６角板状ギブサイトゾル（平均厚さ：５ｎｍ、最も面積の大きな平面の平均対角長さ：２００ｎｍ、アスペクト比４０）９０ｇを混合し、１０分間撹拌した後に減圧で気泡を除去して乳白色の混合分散液を作製した。この混合分散液を厚さ１２μｍのＰＥＴフィルム（酸素透過速度１３０ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）上にワイヤーバーを使用して液膜厚６μｍで塗布した。室温で２時間、５０℃で３０分乾燥することによりＰＥＴフィルム上に６角板状-ＰＶＡ透明複合膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、４３ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３１】

（実施例２）

１０ｗｔ％のポリビニルアルコール水溶液を４０ｇと固形分含量１０ｗｔ％の６角板状ギブサイトゾル（平均厚さ：５ｎｍ、最も面積の大きな平面の平均対角長さ：２００nm、ア

スペクト比２０）６０ｇの混合液を使用した以外は実施例１と同様に操作し、ＰＥＴフィルム上に透明な６角板状-シリカ複合膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、６３ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３２】

（実施例３）

ポリビニルアルコールの代わりに１０ｗｔ％の３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越ポリマー社製　ＫＢＭ４０３）メタノール溶液に変更した以外は実施例１と同様に操作し、ＰＥＴフィルム上に透明な６角板状-シリカ複合膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、８６ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３３】

（実施例４）

１０ｗｔ％のポリビニルアルコール水溶液を１．０ｇと固形分含量１０ｗｔ％の６角板状ギブサイトゾル（平均厚さ：５ｎｍ、最も面積の大きな平面の平均対角長さ：２００ｎｍ、アスペクト比４０）９９ｇの混合液を使用した以外は実施例１と同様に操作し、ＰＥＴフィルム上に透明な６角板状-ＰＶＡ複合膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、８２ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３４】

（比較例１）

ポリビニルアルコールを９０ｇ、６角板状ギブサイトゾル１０ｇの混合比率に変更した以外は実施例１と同様に操作し、ＰＥＴフィルム上に透明な６角板状-ＰＶＡ複合膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、１３１ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３５】

(比較例２)

６角板状ギブサイトゾルの代わりに２０ｎｍ×２０ｎｍの１次粒子径を持つ１０ｗｔ％ベーマイトゾルに変更した以外は実施例１と同様に操作し、ＰＥＴフィルム上に透明なベーマイト-ＰＶＡ複合膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、１３２ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３６】

（比較例３）

ポリビニルアルコール使用せずに、６角板状ギブサイトゾル（平均厚さ：５ｎｍ、最も面積の大きな平面の平均対角長さ：２００nm）のみにした以外は実施例１と同様に操作し、ＰＥＴフィルム上に６角板状ギブサイト膜を作製した。このフィルムの膜厚は０．５μｍであり、酸素透過速度を測定した結果、９８ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００３７】

実施例１の結果と比較例１の結果を比較すると、アルミナの添加量を減少させると、基材のＰＥＴフィルム単独での酸素透過速度と差は見られず、ガスバリア性を示さなかった。実施例１の結果と比較例２の結果を比較すると、特定の形状を持たないアルミナ粒子を用いると、基材のＰＥＴフィルム単独での酸素透過速度と差は見られず、ガスバリア性を示さなかった。同様に、実施例４の結果と比較例３の結果を比較すると、樹脂が含まれないアルミナ単独で用いた場合には、ガスバリア性は向上するものの十分な値は示さなかったが、樹脂を１ｗｔ％添加することで格段のガスバリア性の効果を示した。

以上の結果より、特定の形状を持つギブサイトであるアルミナを、４０重量部を超えて９９重量部以下含む樹脂と混合した組成物とすることにより、透明で格段のガスバリア性を示すことを確認した。

【００３８】

【表１】

	アルミナ粒子 アスペクト比	樹脂	樹脂／アルミナ (wt%／wt%)	酸素透過速度 ｃｃ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ
実施例１	４０	ＰＶＡ	１０／９０	４３
実施例２	４０	ＰＶＡ	４０／６０	６３
実施例３	４０	３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	１０／９０	８６
実施例４	４０	ＰＶＡ	１／９９	８２
比較例１	４０	ＰＶＡ	９０／１０	１３１
比較例２	１	ＰＶＡ	１０／９０	１３２
比較例３	４０	-	０／１００	９８

【図１】

