

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7473088号
(P7473088)

(45)発行日 令和6年4月23日(2024.4.23)

(24)登録日 令和6年4月15日(2024.4.15)

(51)国際特許分類

B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	B
B 3 2 B	27/32 (2006.01)	B 3 2 B	27/32	Z
B 3 2 B	9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
B 6 5 D	65/40 (2006.01)	B 6 5 D	65/40	D

請求項の数 19 (全51頁)

(21)出願番号	特願2023-553018(P2023-553018)	(73)特許権者	000003193
(86)(22)出願日	令和5年5月11日(2023.5.11)		T O P P A N ホールディングス株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/017786		東京都台東区台東1丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2023/219141	(74)代理人	100088155
(87)国際公開日	令和5年11月16日(2023.11.16)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	令和5年8月31日(2023.8.31)	(74)代理人	100113435
(31)優先権主張番号	特願2022-78669(P2022-78669)		弁理士 黒木 義樹
(32)優先日	令和4年5月12日(2022.5.12)	(74)代理人	100169063
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	弁理士 鈴木 洋平
早期審査対象出願		(74)代理人	100186761
		(72)発明者	弁理士 上村 勇太
			福上 美季
			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	古田 薫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリアフィルム、包装フィルム及び包装袋

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレン系樹脂を含む基材層と、無機酸化物を含む蒸着層と、ガスバリア性被覆層と、をこの順に備え、

前記基材層が第一スキン層及びコア層を備え、前記蒸着層が前記第一スキン層側に形成されており、

ナノインデンテーション法にて測定される、前記第一スキン層の硬さが0.02~0.15 GPaであり、前記コア層の硬さが0.07 GPa以上であり、前記第一スキン層の硬さより前記コア層の硬さの方が大きい、ガスバリアフィルム。

【請求項2】

前記第一スキン層が、プロピレン-オレフィン共重合体を含む、請求項1に記載のガスバリアフィルム。

【請求項3】

前記コア層の厚さに対する前記第一スキン層の厚さの比が1/100~1/5である、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項4】

ナノインデンテーション法にて測定される、前記第一スキン層の複合弾性率が1.2~2.5 GPaであり、前記コア層の複合弾性率が2.0 GPa以上である、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項5】

10

20

前記無機酸化物が、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項6】

前記ガスバリア性被覆層が、水酸基を有する水溶性高分子と、金属アルコキシド、シランカップリング剤及びそれらの加水分解物からなる群より選択される少なくとも一種と、を含む組成物の硬化体からなる、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項7】

前記基材層と前記蒸着層との間にアンカーコート層をさらに備える、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項8】

前記基材層が、前記第一スキン層、前記コア層及び第二スキン層をこの順に備える、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

10

【請求項9】

前記第二スキン層が、プロピレン-オレフィン共重合体を含む、請求項8に記載のガスバリアフィルム。

【請求項10】

ナノインデンテーション法にて測定される、前記第二スキン層の硬さが0.02~0.15 GPaである、請求項9に記載のガスバリアフィルム。

【請求項11】

前記蒸着層の厚さは、5nm以上80nm以下である、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。

20

【請求項12】

請求項1に記載のガスバリアフィルムと、

前記ガスバリア性被覆層に重なるシーラント層と、

前記ガスバリア性被覆層及び前記シーラント層を接着する接着層と、を備える包装フィルムであって、

前記包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された前記接着層の硬さは、0.1MPa以上0.9MPa未満である、包装フィルム。

【請求項13】

前記レトルト処理の実施前、ナノインデンテーション法で測定された前記接着層の硬さは、1.0MPa以上である、請求項12に記載の包装フィルム。

30

【請求項14】

前記接着層の厚さは、0.5μm以上10μm以下である、請求項12又は13に記載の包装フィルム。

【請求項15】

前記基材層と、前記シーラント層とのそれぞれは、ポリオレフィンフィルムであり、

前記包装フィルムにおけるポリオレフィンの合計質量の割合は、90質量%以上である、請求項12又は13に記載の包装フィルム。

【請求項16】

前記基材層は、延伸ポリプロピレンフィルムであり、

前記シーラント層は、無延伸ポリプロピレンフィルムである、請求項12又は13に記載の包装フィルム。

40

【請求項17】

前記基材層に重なる最外層と、

前記最外層及び前記基材層を接着する第二接着層と、
をさらに備え、

前記接着層は、前記基材層と前記シーラント層とを接着し、

前記第二接着層は、前記基材と前記最外層とを接着する、請求項12又は13に記載の包装フィルム。

【請求項18】

50

前記最外層を 120 で 15 分間さらした後、下記式(1)で求められる前記最外層の MD 方向の熱収縮率が 1 % 以上であり、

前記包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された前記第二接着層の硬さは、0.1 MPa 以上 0.9 MPa 未満である、請求項 17 に記載の包装フィルム。

MD 方向の熱収縮率(%) = (加熱前の MD 方向長さ - 加熱後の MD 方向長さ) / 加熱前の MD 方向長さ × 100 ... (1)

【請求項 19】

請求項 12 又は 13 に記載の包装フィルムの製袋物である、包装袋。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ガスバリアフィルム、包装フィルム及び包装袋に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスバリアフィルムは、ボイル処理、レトルト処理等の加熱殺菌処理がなされる、食品や医薬品用の包装材料において広く用いられている。食品や医薬品等の内容物を包装するにあたっては、内容物の変質や腐敗を抑制し、それらの品質を維持するために、酸素透過率を小さくすることが重要である。そのため、従来このような用途に適したガスバリアフィルムとして、耐熱性があり酸素透過率の小さいポリエチレンテレフタレートフィルム基材を用いたものが使用されている。

【0003】

ところで、ガスバリアフィルムを備える包装材料に関し、環境問題への意識の高まりからリサイクル適性を向上させるべく、単一素材を使用した包装材料、いわゆるモノマテリアル包材の検討が進められている。包装材料には、一般的にポリプロピレン等のポリオレフィンフィルムが多く使用されているため、モノマテリアル包材を作製するためには、ガスバリアフィルムの基材にもポリオレフィンフィルムを使用することが求められている。

【0004】

ポリオレフィンフィルムとしてのポリプロピレンフィルムは、透明性、機械的強度、耐熱性等に優れる。そのため、これまでポリプロピレンフィルムをガスバリアフィルムの基材として用いることが検討されてきた。例えば下記特許文献 1 では、ポリプロピレンフィルムにエチレン - - オレフィン共重合体をブレンドする方法が提案されており、また特許文献 2 及び 3 では異なるポリプロピレンフィルムを積層する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開昭 63-291929 号公報

【文献】特開昭 63-290743 号公報

【文献】特許第 2969657 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、ポリプロピレンフィルムを用いた従来のガスバリアフィルムでは、加熱殺菌処理後における良好な酸素バリア性及び層間密着性を両立することは難しい。

【0007】

本開示の一側面は、ポリプロピレン系の基材を備えながら、加熱殺菌処理後における良好な酸素バリア性及び層間密着性を両立することが可能なガスバリアフィルムを提供することを目的とする。本開示の一側面はまた、当該ガスバリアフィルムを用いた包装フィルム及び包装袋を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0008】

本開示の一側面は、ポリプロピレン系樹脂を含む基材層と、無機酸化物を含む蒸着層と、ガスバリア性被覆層と、をこの順に備え、基材層が第一スキン層及びコア層を備え、蒸着層が第一スキン層側に形成されており、ナノインデンテーション法にて測定される、第一スキン層の硬さが0.02～0.15 GPaであり、コア層の硬さが0.07 GPa以上であり、第一スキン層の硬さよりコア層の硬さの方が大きい、ガスバリアフィルムを提供する。

【0009】

このようなガスバリアフィルムは、ポリプロピレン系の基材を備えながら、加熱殺菌処理後における良好な酸素バリア性及び層間密着性を両立することができる。

10

【0010】

一態様において、第一スキン層が、プロピレン-オレフィン共重合体を含んでよい。

【0011】

一態様において、コア層の厚さに対する第一スキン層の厚さの比が1/100～1/5であってよい。

【0012】

一態様において、ナノインデンテーション法にて測定される、第一スキン層の複合弾性率が1.2～2.5 GPaであり、コア層の複合弾性率が2.0 GPa以上であってよい。

20

【0013】

一態様において、無機酸化物が、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも1種を含んでよい。

【0014】

一態様において、ガスバリア性被覆層が、水酸基を有する水溶性高分子と、金属アルコキシド、シランカップリング剤及びそれらの加水分解物からなる群より選択される少なくとも一種と、を含む組成物の硬化体からなるものであってよい。

【0015】

一態様において、ガスバリアフィルムが、基材層と蒸着層との間にアンカーコート層をさらに備えてよい。

【0016】

一態様において、基材層が、第一スキン層、コア層及び第二スキン層をこの順に備えてよい。

30

【0017】

一態様において、第二スキン層が、プロピレン-オレフィン共重合体を含んでよい。

【0018】

一態様において、ナノインデンテーション法にて測定される、第二スキン層の硬さが0.02～0.15 GPaであってよい。

【0019】

一態様において、蒸着層の厚さは、5 nm以上80 nm以下であってよい。

【0020】

本開示の別の一側面は、上記ガスバリアフィルムと、ガスバリア性被覆層に重なるシーラント層と、ガスバリア性被覆層及びシーラント層を接着する接着層と、を備える包装フィルムであって、包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された接着層の硬さは、0.1 MPa以上0.9 MPa未満である、包装フィルムを提供する。

40

【0021】

一態様において、レトルト処理の実施前、ナノインデンテーション法で測定された接着層の硬さは、1.0 MPa以上であってよい。

【0022】

一態様において、接着層の厚さは、0.5 μm以上10 μm以下であってよい。

【0023】

50

一態様において、基材層と、シーラント層とのそれぞれは、ポリオレフィンフィルムであり、包装フィルムにおけるポリオレフィンの合計質量の割合は、90質量%以上であつてよい。

【0024】

一態様において、基材層は、延伸ポリプロピレンフィルムであり、シーラント層は、無延伸ポリプロピレンフィルムであつてよい。

【0025】

一態様において、包装フィルムは、基材層に重なる最外層と、最外層及び基材層を接着する第二接着層と、をさらに備え、接着層は、基材層とシーラント層とを接着し、第二接着層は、基材層と最外層とを接着してよい。

10

【0026】

一態様において、最外層を120で15分間さらした後、下記式(1)で求められる最外層のMD方向の熱収縮率が1%以上であり、包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された第2二接着層の硬さは、0.1MPa以上0.9MPa未満であつてよい。

MD方向の熱収縮率(%) = (加熱前のMD方向長さ - 加熱後のMD方向長さ) / 加熱前のMD方向長さ × 100 ... (1)

【0027】

本開示の一側面は、上記包装フィルムの製装物である包装袋を提供する。

20

【発明の効果】

【0028】

本開示の一側面によれば、ポリプロピレン系の基材を備えながら、加熱殺菌処理後における良好な酸素バリア性及び層間密着性を両立することが可能なガスバリアフィルムを提供することができる。また、本開示の一側面によれば、当該ガスバリアフィルムを用いた包装フィルム及び包装袋を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】第1実施形態に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。

【図2】第1実施形態の変形例に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。

【図3】第1実施形態に係る包装フィルムを示す模式断面図である。

30

【図4】第1実施形態の変形例に係る包装フィルムを示す模式断面図である。

【図5】第2実施形態に係る積層体を示す図であり、図5の(a)は、第2実施形態に係る積層体の模式平面図であり、図5の(b)は、第2実施形態に係る積層体を示す模式断面図である。

【図6】第2実施形態に係る包装袋の一例の概略正面図である。

【図7】第2実施形態の変形例に係る積層体を示す模式断面図である。

【図8】オープン加熱時の熱収縮率の測定方法を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、場合により図面を参照しながら、本開示の実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

40

【0031】

[第1実施形態]

<ガスバリアフィルム>

図1は、第1実施形態に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。図1に示すように、ガスバリアフィルム10aは、基材層1と、蒸着層2と、ガスバリア性被覆層3と、をこの順に備える。基材層1は、第一スキン層11及びコア層12を備え、蒸着層2が第一スキン層11側に形成されている。すなわち、蒸着層2は、第一スキン層11上に形成されている。

【0032】

50

図2は、第1実施形態の変形例に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。図2に示すように、ガスバリアフィルム10bは、基材層1と、蒸着層2と、ガスバリア性被覆層3と、をこの順に備える。基材層1は、第一スキン層11、コア層12及び第二スキン層13を備え、蒸着層2が第一スキン層11側に形成されている。すなわち、蒸着層2は、第一スキン層11上に形成されている。

【0033】

【基材層】

基材層は、支持体となるフィルム(ベースフィルム)であり、ポリプロピレン系樹脂を含む。ポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン及びプロピレンコポリマーが挙げられる。プロピレンコポリマーとしては、例えば、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体等のポリプロピレン系コポリマーが挙げられる。

10

【0034】

ポリプロピレン系樹脂として、リサイクルされた樹脂を使用してもよく、また植物等のバイオマス由来の原料を重合して得られた樹脂を使用してもよい。これらの樹脂を単独で使用しても、これらの樹脂と通常の化石燃料から重合された樹脂とを混合して使用してもよい。

【0035】

基材層は、延伸フィルムでもよいし、未延伸フィルムでもよいが、酸素バリア性の観点からは、延伸フィルムでもよい。ここで、延伸フィルムとしては、一軸延伸フィルム及び二軸延伸フィルムが挙げられるが、二軸延伸フィルムが、耐熱性を向上させてもよい。

20

【0036】

基材層は、例えばポリオレフィンフィルムである。本実施形態では、基材層は、ポリプロピレンフィルムを含んでいてよく、ポリプロピレンフィルムからなるものであってよい。基材層を構成するポリプロピレンフィルムは、延伸フィルムであってよく、無延伸フィルムであってよい。但し、耐衝撃性、耐熱性、耐水性、寸法安定性等の観点から、ポリプロピレンフィルムは、延伸ポリプロピレンフィルムでもよい。これにより、製袋時のヒートシール工程において基材層が熱融着することを抑制することができる。また、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理を施す用途に、ガスバリアフィルムをより好適に用いることができる。延伸方法としては特に限定されず、インフレーションによる延伸、または一軸延伸、二軸延伸など、寸法が安定したフィルムが供給可能であれば、どのような方法でもよい。

30

【0037】

基材層は、公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、安定剤、ステアリン酸カルシウム、脂肪酸アミド、エルカ酸アミド等の滑剤、帯電防止剤等の有機添加剤、シリカ、ゼオライト、サイロイド、ハイドロタルサイト、シリコン粒子等の粒子状滑剤などの無機添加剤を含んでいてよい。

【0038】

基材層の厚さ(総厚)は、特に制限されないが、例えば、3~200μmであってよく、6~50μmであってよい。

40

【0039】

ガスバリアフィルムの耐熱性の観点から、コア層に含まれるポリプロピレン系樹脂は、結晶性ポリプロピレンであってよい。耐熱性を更に向上させる観点から、コア層に含まれるポリプロピレン系樹脂は、プロピレンの単独重合体であるホモポリプロピレンであってよい。コア層に含まれるポリプロピレン系樹脂は、ホモポリプロピレンとプロピレン-オレフィンランダム共重合体との混合物を含んでいてよい。コア層に含まれるポリプロピレン系樹脂は、ホモポリプロピレンを80質量%以上含むことができ、100質量%含んでいてよい。

【0040】

第一スキン層は、加熱殺菌処理によるコア層の収縮応力とガスバリア性被覆層の収縮応

50

力との差を緩和し、ガスバリア性被覆層のクラック発生を防ぐことができる。コア層と第一スキン層との間には、酸変性ポリオレフィン、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド等を含む、接着機能を有する他の層が設けられていてもよいが、他の層を介さずにコア層と第一スキン層とが接していてもよい。

【0041】

基材層と蒸着層との密着性を向上させるために、第一スキン層（基材層の蒸着層側表面）にプラズマ処理、コロナ処理等の表面処置を行ってもよい。

【0042】

第二スキン層は、隣接する層（外層フィルム又はシーラント層）とのラミネート強度を高めることができる。コア層と第二スキン層との間には上記同様他の層が設けられていてもよい。もしくは、他の層を介さずにコア層と第二スキン層とが接していてもよい。

10

【0043】

第二スキン層を設けずに、隣接する層とのラミネート強度を高めるために、コア層表面にプラズマ処理、コロナ処理等の表面処理を行ったり、易接着コート層を設けたりしてもよい。

【0044】

各スキン層に含まれるポリプロピレン系樹脂は、コア層との密着性を向上させる観点から、プロピレンコポリマー（プロピレンと他のモノマーとの共重合体）を含んでいてよい。他のモノマーとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン等の-オレフィンが挙げられる。プロピレンコポリマーは、具体的には、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン- -オレフィン共重合体等であってよい。耐熱性向上の観点から、各スキン層はプロピレン- -オレフィン共重合体を含んでよい。

20

【0045】

プロピレンコポリマー中のプロピレンモノマーの含有量は、耐熱性向上の観点から、コポリマーを構成する全モノマーを基準として90モル%以上とすることができ、92モル%以上であってもよい。プロピレンコポリマー中のプロピレンモノマーの含有量は、柔軟性付与の観点から、コポリマーを構成する全モノマーを基準として99.8モル%以下と/orすることができ、99.5モル%以下であってもよい。

30

【0046】

コア層及び各スキン層の硬さ及び複合弾性率はナノインデンテーション法にて測定された硬さ及び複合弾性率を表す。ナノインデンテーション法とは、測定対象に対して準静的な押し込み試験を行い、試料の機械特性を取得する測定法である。測定装置としてはブルカージャパン株式会社製のHysitron TI- Premier（商品名）を、圧子としてはブルカージャパン株式会社製のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いることができる。

【0047】

ナノインデンテーション法による測定は、変位制御モードにて、押し込み速度30nm/秒にて深さ30nmまで押し込みを行った後、最大深さにて1秒間保持後、30nm/秒の速度にて除荷することで行う。

40

【0048】

測定は、圧子によって試料表面を走査する測定装置の形状測定機能によって試料断面の形状像を取得し、形状像から目的層上を1μm以上の間隔で20点指定して行う。

【0049】

硬さ及び複合弾性率の算出に際しては、標準試料となる溶融石英を予め試験し、圧子及び試料の接触深さと接触投影面積との関係を校正する。その後、除荷時の最大荷重に対して60~95%領域の除荷曲線をOliver-Pharr法にて解析し、硬さ及び複合弾性率を算出する。

【0050】

ナノインデンテーション法による測定は、基材層を樹脂に包埋した後切削して断面出し

50

を行い、当該基材層の断面に対し実施する。樹脂に包埋する際に、包埋樹脂と基材層との剥離防止のため、基材層の表裏面に表面処理としてコロナ処理を実施してよい。なお、測定に用いる試料は、基材層のみの状態でなくてもよく、ガスバリアフィルム又は包装フィルムの状態のものを用いててもよい。

【0051】

コア層の硬さは0.07 GPa以上である。硬さがこの範囲にあるコア層は熱に強く、加熱殺菌処理時における基材層の収縮を抑制することができる。コア層の硬さは0.072 GPa以上であってもよく、0.075 GPa以上であってもよい。硬さの上限は特に制限されないが、材質としてポリプロピレン系樹脂を使用するため、0.2 GPa以下とすることができる。

10

【0052】

第一スキン層の硬さは、0.02～0.15 GPaの範囲である。第一スキン層の硬さが0.02 GPa以上であることで、第一スキン層が軟らかくなりすぎることが抑制され、密着低下、ガスバリア性低下などが生じ難い。第一スキン層の硬さが0.15 GPa以下であることで、第一スキン層が硬くなりすぎることが抑制される。これにより、加熱殺菌処理時におけるコア層とガスバリア性被覆層との応力差が緩和され、ガスバリア性が低下し難くなる。またコア層と第一スキン層との密着強度も低下し難い。第一スキン層の硬さは、0.025～0.10 GPaであってもよく、0.030～0.098 GPaであってもよい。

【0053】

第二スキン層の硬さは、第一スキン層11と同様に設定することができる。これにより、隣接する層とのラミネート強度を高めることができるだけでなく、コア層との密着強度も高めることができる。

20

【0054】

加熱殺菌処理時における基材層の収縮を小さくし、また各層間の密着強度を維持するために、基材層においてコア層の硬さが最も大きくなるように設定する。すなわち、第一スキン層の硬さよりコア層の硬さの方が大きく、また第二スキン層の硬さよりコア層の硬さの方が大きくなるように設定する。第一スキン層及び第二スキン層の硬さは、同じであっても異なっていてもよい。

【0055】

コア層の複合弾性率は、2.0 GPa以上でもよい。複合弾性率がこの範囲にあるコア層は熱により強くなるため、加熱殺菌処理時における基材層の収縮をより抑制し易くなる。コア層の複合弾性率は2.1 GPa以上であってもよく、2.13 GPa以上であってもよい。複合弾性率の上限は特に制限されないが、材質としてポリプロピレン系樹脂を使用するため、4.5 GPa以下となる。

30

【0056】

第一スキン層の複合弾性率は、1.2～2.5 GPaの範囲でもよい。第一スキン層の複合弾性率が1.2 GPa以上であることで、第一スキン層が軟らかくなりすぎることが抑制され、密着低下、ガスバリア性低下などがより生じ難い。第一スキン層の複合弾性率が2.5 GPa以下であることで、第一スキン層が硬くなりすぎることが抑制される。これにより、加熱殺菌処理時におけるコア層とガスバリア性被覆層との応力差がより緩和され易くなり、ガスバリア性がより低下し難くなる。またコア層と第一スキン層との密着強度もより低下し難い。第一スキン層の複合弾性率は、1.22～2.48 GPaであってもよく、1.25～2.45 GPaであってもよい。

40

【0057】

第二スキン層の複合弾性率は、第一スキン層と同様に設定することができる。これにより、隣接する層とのラミネート強度をより高めることができるだけでなく、コア層との密着強度もより高めることができる。

【0058】

加熱殺菌処理時における基材層の収縮をより小さくし、また各層間の密着強度を維持し

50

易くするために、基材層においてコア層の複合弾性率が最も大きくなるように設定してもよい。すなわち、第一スキン層の複合弾性率よりコア層の複合弾性率の方が大きく、また第二スキン層の複合弾性率よりコア層の複合弾性率の方が大きくなるように設定してもよい。第一スキン層及び第二スキン層の複合弾性率は、同じであっても異なっていてもよい。

【0059】

コア層及び各スキン層の硬さ及び複合弾性率の調整方法は特に限定されない。ポリプロピレン系樹脂を含む各層の硬さ及び複合弾性率の調整は、例えば、各層を構成する樹脂の種類、複数の樹脂を用いる場合にはそれらの混合比率、共重合体を用いる場合にはモノマー比率、そして各層の作製方法等を調整することにより行うことができる。

【0060】

各スキン層の厚さは0.1μm以上であってよい。これにより、スキン層をコア層上に均一に積層することができ、スキン層の厚さのばらつきを抑えることができる。また、これにより、加熱殺菌処理時の蒸着層への応力を十分に緩和することができ、ガスバリア性の劣化を抑制することができると考えられる。このような観点から、各スキン層の厚さは、例えば0.3μm以上である。

【0061】

各スキン層の厚さの上限は特に制限されないが、基材層全体の耐熱性をより十分に確保する観点から、例えば2.0μm以下であり、1.8μm以下でもよい。

【0062】

コア層の厚さに対する第一スキン層の厚さの比（第一スキン層の厚さ／コア層の厚さ）は、1/100～1/5であってもよく、1/70～1/10であってもよい。厚さの比が上記範囲内であると、基材層全体の耐熱性をより十分に確保することができると共に、ガスバリアフィルム及び包装フィルムにおける各層間の密着性をより高めることができる。

【0063】

コア層の厚さに対する第二スキン層の厚さの比（第二スキン層の厚さ／コア層の厚さ）は、1/100～1/5であってもよく、1/70～1/10であってもよい。厚さの比が上記範囲内であると、基材層全体の耐熱性をより十分に確保することができると共に、ガスバリアフィルム及び包装フィルムにおける各層間の密着性をより高めることができる。

【0064】

【蒸着層】

蒸着層は無機酸化物を含み、例えば水蒸気や酸素に対するガスバリア性向上の観点から基材層上に設けられる層である。蒸着層は透明性を有してもよい。無機酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化錫、酸化マグネシウム、或いはこれらの混合物等が挙げられる。加熱殺菌処理における耐熱性の観点から、無機酸化物として、特に酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも1種を用いてもよい。

【0065】

蒸着層の厚さは、5～300nmであってよい。蒸着層の厚さが5nm以上であれば、層厚を均一にし易く、ガスバリアフィルムとしての機能をより確保し易い。また、蒸着層の厚さが300nm以下であれば、蒸着層にフレキシビリティを付与し易く、層形成後に折り曲げや引っ張りなどの外的要因が加わっても蒸着層に亀裂を生じ難くなる。このような観点から、蒸着層の厚さは、例えば6nm以上であり、150nm以下でもよく、100nm以下でもよい。蒸着層の厚さは、5～80nmであってよいし、20～40nmであってよい。

【0066】

蒸着層2は、通常の真空蒸着法により形成することができる。また、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法や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可能である。ただし生産性を考慮すれば、現時点では真空蒸着法が優れている。

【0067】

真空蒸着法の加熱手段としては、電子線加熱方式や抵抗加熱方式、誘導加熱方式のいず

10

20

30

40

50

れかの方式を用いてもよい。蒸発材料の選択性の幅広さを考慮すると、上記過熱手段として電子線加熱方式が用いられてもよい。

【0068】

蒸着層と基材層との密着性及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、蒸着層を形成することも可能である。また、蒸着層の透明性を上げるため、蒸着の際に酸素等の各種ガスを吹き込む反応蒸着を用いてよい。

【0069】

[アンカーコート層]

基材層と蒸着層との間には、アンカーコート層をさらに設けることができる。これにより、加熱殺菌処理後の両層の密着性やガスバリア性等をより向上させることができる。

10

【0070】

アンカーコート層を設けるためのコーティング剤としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂等が挙げられる。耐熱性及び層間密着強度の観点から、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂がコーティング剤でもよい。

【0071】

アンカーコート層の厚さは、0.05~2 μm であってよい。アンカーコート層の厚さが0.05 μm 以上であれば、基材層と蒸着層との密着性をより向上させることが可能である。また、アンカーコート層の厚さが2 μm 以下であれば、アンカーコート層にフレキシビリティを付与し易く、層形成後に折り曲げや引っ張りなどの外的要因が加わってもガスバリア性を維持し易い。このような観点から、アンカーコート層の厚さは、例えば0.08 μm 以上であり、1 μm 以下でもよい。

20

【0072】

[ガスバリア性被覆層]

ガスバリア性被覆層は、蒸着層を保護し、ガスバリア性を補完する目的で設けられる。ガスバリア性被覆層は、水酸基を有する水溶性高分子と、金属アルコキシド、シランカップリング剤及びそれらの加水分解物からなる群より選択される少なくとも1種と、を含む組成物の硬化体からなってよい。

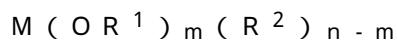
30

【0073】

水酸基を有する水溶性高分子としては、例えば、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等が挙げられる。特にポリビニルアルコール(PVA)をコーティング剤に用いた場合、ガスバリア性がより優れるものとなる傾向がある。

【0074】

金属アルコキシドとしては、下記の一般式で表される化合物が挙げられる。



上記式中、R¹は炭素数1~8の1価の有機基であり、メチル基、エチル基等のアルキル基(O R¹は加水分解性基)でもよい。R²は炭素数1~8の1価の有機基であり、メチル基、エチル基等のアルキル基でもよい。MはSi、Ti、Al、Zr等のn価の金属原子を示す。mは1~nの整数である。なお、R¹及びR²が複数存在する場合、R¹同士又はR²同士は同一でも異なっていてもよい。

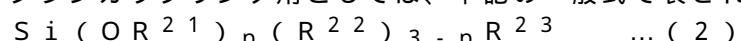
40

【0075】

金属アルコキシドとして具体的には、テトラエトキシシラン[Si(OCH₃)₄]、トリイソプロポキシアルミニウム[Al(O-CH₃)₃]などが挙げられる。テトラエトキシシラン(TEOS)及びトリイソプロポキシアルミニウムは、加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定である傾向がある。

【0076】

シランカップリング剤としては、下記の一般式で表される化合物が挙げられる。



50

上記式中、 $R^{2,1}$ はメチル基、エチル基等のアルキル基を示し、 $R^{2,2}$ はアルキル基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アクリロキシ基で置換されたアルキル基、又は、メタクリロキシ基で置換されたアルキル基等の 1 値の有機基を示し、 $R^{2,3}$ は 1 値の有機官能基を示し、 p は 1 ~ 3 の整数を示す。なお、 $R^{2,1}$ 又は $R^{2,2}$ が複数存在する場合、 $R^{2,1}$ 同士又は $R^{2,2}$ 同士は同一でも異なっていてもよい。 $R^{2,3}$ で示される 1 値の有機官能基としては、グリジルオキシ基、エポキシ基、メルカプト基、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、又は、イソシアネート基を含有する 1 値の有機官能基が挙げられる。これらのシランカップリング剤を二量体、三量体などの多量体とした化合物を使用しても構わない。

【0077】

10

シランカップリング剤として具体的には、ビニルトリメトキシシラン、-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、-クロロ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メチルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1,3,5-トリス(3-メトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のシランカップリング剤などが挙げられる。

【0078】

ガスバリア性被覆層は、ガスバリア性被覆層形成用組成物を上記蒸着層上にコーティング後、加熱乾燥して形成することができる。ガスバリア性被覆層形成用組成物は、水溶性高分子を水性溶媒(水、水/アルコール混合溶媒等)に溶解させたものに、金属アルコキシド及びシランカップリング剤の少なくともいずれかを、又はこれらを予め加水分解させたものを混合することで調製できる。この組成物(混合溶液)には、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、或いは分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤等の公知の添加剤を必要に応じて添加することも可能である。

20

【0079】

水溶性高分子として PVA を用いる場合、組成物中の PVA の量は、組成物の全固形分量を基準として、質量比で 20 ~ 70 質量% でもよく、25 ~ 60 質量% でもよい。PVA の量が 20 質量% 以上であると、層の柔軟性が保持され、ガスバリア性被覆層を形成し易くなる。一方、PVA の量が 70 質量% 以下であると、ガスバリアフィルムにより十分なガスバリア性を付与し易くなる。

30

【0080】

金属アルコキシドとして TEOS を用いる場合、組成物中の TEOS の量は、組成物の全固形分量を基準として、質量比で 30 ~ 80 質量% でもよく、40 ~ 75 質量% でもよい。TEOS の量が 30 質量% 以上であると、高いガスバリア性を発現し易くなる。一方、TEOS の量が 80 質量% 以下であると、層の柔軟性を保持し易くなる。TEOS の量は SiO_2 に換算して計算される。

30

【0081】

シランカップリング剤としてイソシアヌレートシランを用いる場合、組成物の全固形分量を基準として、質量比で 1 ~ 20 質量% でもよく、5 ~ 15 質量% でもよい。イソシアヌレートシランの量が 1 質量% 以上であれば、耐熱水性を得易く密着強度が低下し難い。一方、イソシアヌレートシランの量が 20 質量% 以下であれば、組成物中の他の成分の量が低くなり過ぎず、結果として高いガスバリア性が得られ易い。

40

【0082】

ガスバリア性被覆層の厚さは、0.1 ~ 5 μm であってよい。ガスバリア性被覆層の厚さが 0.1 μm 以上であれば、高いガスバリア性を発現し易くなる。また、ガスバリア性被覆層の厚さが 5 μm 以下であれば、塗工時に層のクラック発生によるガスバリア性の低下を抑えることができるこのような観点から、ガスバリア性被覆層の厚さは、例えば 0.2 μm 以上であり、1 μm 以下でもよい。

【0083】

50

<包装フィルム>

図3は、第1実施形態に係る包装フィルムを示す模式断面図である。図3に示す包装フィルム20は、ガスバリアフィルム10aのガスバリア性被覆層3上に、接着層24を介してシーラント層23が積層された構造を有する。

【0084】

図4は、第1実施形態の変形例に係る包装フィルムを示す模式断面図である。図4に示す包装フィルム30は、ガスバリアフィルム10bの第二スキン層13上に接着層24を介してシーラント層23が積層され、またガスバリアフィルム10bのガスバリア性被覆層3上に第二接着層25を介して外層フィルム(最外層)22が積層されている。図4に示す包装フィルム30において、ガスバリアフィルム10bの向きは逆であってもよい。すなわち、ガスバリアフィルム10bの第二スキン層13上に第二接着層25を介して外層フィルム(第二基材層)22が積層され、またガスバリアフィルム10bのガスバリア性被覆層3上に接着層24を介してシーラント層23が積層されていてもよい。

10

【0085】

(外層フィルム)

外層フィルムは包装袋としての剛性を高めることを目的として設けられる層である。したがって、外層フィルムを第二基材層と言うことができる。包装フィルムをモノマテリアル包材とするために、外層フィルムはポリオレフィン系樹脂を含む。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン及びポリプロピレンなどが挙げられるが、レトルト処理耐性の観点からは、ポリプロピレンが用いられてもよい。ここで、ポリプロピレンは、ホモポリプロピレンでもプロピレンコポリマーでもよいが、耐熱性の観点からはホモポリプロピレンが用いられてもよい。

20

【0086】

外層フィルムは、延伸フィルムでもよいし、未延伸フィルムでもよいが、酸素バリア性の観点からは、延伸フィルムでもよい。

【0087】

外層フィルムの厚さは特に制限されないが、例えば15～200μmとすることができます。

【0088】

(シーラント層)

30

シーラント層はポリオレフィン系樹脂を含む。具体的に、ポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)、中密度ポリエチレン樹脂(MDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-オレフィン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体などのエチレン系樹脂、ホモポリプロピレン樹脂(PP)、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体などのポリプロピレン系樹脂、又はこれらの混合物等を使用することができる。シーラント層の材質は、上述した熱可塑性樹脂の中から、使用用途やボイル処理、レトルト処理などの温度条件によって適宜選択できる。

40

【0089】

シーラント層は、基材層と同様にポリオレフィンフィルムでもよい。シーラント層は、例えば、単層構造を有し、かつ、ポリプロピレンを主材料とする樹脂層であるが、これに限られない。シーラント層は、ポリプロピレンフィルムを含んでいてよく、ポリプロピレンフィルムからなるものであってよい。

【0090】

シーラント層を構成する熱可塑性樹脂は、延伸されていても延伸されていてもよい。融点を低下させ、ヒートシールを容易にする観点からは、延伸されていてもよい。シーラント層を構成するポリプロピレンフィルムは、ヒートシールによる封止性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムでもよい。

【0091】

50

シーラント層の厚さは特に制限されないが、例えば 15 ~ 200 μm とすることができます。

【0092】

(接着層)

接着層は、各フィルム同士を接着するものである。接着層を構成する接着剤としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどの主剤に対し、二官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン樹脂等が挙げられる。各種ポリオールは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。加熱殺菌処理時における耐熱性（レトルト処理耐性）の観点から、2液硬化型のウレタン系接着剤が用いられてもよい。

10

【0093】

接着促進を目的として、上述のポリウレタン樹脂には、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤などが配合されてもよい。接着剤として、環境配慮の観点から高分子成分がバイオマス由来であるものや生分解性を持つものを使用してもよい。また、接着剤はバリア性を有する接着剤であってもよい。

【0094】

接着剤の塗布量は、所望の接着強度、追随性、及び加工性等を得る観点から、例えば、0.5 ~ 10 g / m² であってよい。

【0095】

接着層の厚さは、例えば 0.5 μm 以上 10 μm 以下である。接着層の厚さが 0.5 μm 以上である場合、ガスバリア性被覆層とシーラント層との剥離を良好に抑制できる。接着層の厚さが 10 μm 以下である場合、包装フィルムを容易にモノマテリアル化（詳細は後述）できる。接着層の厚さは、1 μm 以上でもよいし、2 μm 以上でもよいし、8 μm 以下でもよいし、6 μm 以下でもよいし、5 μm 以下でもよい。

20

【0096】

(第二接着層)

第二接着層は、ガスバリアフィルムと外層フィルムとを接着する層状部材である。第二接着層に含まれる接着剤の材料は、接着層に含まれる接着剤の材料と同様である。よって、第二接着層に含まれる材料等の説明は割愛する。第二接着層の厚さは、接着層の厚さと同様であり、例えば 0.5 μm 以上 10 μm 以下である。

30

【0097】

(ポリオレフィンの含有量)

包装フィルムにおけるポリオレフィン（本実施形態では、ポリプロピレン）の合計質量の割合は、90質量%以上である。これにより、包装フィルムは、単一素材からなる（モノマテリアルの）包装材料と言うことができ、リサイクル性に優れる。リサイクル性をより向上させる観点から、包装フィルムにおけるポリオレフィンの含有量は、包装フィルムの全量を基準として 92.5 質量% 以上であってよく、95 質量% 以上であってよい。

【0098】

(基材層の熱収縮率)

基材層を 120 °C で 15 分間さらした後（以下、単に「加熱後」とする）、下記式（1）で求められる基材層の MD 方向の熱収縮率が 1% 以上である。例えば、基材層もしくは基材層を含むガスバリアフィルムを 120 °C で 15 分間オーブンにて加熱した後、下記式（1）で求められる基材層の MD 方向の熱収縮率が 1% 以上である。製袋時の変形低減、ガスバリアフィルムとシーラント層との剥離抑制などの観点から、MD 方向における上記熱収縮率は、例えば、12% 以下、11% 以下、10% 以下、9% 以下、8% 以下、又は、7% 以下である。なお、例えば、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは上記熱収縮率が 1% 以上である一方で、PET フィルムは上記熱収縮率が 1% 未満である。

MD 方向の熱収縮率（%） = (加熱前の MD 方向長さ - 加熱後の MD 方向長さ) / 加熱前の MD 方向長さ × 100 ... (1)

40

50

【0099】

上記加熱後、下記式(2)で求められる基材層のTD方向の熱収縮率は、特に限定されないが、例えば1%以上である。製袋時の変形低減、ガスバリアフィルムとシーラント層との剥離抑制などの観点から、TD方向における上記熱収縮率は、例えば、12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下、又は、7%以下である。

$$TD\text{方向の熱収縮率}(\%) = (加熱前のTD\text{方向長さ} - 加熱後のTD\text{方向長さ}) / 加熱前のTD\text{方向長さ} \times 100 \quad \dots (2)$$

【0100】

(接着層の硬さ)

上述した基材層の熱収縮率を踏まえ、本実施形態では、包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、接着層の硬さは、0.1 MPa以上0.9 MPa未満である。この場合、接着層は、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理に伴う基材層の伸縮に対して良好に追従できる。このため、上述した熱収縮率を有する基材層を含む包装フィルムに上記加熱処理が実施されても、ガスバリアフィルムとシーラント層との間における剥離が発生しにくくなる。加えて、上記加熱処理後の冷却時などにおける接着層のクラック発生、ならびに、当該クラック発生に伴うガスバリアフィルム（蒸着層及びガスバリア性被覆層の少なくとも一つ）の損傷発生が抑制される。レトルト処理の実施前における接着層の硬さは特に限定されないが、例えば1.0 MPa以上である。

10

【0101】

接着層の硬さは、接着剤の材料、硬化剤の量、エージング時間等によって制御することができる。接着剤の分子鎖間の距離が狭いほど、接着層は硬くなる傾向がある。接着剤が高いほど、接着層は柔らかくなる傾向がある。脂肪族である接着層の硬さは、脂環族又は芳香族である接着層と比べ、硬くなる傾向がある。脂環族である接着層の硬さは、芳香族である接着層と比べ、硬くなる傾向がある。接着層に含まれる硬化剤の量が多いほど、接着層は硬くなる傾向がある。エージング時間が長いほど、接着層は硬くなる傾向がある。

20

【0102】

包装フィルムにおける接着層の硬さは、シーラント層から露出される部分（露出部分）の硬さを測定することによって得られる。接着層を露出するためのシーラント層の除去は、例えば斜め切削装置を利用して実施される。本実施形態では、接着層の硬さは、ナノインデンテーション法で測定されることによって得られる。接着層などの試料の硬さは、例えば以下の手法によって算出される。まず、標準試料となる溶融石英を予め試験し、圧子と試料の接触深さと接触投影面積の関係を校正する。その後、除荷時の最大荷重に対して20~95%領域の除荷曲線をOliver-Pharr法にて解析することによって、試料の硬さが算出される。

30

【0103】

(外層フィルムの硬さ)

外層フィルムを120で15分間さらした後、上記式(1)で求められる外層フィルムのMD方向の熱収縮率が1%以上である。例えば、外層フィルム、もしくは外層フィルムとガスバリアフィルム10bとの積層体を120で15分間オーブンにて加熱した後、下記式(1)で求められる外層フィルムのMD方向の熱収縮率が1%以上である。MD方向における下記熱収縮率は、例えば、12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下、又は、7%以下である。

40

【0104】

上記加熱後、上記式(2)で求められる外層フィルムのTD方向の熱収縮率は、特に限定されないが、例えば1%以上12%以下である。

【0105】

(第二接着層の硬さ)

本変形例では、包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、第二接着層の硬さは、0.1 MPa以上0.9 MPa未満である。この場合、第二接着層は、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理に伴う外層フィルムの伸縮に対して良好に追従できる。このた

50

め、上述した熱収縮率を有する第二接着層を含む包装フィルムに上記加熱処理が実施されても、ガスバリアフィルムと外層フィルムとの間における剥離が発生しにくくなる。加えて、上記加熱処理後の冷却時などにおける第二接着層のクラック発生、ならびに、当該クラック発生に伴うガスバリアフィルム（蒸着層及びガスバリア性被覆層の少なくとも一つ）の損傷発生が抑制される。レトルト処理の実施前における第二接着層の硬さは特に限定されないが、例えば1.0 MPa以上である。

【0106】

第二接着層の硬さは、接着剤の材料、硬化剤の量、エージング時間等によって制御することができる。接着剤の分子鎖間の距離が狭いほど、第二接着層は硬くなる傾向がある。接着剤が嵩高いほど、第二接着層は柔らかくなる傾向がある。脂肪族である第二接着層の硬さは、脂環族又は芳香族である第二接着層と比べ、硬くなる傾向がある。脂環族である第二接着層の硬さは、芳香族である第二接着層と比べ、硬くなる傾向がある。第二接着層に含まれる硬化剤の量が多いほど、第二接着層は硬くなる傾向がある。エージング時間が長いほど、第二接着層は硬くなる傾向がある。

10

【0107】

<包装袋>

包装袋は、上述した包装フィルムを製袋してなるものである。包装袋には、食品、医薬品等の内容物を収容することができる。

【0108】

包装袋は、1枚の包装フィルムをシーラント層が対向するように二つ折りにした後、3方をヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよく、2枚の包装材をシーラント層が対向するように重ねた後、4方をヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよい。また、包装袋は、スタンディングパウチ等の屈曲部（折り曲げ部）を有する形状であってもよい。本実施形態に係る包装袋は、屈曲部を有する形状であっても高いガスバリア性を維持することができる。

20

【0109】

[第2実施形態]

<積層体>

図5(a)は、一実施形態に係る積層体の模式平面図であり、図5(b)は、一実施形態に係る積層体を示す模式断面図である。図5(a), (b)に示す積層体35は、ガスバリア性を有するシート状部材（ガスバリア積層体）であり、例えば包装袋などの製造に利用されるシート状の包装材料である。積層体35は、例えば、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理を施す用途に好適に用いることができる。積層体35は、第1実施形態の包装フィルムに相当するものでもよい。

30

【0110】

レトルト処理は、一般に食品、医薬品等を保存するために、カビ、酵母、細菌などの微生物を加圧殺菌する方法である。通常は、食品等を包装した包装袋を、105~140、0.15~0.30 MPaで10~120分の条件で加圧殺菌処理をする。レトルト装置は、加熱蒸気を利用する蒸気式と加圧加熱水を利用する熱水式があり、内容物となる食品等の殺菌条件に応じて適宜使い分ける。ボイル処理は、食品、医薬品等を保存するため湿熱殺菌する方法である。通常は、内容物にもよるが、食品等を包装した包装袋を、60~100、大気圧下で、10~120分の条件で湿熱殺菌処理を行う。ボイル処理は、通常、熱水槽を用いて100以下で処理を行う。方法としては、一定温度の熱水槽の中に浸漬し一定時間処理した後に取り出すバッチ式と、熱水槽の中をトンネル式に通して処理する連続式がある。

40

【0111】

積層体35は、バリア層40と、シーラント層50と、接着層60とを備える。バリア層40とシーラント層50とは、互いに積層されると共に接着層60で接着されている。積層体35においては、バリア層40と、接着層60と、シーラント層50とが順に積層される。以下では、図5(a)に示されるように、方向MDを積層体35の流れ方向（長

50

手方向)とし、方向 T D を積層体 3 5 の巾方向(短手方向)とする。また、方向 M D , T D の両方に直交する方向を、積層体 3 5 に含まれる部材の積層方向とする。

【 0 1 1 2 】

[バリア層 4 0]

バリア層 4 0 は、積層体 3 5 における支持体として機能する部材であると共に、水蒸気、酸素などの気体(ガス)に対するガスバリア性を示す。バリア層 4 0 は、上記第 1 実施形態のガスバリアフィルムに相当してもよい。図 5 に示されるように、バリア層 4 0 は、基材 4 1 と、密着層 4 2 と、蒸着層 4 3 と、バリアコート 4 4 とを有する。バリア層 4 0 においては、基材 4 1 と、密着層 4 2 と、蒸着層 4 3 と、バリアコート 4 4 とが順に積層される。このため、密着層 4 2 と蒸着層 4 3 とは、積層方向において基材 4 1 とバリアコート 4 4 との間に位置し、かつ、密着層 4 2 は、基材 4 1 と蒸着層 4 3 との間に位置する。本実施形態では、バリア層 4 0 のうちバリアコート 4 4 が、積層方向において最も接着層 6 0 に近い。このため、バリア層 4 0 のうち基材 4 1 が、積層方向において最も接着層 6 0 から遠い。

10

【 0 1 1 3 】

[基材 4 1]

基材 4 1 は、積層体 3 5 における最外層として機能するプラスチック部材(基材層)である。基材 4 1 の厚さは、特に限定されない。用途に応じ、当該厚さを 6 ~ 2 0 0 μm とすることができますが、環境負荷低減のための材料削減の観点、及び、優れた耐熱性、耐衝撃性と優れたガスバリア性とを得る観点から、9 ~ 5 0 μm であってよく、1 2 ~ 3 8 μm であってよく、1 8 ~ 3 0 μm であってよい。

20

【 0 1 1 4 】

積層体 3 5 のリサイクル適正等の観点から、基材 4 1 は、例えばポリオレフィンフィルムである。本実施形態では、基材 4 1 は、ポリプロピレンフィルムを含んでいてよく、ポリプロピレンフィルムからなるものであってよい。ポリプロピレンフィルムは、ポリプロピレンを、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル等を用いてグラフト変性して得られる酸変性ポリプロピレンフィルム等であってもよい。また、ポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレン樹脂(PP)、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体などのポリプロピレン系樹脂等を使用することができる。

30

【 0 1 1 5 】

基材 4 1 を構成するポリプロピレンフィルムには、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、静電防止剤等の各種添加材が添加されてよい。

【 0 1 1 6 】

基材 4 1 を構成するポリプロピレンフィルムは、延伸フィルムであってよく、無延伸フィルムであってよい。但し、耐衝撃性、耐熱性、耐水性、寸法安定性等の観点から、ポリプロピレンフィルムは、延伸ポリプロピレンフィルムでもよい。これにより、製袋時のヒートシール工程において基材 4 1 が熱融着することを抑制することができる。また、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理を施す用途に、積層体 3 5 をより好適に用いることができる。延伸方法としては特に限定されず、インフレーションによる延伸、または一軸延伸、二軸延伸など、寸法が安定したフィルムが供給可能であれば、どのような方法でもよい。

40

【 0 1 1 7 】

基材 4 1 には、その積層面上に、バリア性能を損なわない範囲でコロナ処理、プラズマ処理、フレーム処理などの各種前処理を施したり、易接着層などのコート層を設けても構わない。

【 0 1 1 8 】

[密着層]

密着層 4 2 は、基材 4 1 上における蒸着層 4 3 の密着性能向上を発揮できる層(アンカ

50

ーコート層)として機能し、基材41の直上に設けられる。このため、密着層42は、基材41と蒸着層43との間に位置する。密着層42が設けられることによって、バリア層40において蒸着層43が設けられる表面の平滑性を向上できる。なお、平滑性が向上することで蒸着層43を欠陥なく均一に成膜し易くなり、高いバリア性を発現し易い。密着層42は、例えばアンカーコート剤を用いて形成することができる。

【0119】

アンカーコート剤としては、例えば、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂等が挙げられる。アンカーコート剤としては、耐熱性及び層間接着強度の観点から、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が用いられ得る。

【0120】

密着層42の厚さは特に限定されないが、0.01~5μmの範囲でもよく、0.03~3μmの範囲でもよく、0.05~2μmの範囲でもよい。密着層42の厚さが上記下限値以上であると、より十分な層間接着強度が得られる傾向があり、他方、上記上限値以下であると所望のガスバリア性が発現し易い傾向がある。

【0121】

密着層42を基材41上に塗工する方法としては、公知の塗工方法が特に制限なく使用可能であり、浸漬法(ディッピング法)；スプレー、コーティング、印刷機、刷毛等を用いる方法が挙げられる。また、これらの方に用いられるコーティング及び印刷機の種類並びにそれらの塗工方式としては、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフセットグラビア方式等のグラビアコーティング、リバースロールコーティング、マイクログラビアコーティング、チャンバードクター併用コーティング、エアナイフコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、コンマコーティング、ダイコーティング等を挙げることができる。

【0122】

密着層42の塗布量としては、アンカーコート剤を塗工して乾燥した後の1m²あたりの質量が0.01~5g/m²でもよく、0.03~3g/m²でもよい。アンカーコート剤を塗工して乾燥した後の1m²あたりの質量が上記下限以上であると、成膜が十分となる傾向があり、他方、上記上限以下であると十分に乾燥し易く溶剤が残留し難い傾向がある。

【0123】

密着層42を乾燥させる方法としては、特に限定されないが、自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオーブン中で乾燥させる方法、上記コーティング付属の乾燥機、例えばアーチドライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤー、赤外線ドライヤー等を用いる方法を挙げることができる。さらに、乾燥の条件としては、乾燥させる方法により適宜選択することができ、例えばオーブン中で乾燥させる方法においては、温度60~100にて、1秒間~2分間程度乾燥してもよい。

【0124】

密着層42として、上記ポリウレタン樹脂に代えて、ポリビニルアルコール系樹脂を用いることができる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、ビニルエステル単位がケン化されてなるビニルアルコール単位を有するものであればよく、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)が挙げられる。

【0125】

PVAとしては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等のビニルエステルを、単独で重合し、次いでケン化した樹脂が挙げられる。PVAは、共重合変性又は後変性された変性PVAであってもよい。変性PVAは、例えばビニルエステルと、ビニルエステルと共に重合可能な不飽和モノマーを共重合させた後にケン化することで得られる。ビニルエステルと共に重合可能な不飽和モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、-オクテン、-ドデセン、-オクタデセン等のオレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンチン-1-オ

10

20

30

40

50

ル、5-ヘキセン-1-オール等のヒドロキシ基含有-オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル；ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸；アルキルビニルエーテル、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキサン、グリセリンモノアリルエーテル、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン等のビニル化合物；塩化ビニリデン、1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0126】

10

PVAの重合度は、例えば300～3000である。重合度が300より小さいとバリア性が低下し易く、また3000超であると粘度が高すぎて塗工適性が低下し易い。PVAのケン化度は90モル%以上でもよく、95モル%以上でもよく、99モル%以上でもよい。また、PVAのケン化度は100モル%以下であっても、99.9モル%以下であってもよい。PVAの重合度及びケン化度は、JIS K 6726(1994)に記載の方法に準拠して測定できる。

【0127】

EVOHは、一般にエチレンと、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等の酸ビニルエステルとの共重合体をケン化して得られる。

20

【0128】

EVOHの重合度は、例えば300～3000である。重合度が300より小さいとバリア性が低下し易く、また3000超であると粘度が高すぎて塗工適性が低下し易い。EVOHのビニルエステル成分のケン化度は90モル%以上でもよく、95モル%以上でもよく、99モル%以上でもよい。また、EVOHのケン化度は100モル%以下であっても、99.9モル%以下であってもよい。EVOHのケン化度は、核磁気共鳴(1H-NMR)測定を行い、ビニルエステル構造に含まれる水素原子のピーク面積と、ビニルアルコール構造に含まれる水素原子のピーク面積とから求められる。

【0129】

30

EVOHのエチレン単位含有量は、例えば10モル%以上であり、15モル%以上でもよく、20モル%以上でもよく、25モル%以上でもよい。また、EVOHのエチレン単位含有量は、65モル%以下でもよく、55モル%以下でもよく、50モル%以下でもよい。エチレン単位含有量が10モル%以上あると、高湿度下におけるガスバリア性あるいは寸法安定性を良好に保つことができる。一方、エチレン単位含有量が65モル%以下であると、ガスバリア性を高めることができる。EVOHのエチレン単位含有量は、NMR法により求めることができる。

【0130】

密着層42としてポリビニルアルコール系樹脂を用いる場合、密着層42の形成方法としては、ポリビニルアルコール系樹脂溶液を用いた塗布、多層押出等が挙げられる。

40

【0131】

[蒸着層43]

蒸着層43は、水蒸気、酸素に対するガスバリア性を示す層(ガスバリア層)であり、金属及び無機酸化物の少なくとも一を含む。蒸着層43は、密着層42の直上に設けられる。蒸着層43は、単層構造でもよいし、積層構造でもよい。このため、蒸着層43は、金属蒸着層及び無機酸化物層の少なくとも一を含む。蒸着層43が金属蒸着層を備える場合、金属蒸着層に含まれる金属としては、例えばアルミニウム、ステンレスなどが挙げられる。蒸着層43が無機酸化物層を備える場合、無機酸化物層に含まれる無機酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化錫等が挙げられる。透明性及びバリア性の観点から、無機酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ

50

素、及び酸化マグネシウムからなる群より選択されてよい。また、加工時に引っ張り延伸性に優れる観点から、無機酸化物層を酸化ケイ素を用いた層としてもよい。無機酸化物層を用いることにより、積層体35のリサイクル性に影響を与えない範囲のごく薄い層で、高いバリア性を得ることができる。

【0132】

蒸着層43が酸化ケイ素を用いた無機酸化物層である場合、当該無機酸化物層のO/Si比は、1.7以上であることが望ましい。O/Si比が1.7以上であると金属Siの含有割合が抑制されて良好な透明性が得られ易い。また、O/Si比は2.0以下でもよい。O/Si比が2.0以下であるとSiOの結晶性が高くなつて無機酸化物層が硬くなり過ぎることを防ぐことができ、良好な引張り耐性が得られる。これにより、バリアコート44を積層する際に無機酸化物層にクラックが発生することを抑制できる。また、包装袋に成形後もボイルやレトルト処理時の熱により基材41が収縮することがあるが、O/Si比が2.0以下であることで無機酸化物層が上記収縮に追従し易く、バリア性の低下を抑制することができる。これらの効果をより十分に得る観点から、無機酸化物層のO/Si比は1.75以上1.9以下でもよく、1.8以上1.85以下でもよい。

【0133】

蒸着層43が酸化ケイ素を用いた無機酸化物層である場合、当該無機酸化物層のO/Si比は、X線光電子分光法(XPS)により求めることができる。例えば、測定装置はX線光電子分光分析装置(日本電子株式会社製、商品名:JPS-90MXV)にて、X線源は非単色化MgK(1253.6eV)を使用し、100W(10kV-10mA)のX線出力で測定することができる。O/Si比を求めるための定量分析には、それぞれO1sで2.28、Si2pで0.9の相対感度因子を用いることができる。

【0134】

蒸着層43の厚さは、例えば、5nm以上80nm以下である。蒸着層43の厚さが5nm以上であると、十分な水蒸気バリア性を得ることができる。また、蒸着層43の厚さが80nm以下であると、薄膜の内部応力による変形によりクラックが発生することを抑制し、水蒸気バリア性の低下を抑制することができる。なお、蒸着層43の厚さが80nmを超えると、材料使用量の増加、及び膜形成時間の長時間化等に起因してコストが増加し易いため、経済的観点からも好ましくない。上記と同様の観点から、蒸着層43の厚さは、20nm以上40nm以下でもよい。

【0135】

蒸着層43は、例えば真空成膜で形成することができる。真空成膜では、物理気相成長法あるいは化学気相成長法を用いることができる。物理気相成長法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。化学気相成長法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0136】

上記真空成膜では、抵抗加熱式真空蒸着法、EB(Electron Beam)加熱式真空蒸着法、誘導加熱式真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、デュアルマグネットロンスパッタリング法、プラズマ化学気相堆積法(PEDCVD法)等が用いられてもよい。但し、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可能性がある。真空蒸着法の加熱手段としては電子線加熱方式や抵抗加熱方式、誘導加熱方式のいずれかの方式を用いてよい。

【0137】

【バリアコート44】

バリアコート44は、ガスバリア性を持った被膜層(ガスバリア性被覆層)であり、基材41上に設けられる。バリアコート44は、例えば、水酸基含有高分子化合物、金属アルコキシド、シランカップリング剤、及び、それらの加水分解物からなる群より選択される少なくとも1種を含有するガスバリア性被覆層形成用組成物(以下、コーティング剤ともいう)を用いて形成された層である。

10

20

30

40

50

【0138】

コーティング剤は、レトルト処理等の熱水処理後のガスバリア性をより十分に維持する観点から、少なくともシランカップリング剤又はその加水分解物を含有してもよく、水酸基含有高分子化合物、金属アルコキシド及びそれらの加水分解物からなる群より選択される少なくとも1種と、シランカップリング剤又はその加水分解物とを含有してもよく、水酸基含有高分子化合物又はその加水分解物と、金属アルコキシド又はその加水分解物と、シランカップリング剤又はその加水分解物とを含有してもよい。コーティング剤は、例えば、水溶性高分子である水酸基含有高分子化合物を水系（水或いは水／アルコール混合）溶媒で溶解させた溶液に、金属アルコキシドとシランカップリング剤とを直接、或いは予め加水分解させるなどの処理を行ったものを混合して調製することができる。

10

【0139】

バリアコート44を形成するためのコーティング剤に含まれる各成分について詳細に説明する。コーティング剤に用いられる水酸基含有高分子化合物としては、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等が挙げられる。これらの中でもポリビニルアルコール（PVA）をバリアコート44のコーティング剤に用いた場合、ガスバリア性が特に優れる傾向がある。

【0140】

バリアコート44は、優れたガスバリア性を得る観点から、上記実施形態にて示される上記一般式（I）で表わされる金属アルコキシド及びその加水分解物からなる群より選択される少なくとも1種を含む組成物から形成されてもよい。

20

【0141】

金属アルコキシドとして具体的には、テトラエトキシシラン[Si(OCH₃)₄]、トリイソプロポキシアルミニウム[Al(O-2'-C₃H₇)₃]などが挙げられる。テトラエトキシシラン及びトリイソプロポキシアルミニウムは、加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定である傾向がある。

【0142】

シランカップリング剤としては、上記実施形態にて示される上記一般式（II）で表される化合物が挙げられる。

【0143】

シランカップリング剤として具体的には、ビニルトリメトキシシラン、-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のシランカップリング剤などが挙げられる。

30

【0144】

また、シランカップリング剤は、上記一般式（II）で表される化合物が重合した多量体であってもよい。多量体としては三量体でもよく、1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートでもよい。これは、3-イソシアネートアルキルアルコキシシランの縮重合体である。この1,3,5-トリス(3-トリアルコキシリルアルキル)イソシアヌレートは、イソシアヌレート部には化学的反応性はなくなるが、ヌレート部の極性により反応性は確保されることが知られている。一般的には、3-イソシアネートアルキルアルコキシランと同様に接着剤などに添加され、接着性向上剤として知られている。よって1,3,5-トリス(3-トリアルコキシリルアルキル)イソシアヌレートを、水酸基含有高分子化合物に添加することにより、水素結合によりガスバリア性被覆層の耐水性を向上させることができる。3-イソシアネートアルキルアルコキシランは反応性が高く、液安定性が低いのに対し、1,3,5-トリス(3-トリアルコキシリルアルキル)イソシアヌレートは、ヌレート部はその極性により水溶性ではないが、水系溶液中に分散しやすく、液粘度を安定に保つことができる。また、耐水性能は3-イソシアネートアルキルアルコキシランと1,3,5-トリス(3-トリアルコキシリルアル

40

50

キル)イソシアヌレートとは同等である。

【0145】

1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートは、3-イソシアネートプロピルアルコキシシランの熱縮合により製造されるものもあり、原料の3-イソシアネートプロピルアルコキシシランが含まれる場合もあるが、特に問題はない。1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルプロピル)イソシアヌレートでもよく、1,3,5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートでもよい。このメトキシ基は加水分解速度が速く、またプロピル基を含むものは比較的安価に入手し得ることから1,3,5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートは実用上有利である。

10

【0146】

また、コーティング剤には、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、あるいは、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ることも可能である。

【0147】

バリアコート44の厚さは、50~1000nmでもよく、100~500nmでもよい。バリアコート44の厚さが50nm以上であると、より十分なガスバリア性を得ることができる傾向があり、1000nm以下であると、十分な柔軟性を保持できる傾向がある。

20

【0148】

バリアコート44を形成するためのコーティング液は、例えば、ディッピング法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースグラビアコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、グラビアオフセット法等により塗布することができる。このコーティング液を塗布してなる塗膜は、例えば、熱風乾燥法、熱ロール乾燥法、高周波照射法、赤外線照射法、UV照射法、またはそれらの組み合わせにより乾燥させることができる。

【0149】

上記塗膜を乾燥させる際の温度は、例えば、温度50~150とすることができる、温度70~100としてもよい。乾燥時の温度を上記範囲内とすることで、蒸着層43及びバリアコート44にクラックが発生することをより一層抑制でき、優れたバリア性を発現することができる。

30

【0150】

バリアコート44は、ポリビニルアルコール系樹脂及びシラン化合物を含むコーティング剤を用いて形成されてよい。コーティング剤には、必要に応じて酸触媒、アルカリ触媒、光重開始剤等を加えてよい。

【0151】

ポリビニルアルコール系樹脂は上記のとおりである。また、シラン化合物としては、シランカップリング剤、ポリシラザン、シロキサン等が挙げられ、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

40

【0152】

[印刷層]

積層体35は、印刷層を備えていてよい。印刷層は、例えば、基材41の少なくとも一方の表面上に設けることができる。印刷層は、内容物に関する情報の表示、内容物の識別、隠蔽性の向上、あるいは包装袋の意匠性向上を目的として、積層体35の外側から見える位置に設けられる。印刷方法及び印刷インキは特に制限されず、既知の印刷方法及び印刷インキの中からフィルムへの印刷適性、色調などの意匠性、密着性、食品容器としての安全性などを考慮して適宜選択される。印刷方法としては、例えば、グラビア印刷法、オフセット印刷法、グラビアオフセット印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法などを用いることができる。中でもグラビア印刷法は、生産性や絵柄の高精細度の観点から

50

、用いられる可能性が高い。

【0153】

印刷層の密着性を高めるため、印刷層を設ける層の表面には、コロナ処理、プラズマ処理、フレーム処理などの各種前処理を施したり、易接着層などのコート層を設けても構わない。

【0154】

[シーラント層50]

シーラント層50は、積層体35においてヒートシールによる封止性を付与する層である。積層体35のリサイクル適正等の観点から、シーラント層50は、基材41と同様にポリオレフィンフィルムである。本実施形態では、シーラント層50は、単層構造を有し、かつ、ポリプロピレンを主材料とする樹脂層であるが、これにかぎられない。シーラント層50は、ポリプロピレンフィルムを含んでいてよく、ポリプロピレンフィルムからなるものであってよい。

10

【0155】

ポリプロピレンフィルムは、ポリプロピレンを、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル等を用いてグラフト変性して得られる酸変性ポリプロピレンフィルム等であってもよい。また、ポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレン樹脂(PP)、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体などのポリプロピレン系樹脂等を使用することができる。

20

【0156】

シーラント層50を構成するポリプロピレンフィルムは、ヒートシールによる封止性を高める観点から、無延伸ポリプロピレンフィルムでもよい。

【0157】

シーラント層50を構成するポリプロピレンフィルムには、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、静電防止剤等の各種添加材が添加されてよい。

【0158】

シーラント層50の厚さは、内容物の質量、包装袋の形状などにより定められるが、概ね30~150μmの厚さであってよく、50~80μmの厚さであってよい。

30

【0159】

シーラント層50の形成方法としては、上述のポリプロピレンからなるフィルム状のシーラント層を一液硬化型もしくは二液硬化型ウレタン系接着剤等の接着剤で貼りあわせるドライラミネート法、フィルム状のシーラント層を無溶剤接着剤を用いて貼りあわせるノンソルベントドライラミネート法、上述したポリプロピレンを加熱溶融させ、カーテン状に押し出し、貼りあわせるエクストルージョンラミネート法等、いずれも公知の積層方法により形成することができる。

【0160】

上記形成方法の中でも、レトルト処理、特に120℃以上の高温熱水処理に対する耐性が高いのは、ドライラミネート法である。一方、包装袋を85℃以下の温度で処理する用途に用いるのであれば、ラミネート方式は特に制限されない。

40

【0161】

[接着層60]

接着層60は、バリア層40とシーラント層50とを接着する層状部材である。接着層60に含まれる接着剤の材料としては、例えば、ポリエステル-イソシアネート系樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル系樹脂などを用いることができる。包装袋をレトルト用途に使用するには、レトルト耐性のある2液硬化型のウレタン系接着剤を用いることができる。なお、環境配慮の点からは、接着剤は3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシラン(GPTMS)を含まなくてもよい。接着層60は、塩素を含まなくてもよい。この場合、接着層60を形成する接着剤、リサイクル後の再生樹脂等の着色、及び加熱処理によ

50

る臭いの発生を抑制できる。接着層 60 は、環境配慮の観点から、バイオマス材料で形成されていてもよく、溶剤を含まなくてもよい。

【0162】

接着層 60 の厚さは、0.5 μm 以上 10 μm 以下である。接着層 60 の厚さが 0.5 μm 以上である場合、バリア層 40 とシーラント層 50 との剥離を良好に抑制できる。接着層 60 の厚さが 10 μm 以下である場合、積層体 35 を容易にモノマテリアル化（詳細は後述）できる。接着層 60 の厚さは、1 μm 以上でもよいし、2 μm 以上でもよいし、8 μm 以下でもよいし、6 μm 以下でもよいし、5 μm 以下でもよい。

【0163】

〔ポリオレフィンの含有量〕

10

積層体 35 におけるポリオレフィン（本実施形態では、ポリプロピレン）の合計質量の割合は、90 質量% 以上である。これにより、積層体 35 は、単一素材からなる（モノマテリアルの）包装材料と言うことができ、リサイクル性に優れる。リサイクル性をより向上させる観点から、積層体 35 におけるポリオレフィンの含有量は、積層体 35 の全量を基準として 92.5 質量% 以上であってよく、95 質量% 以上であってよい。

【0164】

〔基材 41 の熱収縮率〕

基材 41 を 120 °C で 15 分間さらした後（以下、単に「加熱後」とする）、上記第 1 実施形態に記載される上記式（1）で求められる基材 41 の MD 方向の熱収縮率が 1% 以上である。例えば、基材 41 もしくは基材 41 を含むバリア層 40 を 120 °C で 15 分間オーブンにて加熱した後、下記式（1）で求められる基材 41 の MD 方向の熱収縮率が 1% 以上である。製袋時の変形低減、バリア層 40 とシーラント層 50 との剥離抑制などの観点から、MD 方向における上記熱収縮率は、例えば、12% 以下、11% 以下、10% 以下、9% 以下、8% 以下、又は、7% 以下である。なお、例えば、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは上記熱収縮率が 1% である一方で、PET フィルムは上記熱収縮率が 1% 未満である。

20

【0165】

上記加熱後、上記第 1 実施形態に記載される上記式（2）で求められる基材 41 の TD 方向の熱収縮率は、特に限定されないが、例えば 1% 以上である。製袋時の変形低減、バリア層 40 とシーラント層 50 との剥離抑制などの観点から、TD 方向における上記熱収縮率は、例えば、12% 以下、11% 以下、10% 以下、9% 以下、8% 以下、又は、7% 以下である。

30

【0166】

〔接着層 60 の硬さ〕

上述した基材 41 の熱収縮率を踏まえ、本実施形態では、積層体 35 に対してレトルト処理を実施した後、接着層 60 の硬さは、0.1 MPa 以上 0.9 MPa 未満である。この場合、接着層 60 は、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理に伴う基材 41 の伸縮に対して良好に追従できる。このため、上述した熱収縮率を有する基材 41 を含む積層体 35 に上記加熱処理が実施されても、バリア層 40 とシーラント層 50 との間ににおける剥離が発生しにくくなる。加えて、上記加熱処理後の冷却時などにおける接着層 60 のクラック発生、ならびに、当該クラック発生に伴うバリア層 40（密着層 42、蒸着層 43 及びバリアコート 44 の少なくとも一つ）の損傷発生が抑制される。レトルト処理の実施前における接着層 60 の硬さは特に限定されないが、例えば 1.0 MPa 以上である。

40

【0167】

接着層 60 の硬さは、接着剤の材料、硬化剤の量、エージング時間等によって制御することができる。接着剤の分子鎖間の距離が狭いほど、接着層 60 は硬くなる傾向がある。接着剤が嵩高いほど、接着層 60 は柔らかくなる傾向がある。脂肪族である接着層 60 の硬さは、脂環族又は芳香族である接着層 60 と比べ、硬くなる傾向がある。脂環族である接着層 60 の硬さは、芳香族である接着層 60 と比べ、硬くなる傾向がある。接着層 60 に含まれる硬化剤の量が多いほど、接着層 60 は硬くなる傾向がある。エージング時間が

50

長いほど、接着層 60 は硬くなる傾向がある。

【0168】

積層体 35 における接着層 60 の硬さは、シーラント層 50 から露出される部分（露出部分）の硬さを測定することによって得られる。接着層 60 を露出するためのシーラント層 50 の除去は、例えば斜め切削装置を利用して実施される。本実施形態では、接着層 60 の硬さは、ナノインデンテーション法で測定されることによって得られる。ナノインデンテーション法は、目的の測定対象（試料）に対して圧子を用いた準静的な押し込み試験を実施することによって、試料の機械特性を取得する測定法である。接着層 60 などの試料の硬さは、例えば以下の手法によって算出される。まず、標準試料となる溶融石英を予め試験し、圧子と試料の接触深さと接触投影面積の関係を校正する。その後、除荷時の最大荷重に対して 20 ~ 95 % 領域の除荷曲線を Oliver - Pharr 法にて解析することによって、試料の硬さが算出される。

【0169】

＜包装袋＞

以下では、図 6 を参照しながら、積層体 35 の製袋物である包装袋の例について説明する。図 6 は、包装袋の一例の概略平面図である。図 6 に示される包装袋 100 は、例えば内容物を挟むように二つ折りにした積層体 35 の端部を封止することによって、袋形状に成形される。

【0170】

包装袋 100 は、内容物が収容される本体部 101 と、本体部 101 の端部に位置するシール部 102 と、積層体 35 が折り曲げられた折曲部 103 とを有する三方袋である。本体部 101 の形状は、特に限定されず、例えば所定の方向から見て矩形状を呈する。本体部 101 の外表面における少なくとも一部には、印刷が施されていてよい。本体部 101 には、例えば、内容物に加えて窒素等の特定の気体が収容されてもよい。シール部 102 は、積層体 35 が備えるシーラント層 50 の一部と他部とが貼り合わされる部分である。シール部 102 においては、積層体 35 が備えるシーラント層 50 の一部と他部とが互いに密着している。シール部 102 は、例えば積層体 35 が備えるシーラント層 50 の一部と他部とが加熱及び圧縮される（すなわち、ヒートシールされる）ことによって形成されるが、これに限られない。例えば、シール部 102 は、コールドシール等によって形成されてもよい。包装袋 100 では、折曲部 103 が本体部 101 の一辺を構成し、シール部 102 が本体部 101 の残り三辺を構成する。折曲部 103 の両端と、シール部 102 とは重なっている。

【0171】

以上に説明した本実施形態に係る積層体 35 に対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された接着層 60 の硬さは、0.1 MPa 以上 0.9 MPa 未満である。これにより、MD 方向の熱収縮率が 1 % 以上である基材 41 が用いられることによって、レトルト処理に伴う基材 41 の伸縮が発生したとしても、接着層 60 が良好に追従する。このため、接着層 60 内のクラック発生に伴うバリアコート 44 の損傷発生などを抑制できる。したがって、レトルト処理後においてもガスバリア性（特に、酸素透過防止性能）を良好に発揮可能な積層体 35 を提供できる。

【0172】

一例では、バリア層 40 は、基材 41 とバリアコート 44 との間に位置する密着層 42 及び蒸着層 43 を有し、密着層 42 は、基材 41 と蒸着層 43 との間に位置する。このため、バリア層が基材 41 及びバリアコート 44 のみを有する場合と比較して、積層体 35 のガスバリア性を向上できる。

【0173】

一例では、蒸着層 43 の厚さは、5 nm 以上 80 nm 以下でもよい。この場合、蒸着層 43 の割れを防ぎつつ、ガスバリア性を向上できる。

【0174】

一例では、接着層 60 の厚さは、0.5 μm 以上 10 μm 以下でもよい。この場合、バ

10

20

30

40

50

リア層 40 とシーラント層 50 との剥離を良好に抑制しつつ、積層体 35 を容易にモノマテリアル化できる。

【0175】

一例では、基材 41 と、シーラント層 50 とのそれぞれは、ポリオレフィンフィルムであり、積層体 35 におけるポリオレフィンの合計質量の割合は、90 質量% 以上でもよい。この場合、モノマテリアル化が実現される。

【0176】

一例では、基材 41 は、延伸ポリプロピレンフィルムであり、シーラント層 50 は、無延伸ポリプロピレンフィルムでもよい。この場合、積層体 35 は、レトルト処理等に対する耐熱性に優れている。

10

【0177】

次に、図 7 を参照しながら、第 2 実施形態の変形例について説明する。以下では、上記実施形態と重複する記載は省略し、上記実施形態と異なる部分を記載する。つまり、技術的に可能な範囲において、変形例に上記実施形態の記載を適宜用いてもよい。

【0178】

図 7 は、変形例に係る積層体を示す模式断面図である。図 7 に示されるように、積層体（包装フィルム）35A は、バリア層 40、シーラント層 50 及び接着層 60 に加えて、バリア層 40 に重なる最外層 70 と、最外層 70 及びバリア層 40 を接着する第二接着層 60A とを有する。当該変形例では、シーラント層 50 と、接着層 60 と、バリア層 40 と、第二接着層 60A と、最外層 70 とが順に積層される。また、接着層 60 と、基材 41 と、密着層 42 と、蒸着層 43 と、バリアコート 44 と、第二接着層 60A と、最外層 70 とが順に積層される。このため、接着層 60 は、基材 41 とシーラント層 50 とを接着し、第二接着層 60A は、バリアコート 44 と最外層 70 とを接着する。本変形例では、バリア層 40 は、積層体 35A における中間層として機能する。

20

【0179】

【最外層 70】

最外層 70 は、積層体 35A における最外部材として機能するプラスチック部材である。最外層 70 は、基材 41 と同様の機能及び性能を有する。例えば、最外層 70 の厚さは、基材 41 の厚さと同程度である。積層体 35A のリサイクル適正等の観点から、最外層 70 は、例えばポリオレフィンフィルムである。耐熱性の観点から、最外層 70 は、ポリプロピレンフィルムを含んでいてよく、ポリプロピレンフィルムからなるものであってよい。

30

【0180】

本変形例では、最外層 70 を 120 で 15 分間さらした後、上記式（1）で求められる最外層 70 の MD 方向の熱収縮率が 1% 以上である。例えば、最外層 70、もしくは最外層 70 とバリア層 40 との積層体を 120 で 15 分間オーブンにて加熱した後、上記式（1）で求められる最外層 70 の MD 方向の熱収縮率が 1% 以上である。MD 方向における上記熱収縮率は、例えば、12% 以下、11% 以下、10% 以下、9% 以下、8% 以下、又は、7% 以下である。

40

【0181】

上記加熱後、上記式（2）で求められる最外層 70 の TD 方向の熱収縮率は、特に限定されないが、例えば 1% 以上 12% 以下である。

【0182】

【第二接着層 60A】

第二接着層 60A は、バリア層 40 と最外層 70 とを接着する層状部材である。第二接着層 60A に含まれる接着剤の材料は、接着層 60 に含まれる接着剤の材料と同様である。第二接着層 60A の厚さは、接着層 60 の厚さと同様であり、0.5 μm 以上 10 μm 以下である。本変形例では、積層体 35A に対してレトルト処理を実施した後、第二接着層 60A の硬さは、0.1 MPa 以上 0.9 MPa 未満である。この場合、第二接着層 60A は、レトルト処理、ボイル処理などの加熱処理に伴う最外層 70 の伸縮に対して良好

50

に追従できる。このため、上述した熱収縮率を有する第二接着層 60 Å を含む積層体 35 Å に上記加熱処理が実施されても、バリア層 40 と最外層 70 との間における剥離が発生しにくくなる。加えて、上記加熱処理後の冷却時などにおける第二接着層 60 Å のクラック発生、ならびに、当該クラック発生に伴うバリア層 40 (密着層 42、蒸着層 43 及びバリアコート 44 の少なくとも一) の損傷発生が抑制される。レトルト処理の実施前における第二接着層 60 Å の硬さは特に限定されないが、例えば 1.0 MPa 以上である。

【0183】

第二接着層 60 Å の硬さは、接着剤の材料、硬化剤の量、エージング時間等によって制御することができる。接着剤の分子鎖間の距離が狭いほど、第二接着層 60 Å は硬くなる傾向がある。接着剤が嵩高いほど、第二接着層 60 Å は柔らかくなる傾向がある。脂肪族である第二接着層 60 Å の硬さは、脂環族又は芳香族である第二接着層 60 Å と比べ、硬くなる傾向がある。脂環族である第二接着層 60 Å の硬さは、芳香族である第二接着層 60 Å と比べ、硬くなる傾向がある。第二接着層 60 Å に含まれる硬化剤の量が多いほど、第二接着層 60 Å は硬くなる傾向がある。エージング時間が長いほど、第二接着層 60 Å は硬くなる傾向がある。

【0184】

以上に説明した上記変形例においても、上記第 2 実施形態と同様の作用効果が発揮される。加えて、最外層 70 によってバリア層 40 を保護できる。

【0185】

本開示の一側面に係るガスバリアフィルム、包装フィルム及び包装袋は、例えば以下の [1] ~ [19] に記載する通りであり、上記実施形態及び上記変形例に基づいてこれらを詳細に説明した。

[1] ポリプロピレン系樹脂を含む基材層と、無機酸化物を含む蒸着層と、ガスバリア性被覆層と、をこの順に備え、

前記基材層が第一スキン層及びコア層を備え、前記蒸着層が前記第一スキン層側に形成されており、

ナノインデンテーション法にて測定される、前記第一スキン層の硬さが 0.02 ~ 0.15 GPa であり、前記コア層の硬さが 0.07 GPa 以上であり、前記第一スキン層の硬さより前記コア層の硬さの方が大きい、ガスバリアフィルム。

[2] 前記第一スキン層が、プロピレン - - オレフィン共重合体を含む、[1] に記載のガスバリアフィルム。

[3] 前記コア層の厚さに対する前記第一スキン層の厚さの比が 1/100 ~ 1/5 である、[1] 又は [2] に記載のガスバリアフィルム。

[4] ナノインデンテーション法にて測定される、前記第一スキン層の複合弾性率が 1.2 ~ 2.5 GPa であり、前記コア層の複合弾性率が 2.0 GPa 以上である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

[5] 前記無機酸化物が、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の少なくとも 1 種を含む、[1] ~ [4] のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

[6] 前記ガスバリア性被覆層が、水酸基を有する水溶性高分子と、金属アルコキシド、シランカップリング剤及びそれらの加水分解物からなる群より選択される少なくとも一種と、を含む組成物の硬化体からなる、[1] ~ [5] のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

[7] 前記基材層と前記蒸着層との間にアンカーコート層をさらに備える、[1] ~ [6] のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

[8] 前記基材層が、前記第一スキン層、前記コア層及び第二スキン層をこの順に備える、[1] ~ [7] のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

[9] 前記第二スキン層が、プロピレン - - オレフィン共重合体を含む、[8] に記載のガスバリアフィルム。

[10] ナノインデンテーション法にて測定される、前記第二スキン層の硬さが 0.02 ~ 0.15 GPa である、[8] 又は [9] に記載のガスバリアフィルム。

10

20

30

40

50

[1 1] 前記蒸着層の厚さは、5 nm 以上 80 nm 以下である、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

[1 2] [1] ~ [1 1] のいずれかに記載のガスバリアフィルムと、

前記ガスバリア性被覆層に重なるシーラント層と、

前記ガスバリア性被覆層及び前記シーラント層を接着し、2液硬化型のウレタン系接着剤を含む接着層と、を備える包装フィルムであって、

前記包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された前記接着層の硬さは、0.1 MPa 以上 0.9 MPa 未満である、包装フィルム。

[1 3] 前記レトルト処理の実施前、ナノインデンテーション法で測定された前記接着層の硬さは、1.0 MPa 以上である、[1 2] に記載の包装フィルム。

[1 4] 前記接着層の厚さは、0.5 μm 以上 10 μm 以下である、[1 2] 又は [1 3] に記載の包装フィルム。

[1 5] 前記基材層と、前記シーラント層とのそれぞれは、ポリオレフィンフィルムであり、

前記包装フィルムにおけるポリオレフィンの合計質量の割合は、90 質量 % 以上である、[1 2] ~ [1 4] のいずれかに記載の包装フィルム。

[1 6] 前記基材層は、延伸ポリプロピレンフィルムであり、

前記シーラント層は、無延伸ポリプロピレンフィルムである、[1 2] ~ [1 5] のいずれかに記載の包装フィルム。

[1 7] 前記基材層に重なる最外層と、

前記最外層及び前記基材層を接着する第2二接着層と、
をさらに備え、

前記接着層は、前記基材層と前記シーラント層とを接着し、

前記第2二接着層は、前記基材層と前記最外層とを接着する、[1 2] ~ [1 6] のいずれかに記載の包装フィルム。

[1 8] 前記最外層を 120 ° で 15 分間さらした後、下記式(1)で求められる前記最外層の MD 方向の熱収縮率が 1 % 以上であり、

前記包装フィルムに対してレトルト処理を実施した後、ナノインデンテーション法で測定された前記第2二接着層の硬さは、0.1 MPa 以上 0.9 MPa 未満である、[1 7] に記載の包装フィルム。

MD 方向の熱収縮率(%) = (加熱前の MD 方向長さ - 加熱後の MD 方向長さ) / 加熱前の MD 方向長さ × 100 ... (1)

[1 9]

[1 2] ~ [1 8] のいずれかに記載の包装フィルムの製袋物である、包装袋。

【 0 1 8 6 】

しかし、本開示の一側面は、上記実施形態、上記変形例及び上記 [1] ~ [1 9] に限定されない。本開示の一側面は、その要旨を逸脱しない範囲でさらなる変形が可能である。

【 0 1 8 7 】

上記第2実施形態及びその変形例では、積層体におけるポリプロピレンの合計質量の割合が、90 質量 % 以上であればよい。このため、例えば、上記変形例に係る積層体において、基材と最外層との一方におけるポリプロピレンの質量比率は、90 質量 % 未満でもよい。もしくは、積層体において、バリア層におけるポリプロピレンの質量比率は、90 質量 % 未満でもよい。

【 0 1 8 8 】

上記第2実施形態及びその変形例では、基材上にアンカーコート層及び蒸着層が設けられるが、これに限られない。例えば、シーラント層上に蒸着層が設けられてもよい。この場合、シーラント層と蒸着層との間にアンカーコート層が設けられてもよい。このとき、シーラント層とアンカーコート層とは、共押出層でもよい。もしくは、基材上にアンカーコート層及び蒸着層が含まれ、かつ、シーラント層上に蒸着層が設けられてもよい。もしくは、アンカーコート層が設けられなくてもよい。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0189】

以下、実施例により本開示を更に詳細に説明するが、本開示はこれらの例に限定されるものではない。まず、実施例1～38、比較例1～3、及び参考例1～3について説明する。

【0190】

<ガスバリアフィルムの作製>

(実施例1)

スキン層の材料としてエチレン-1-ブテン-プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：2.5モル%、1-ブテン含有量：3.5モル%）を、コア層の材料としてホモポリプロピレン樹脂を準備した。これらの樹脂を共押出した後、二軸延伸することで、総厚20μmの基材フィルム（基材層）を作製した。スキン層の厚さは0.7μmとし、コア層の厚さは19.3μmとした。

10

【0191】

基材層のスキン層上に、アクリル系プライマー溶液をグラビアコートにより塗布し、乾燥させて、厚さ0.1μmのアンカーコート層を形成した。次に、減圧下の酸素雰囲気中で高周波励起イオンプレーティングによる反応性蒸着を行い、アンカーコート層上に厚さ30nmの酸化ケイ素の薄膜を蒸着し、無機酸化物からなる蒸着層を形成した。

【0192】

テトラエトキシシラン（以下「TEOS」と言う）とメタノールと0.1N塩酸とを、質量比が45/15/40となるように混合し、TEOS加水分解溶液を得た。この溶液と、ポリビニルアルコール（以下「PVA」と言う）の5質量%水溶液と、1,3,5-トリス（3-メトキシシリルプロピル）イソシアヌレートを水/IPA（イソプロピルアルコール）の質量比が1/1の溶液で固形分5質量%（ $R^2Si(OH)_3$ 換算）となるように希釈した溶液と、を混合して塗工液（ガスバリア性被覆層形成用組成物）を調製した。塗工液は、TEOSの SiO_2 固形分（換算値）とイソシアヌレートシランの $R^2Si(OH)_3$ 固形分（換算値）とPVA固形分との質量比率が40/5/55になるように調液した。この塗工液を、蒸着層上にグラビアコート法により塗布した後、80、60秒の条件下にて乾燥し、厚さ0.3μmのガスバリア性被覆層を形成した。

20

【0193】

このようにして、ガスバリア性被覆層/蒸着層/アンカーコート層/スキン層/コア層の積層構造を有する実施例1のガスバリアフィルムを得た。

30

【0194】

(実施例2)

スキン層の材料としてエチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：5.0モル%）を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0195】

(実施例3)

スキン層の材料としてエチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：3.2モル%）を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

40

【0196】

(実施例4)

スキン層の材料としてエチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：7.5モル%）を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0197】

(比較例1)

スキン層を形成せず、コア層のみの基材フィルムを用いた以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0198】

(比較例2)

50

スキン層の材料としてエチレン - 1 - プテン - プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：5モル%、1 - プテン含有量：6モル%）を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0199】

（比較例3）

スキン層の材料としてエチレン - プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：0.5モル%）を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0200】

<包装フィルムの作製>

各例で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層した。これにより、包装フィルムを得た。

10

【0201】

（実施例5）

第一スキン層の材料としてエチレン - 1 - プテン - プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：2.5モル%、1 - プテン含有量：3.5モル%）を、コア層の材料としてホモポリプロピレン樹脂を、第二スキン層の材料としてエチレン - プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：7.5モル%）を準備した。これらの樹脂を共押出した後、二軸延伸することで、総厚20μmの基材フィルム（基材層）を作製した。第一スキン層及び第二スキン層の厚さはいずれも0.7μmとし、コア層の厚さは18.6μmとした。

20

【0202】

続いて、基材層の第一スキン層上に、実施例1と同様の操作を行い各層を積層することで、ガスバリア性被覆層 / 蒸着層 / アンカーコート層 / 第一スキン層 / コア層 / 第二スキン層の積層構造を有する実施例5のガスバリアフィルムを得た。

【0203】

（実施例6）

第二スキン層の材料としてエチレン - プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：5.6モル%）を使用した以外は、実施例5と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

30

【0204】

（実施例7）

コア層の第一スキン層積層面とは反対の表面にコロナ処理を施した以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0205】

（参考例1）

第二スキン層の材料としてホモポリプロピレン樹脂を使用した以外は、実施例6と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0206】

（参考例2）

第二スキン層の材料としてエチレン - プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：0.7モル%）を使用した以外は、実施例6と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

40

【0207】

（参考例3）

第2スキン層の材料としてエチレン - 1 - プテン - 1 プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン含有量：5モル%、1 - プテン含有量：6モル%）を使用した以外は、実施例6と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0208】

<包装フィルムの作製>

50

各例で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により、厚さ20μmの延伸ポリプロピレンフィルムを積層した。また、ガスバリアフィルムの基材層側に、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層した。これにより、包装フィルムを得た。

【0209】

(実施例8)

基材層のスキン層上に、水系ポリウレタン系樹脂（三井化学株式会社製、タケラックWPB-341）をグラビアコートにより塗布し、乾燥させて、厚さ1.5μmのアンカーコート層を形成した以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0210】

(実施例9)

スキン層の厚さを0.3μmとした点、及びコア層の厚さを19.7μmとした点以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0211】

(実施例10)

スキン層の厚さを1.5μmとした点、コア層の厚さを16.5μmとした点、及びアンカーコート層の厚さを1.1μmとした点以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0212】

(実施例11)

スキン層の材料をブテン-プロピレンランダム共重合体樹脂（ブテン含有量：2.5モル%）とした点、スキン層の厚さを0.7μmとした点、及びアンカーコート層の厚さを2.1μmとした点以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0213】

(実施例12)

スキン層の材料をブテン-プロピレンランダム共重合体樹脂（ブテン含有量：1.0モル%）とした点、スキン層の厚さを0.7μmとした点、及びアンカーコート層の厚さを3.1μmとした点以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0214】

(実施例13)

アンカーコート層の厚さを4.1μmとした点、及び塗工液（ガスバリア性被覆層形成用組成物）をTEOSのSiO₂固形分（換算値）とイソシアヌレートシランのR²Si(OH)₃固形分（換算値）とPVA固形分との質量比率が45/10/45になるように調液した点以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0215】

(実施例14)

アンカーコート層の厚さを5.1μmとした点、及び塗工液（ガスバリア性被覆層形成用組成物）をTEOSのSiO₂固形分（換算値）とイソシアヌレートシランのR²Si(OH)₃固形分（換算値）とPVA固形分との質量比率が45/7/48になるように調液した点以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

【0216】

<包装フィルムの作製>

各例で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層した。これにより、包装フィルムを得た。

【0217】

<評価>

(ナノインデンテーション法測定用サンプル作製)

各例で作製したガスバリアフィルム表裏面を、それぞれ0.20kWでコロナ処理（装

10

20

30

40

50

置：春日電機株式会社製 コロナ処理機 C T - 0 2 1 2) した後に、フィルムを底辺 1 . 0 m m × 高さ 5 . 0 m m のくさび型にカミソリにて裁断した

【 0 2 1 8 】

裁断したフィルムを光硬化樹脂で包埋し、ハロゲンランプ K T X - 1 0 0 R (株式会社ケンコー・トキナー製) にて硬化した。光硬化樹脂には東亜合成株式会社製の D - 8 0 0 を用いた。

【 0 2 1 9 】

光硬化後のフィルム包埋樹脂を A F M 試料ホルダー用インサートで固定し、常温 (2 5) においてガラスナイフでフィルムの断面切削を行った。その後、常温においてダイヤモンドナイフで切削スピード 1 . 0 m m / s 、切削層厚 1 0 0 n m 設定で最終的な断面切削を実施し、鏡面となったところで切削終了とした。断面切削装置として、ウルトラミクロトーム (ライカ社製 E M U C 7) 、クライオシステム (ライカ社製 E M F C 7) を用いた。また、ナイフの切削方向は、層界面に対し平行とした。

10

【 0 2 2 0 】

(ナノインデンテーション法測定)

測定装置としてブルカージャパン株式会社製の H y s i t r o n T I - P r e m i e r (商品名) を、圧子としてブルカージャパン株式会社製のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた。

【 0 2 2 1 】

ナノインデンテーション法による測定は、変位制御モードにて、押し込み速度 3 0 n m / 秒にて深さ 3 0 n m まで押し込みを行った後、最大深さにて 1 秒間保持後、 3 0 n m / 秒の速度にて除荷することで行った。

20

【 0 2 2 2 】

測定は、圧子によって試料表面を走査する測定装置の形状測定機能によって試料断面の形状像を取得し、形状像から目的層上を 1 μ m 以上の間隔で 2 0 点指定して行った。

【 0 2 2 3 】

硬さ及び複合弾性率の算出に際しては、標準試料となる溶融石英を予め試験し、圧子及び試料の接触深さと接触投影面積との関係を校正した。その後、除荷時の最大荷重に対して 6 0 ~ 9 5 % 領域の除荷曲線を O l i v e r - P h a r r 法にて解析し、硬さ及び複合弾性率を算出した。

30

【 0 2 2 4 】

(レトルト処理)

各例で作製した包装フィルムを用いて 4 辺をシール部とする包装袋を作製した。包装袋には、内容物として水を充填した。その後、 1 3 0 、 3 0 分のレトルト殺菌処理を行った。

【 0 2 2 5 】

(酸素透過度測定)

レトルト処理後の包装フィルムに対し、酸素透過度測定を行った。測定は酸素透過度測定装置 (M o d e r n C o n t r o l 社製、 O X T R A N 2 / 2 0) を用いて、温度 3 0 、相対湿度 7 0 % の条件で行った。測定方法は、 J I S K - 7 1 2 6 、 B 法 (等圧法) 、及び A S T M D 3 9 8 5 - 8 1 に準拠し、測定値は単位 [c m ³ (S T P) / m ² · d a y · a t m] で表記した。

40

【 0 2 2 6 】

(ラミネート強度測定)

レトルト処理後の包装フィルムに対し、ガスバリアフィルムと未延伸ポリプロピレンフィルム間のラミネート強度測定を行った。測定は J I S K 6 8 5 4 に準拠し、試験幅 1 5 m m 、剥離速度 3 0 0 m m / m i n 、剥離角度 1 8 0 度にて行った。測定値は単位 [N / 1 5 m m] で表記した。なお、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 においては、第一スキン層と未延伸ポリプロピレンフィルムとの間のラミネート強度が測定された。実施例 5 ~ 7 及び参考例 1 ~ 3 においては、第二スキン層と未延伸ポリプロピレンフィルムとの間のラ

50

ミネート強度が測定された。

【0227】

各例の条件、及び各例の評価結果を表1～6に示す。各表においては、エチレン-1-ブテン-プロピレンランダム共重合体樹脂を「EBP」、エチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂を「EP」、ブテン-プロピレンランダム共重合体樹脂を「BP」、ホモポリプロピレン樹脂を「HPP」、アクリル系プライマー溶液を「アクリル」、水系ポリウレタン系樹脂を「ウレタン」、酸化ケイ素を「SiOx」、酸化アルミニウムを「AlOx」、イソシアヌレートシランを「SC」と表記している。コア層にコロナ処理が施されている場合は、「HPP(コロナ処理)」と表記している。

【0228】

表1～6に示した結果から明らかなように、実施例のガスバリアフィルムを用いた包装フィルムは、加熱殺菌処理後においても、酸素透過度を低く抑えることができると共に、各層間のラミネート強度に優れることが確認された。

【0229】

表3及び4に示した結果から明らかなように、コア層に第二スキン層を設けたり、コロナ処理を施したりすることで、基材層に隣接する層とのラミネート強度を高める効果があることが確認された。

【0230】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
基材層	第一スキン層の材料	EBP	EP	EP	EP
	エチレン[モル%]	2.5	5.0	3.2	7.5
	ブテン[モル%]	3.5	—	—	—
	プロピレン[モル%]	94.0	95.0	96.8	92.5
	厚さ[μm]	0.7	0.7	0.7	0.7
	コア層の材料	HPP	HPP	HPP	HPP
	厚さ[μm]	19.3	19.3	19.3	19.3
アンカーコート層	材料	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	厚さ[μm]	0.1	0.1	0.1	0.1
蒸着層	材料	SiOx	SiOx	SiOx	SiOx
	厚さ[nm]	30	30	30	30
ガスバリア性被覆層	TEOS(質量比率)	40	40	40	40
	SC剤(質量比率)	5	5	5	5
	PVA(質量比率)	55	55	55	55
	厚さ[μm]	0.3	0.3	0.3	0.3
硬さ[GPa]	第一スキン層	0.065	0.067	0.088	0.039
	コア層	0.14	0.074	0.15	0.087
厚さ比	第一スキン層/コア層	1/28	1/28	1/28	1/28
複合弾性率[GPa]	第一スキン層	1.92	1.61	2.09	1.25
	コア層	3.85	2.18	3.92	2.81
酸素透過度[cm ³ (STP)/m ² ・day・atm]		1.2	1.5	1.4	1.8
ラミネート強度[N/15mm]		3.5	3.7	3.2	2.5

10

20

30

40

50

【0231】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3
基材層	第一スキン層の材料	–	EBP	EP
	エチレン[モル%]	–	5.0	0.5
	ブテン[モル%]	–	6.0	–
	プロピレン[モル%]	–	89.0	99.5
	厚さ[μm]	–	0.7	0.7
	コア層の材料	HPP	HPP	HPP
	厚さ[μm]	19.3	19.3	19.3
アンカーコート層	材料	アクリル	アクリル	アクリル
	厚さ[μm]	0.1	0.1	0.1
蒸着層	材料	SiOx	SiOx	SiOx
	厚さ[nm]	30	30	30
ガスバリア性被覆層	TEOS(質量比率)	40	40	40
	SC 剤(質量比率)	5	5	5
	PVA(質量比率)	55	55	55
	厚さ[μm]	0.3	0.3	0.3
硬さ[GPa]	第一スキン層	–	0.018	0.156
	コア層	0.16	0.15	0.16
厚さ比	第一スキン層/コア層	–	1/28	1/28
複合弾性率[GPa]	第一スキン層	–	1.15	2.65
	コア層	2.54	3.92	3.37
酸素透過度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$]	5.1	3.5	1.1	30
ラミネート強度[N/15mm]	0.2	1.5	0.8	40

【0232】

10

20

30

40

50

【表3】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
基材層	第一スキン層の材料	EBP	EBP	EBP
	エチレン[モル%]	2.5	2.5	2.5
	ブテン[モル%]	3.5	3.5	3.5
	プロピレン[モル%]	94.0	94.0	94.0
	厚さ[μm]	0.7	0.7	0.7
	コア層の材料	HPP	HPP	HPP(コロナ処理)
	厚さ[μm]	18.6	18.6	19.3
	第二スキン層の材料	EP	EP	–
	エチレン[モル%]	7.5	5.6	–
	ブテン[モル%]	–	–	–
アンカーコート層	プロピレン[モル%]	92.5	94.4	–
	厚さ[μm]	0.7	0.7	–
蒸着層	材料	アクリル	アクリル	アクリル
	厚さ[μm]	0.1	0.1	0.1
ガスバリア性被覆層	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚さ[nm]	30	30	30
	TEOS(質量比率)	40	40	40
	SC 剤(質量比率)	5	5	5
硬さ[GPa]	PVA(質量比率)	55	55	55
	厚さ[μm]	0.3	0.3	0.3
	第一スキン層	0.065	0.065	0.065
複合弾性率[GPa]	コア層	0.14	0.14	0.14
	第二スキン層	0.039	0.078	–
	厚さ比	第一スキン層/コア層	1/27	1/27
酸素透過度[cm ³ (STP)/m ² ·day·atm]	第一スキン層	1.92	1.92	1.92
	コア層	3.85	3.85	3.85
	第二スキン層	1.25	1.57	–
ラミネート強度[N/15mm]		1.2	1.3	1.3
ラミネート強度[N/15mm]		5.4	4.2	2.2

【0233】

10

20

30

40

50

【表 4】

		参考例 1	参考例 2	参考例 3
基材層	第一スキン層の材料	EBP	EBP	EBP
	エチレン[モル%]	2.5	2.5	2.5
	ブテン[モル%]	3.5	3.5	3.5
	プロピレン[モル%]	94.0	94.0	94.0
	厚さ[μm]	0.7	0.7	0.7
	コア層の材料	HPP	HPP	HPP
	厚さ[μm]	18.6	18.6	18.6
	第二スキン層の材料	HPP	EP	EBP
	エチレン[モル%]	0	0.7	5.0
	ブテン[モル%]	-	-	6.0
アンカーコート層	プロピレン[モル%]	100	99.3	89.0
	厚さ[μm]	0.7	0.7	0.7
蒸着層	材料	アクリル	アクリル	アクリル
	厚さ[μm]	0.1	0.1	0.1
ガスバリア性被覆層	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚さ[nm]	30	30	30
	TEOS(質量比率)	40	40	40
	SC 剤(質量比率)	5	5	5
硬さ[GPa]	PVA(質量比率)	55	55	55
	厚さ[μm]	0.3	0.3	0.3
	第一スキン層	0.065	0.065	0.065
複合弾性率[GPa]	コア層	0.14	0.14	0.14
	第二スキン層	0.14	0.156	0.018
	厚さ比	第一スキン層/コア層	1/27	1/27
酸素透過度[cm ³ (STP)/m ² ·day·atm]	第一スキン層	1.92	1.92	1.92
	コア層	3.85	3.85	3.85
	第二スキン層	3.85	2.65	1.15
ラミネート強度[N/15mm]		1.2	1.2	1.2

【0 2 3 4】

10

20

30

40

50

【表 5】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
基材層	第一スキン層の材料	EBP	EBP	EBP	BP
	エチレン[モル%]	2.5	2.5	2.5	-
	ブテン[モル%]	3.5	3.5	3.5	2.5
	プロピレン[モル%]	94	94	94	97.5
	厚さ[μm]	0.7	0.3	1.5	0.7
	コア層の材料	HPP	HPP	HPP	HPP
	厚さ[μm]	19.3	19.7	16.5	19.3
アンカーコート層	材料	ウレタン	アクリル	アクリル	アクリル
	厚さ[μm]	1.5	0.1	0.1	0.1
蒸着層	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚さ[nm]	30	30	30	30
ガスバリア性被覆層	TEOS(質量比率)	40	40	40	40
	SC 剤(質量比率)	5	5	5	5
	PVA(質量比率)	55	55	55	55
	厚さ[μm]	0.3	0.3	0.3	0.3
硬さ[GPa]	第一スキン層	0.065	0.065	0.065	0.1
	コア層	0.14	0.14	0.14	0.14
厚さ比	第一スキン層/コア層	1/28	1/66	1/11	1/28
複合弾性率[GPa]	第一スキン層	1.92	1.92	1.92	1.92
	コア層	3.85	3.85	3.85	3.85
酸素透過度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$]		1.0	1.8	1.5	1.8
ラミネート強度[N/15mm]		2.8	3.1	3.7	3.2

【0 2 3 5】

10

20

30

40

50

【表 6】

		実施例 12	実施例 13	実施例 14
基材層	第一スキン層の材料	BP	EBP	EBP
	エチレン[モル%]	–	2.5	2.5
	ブテン[モル%]	1	3.5	3.5
	プロピレン[モル%]	99	94	94
	厚さ[μm]	0.7	0.7	0.7
	コア層の材料	HPP	HPP	HPP
	厚さ[μm]	19.3	19.3	19.3
アンカーコート層	材料	アクリル	アクリル	アクリル
	厚さ[μm]	0.1	0.1	0.1
蒸着層	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚さ[nm]	30	30	30
ガスバリア性被覆層	TEOS(質量比率)	40	45	45
	SC 剤(質量比率)	5	10	7
	PVA(質量比率)	55	45	48
	厚さ[μm]	0.3	0.3	0.3
硬さ[GPa]	第一スキン層	0.12	0.065	0.065
	コア層	0.14	0.14	0.14
厚さ比	第一スキン層/コア層	1/28	1/28	1/28
複合弾性率[GPa]	第一スキン層	1.92	1.92	1.92
	コア層	3.85	3.85	3.85
酸素透過度[cm ³ (STP)/m ² ·day·atm]		2.1	1.5	1.5
ラミネート強度[N/15mm]		2.5	4.1	4.0

【0236】

(実施例 15)

実施例 1 で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型のウレタン系接着剤 (a) を介してドライラミネート法により、厚さ 60 μm の未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、包装フィルムを得た。

【0237】

(実施例 16 ~ 20)

接着剤 (a) の代わりに 2液硬化型のウレタン系接着剤 (b) ~ (f) を用いたこと以外は、実施例 15 と同様にして、実施例 16 ~ 20 の包装フィルムを得た。

【0238】

(実施例 21)

実施例 2 で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型のウレタン系接着剤 (a) を介してドライラミネート法により、厚さ 60 μm の未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、包装フィルムを得た。

【0239】

(実施例 22 ~ 26)

接着剤 (a) の代わりに 2液硬化型のウレタン系接着剤 (b) ~ (f) を用いたこと以外は、実施例 21 と同様にして、実施例 24 ~ 28 の包装フィルムを得た。

10

20

30

40

50

【0240】

(実施例27)

実施例3で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型のウレタン系接着剤(a)を介してドライラミネート法により、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、包装フィルムを得た。

【0241】

(実施例28～32)

接着剤(a)の代わりに2液硬化型のウレタン系接着剤(b)～(f)を用いたこと以外は、実施例27と同様にして、実施例28～32の包装フィルムを得た。

【0242】

(実施例33)

実施例4で作製したガスバリアフィルムのガスバリア性被覆層側に、2液硬化型のウレタン系接着剤(a)を介してドライラミネート法により、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、包装フィルムを得た。

【0243】

(実施例34～38)

接着剤(a)の代わりに2液硬化型のウレタン系接着剤(b)～(f)を用いたこと以外は、実施例33と同様にして、実施例34～48の包装フィルムを得た。

【0244】

<評価>

(レトルト処理)

各例で作製した包装フィルムを用いて4辺をシール部とする包装袋を作製した。包装袋には、内容物として水を充填した。その後、130、60分のレトルト殺菌処理を行った。

【0245】

(接着層の硬さ測定)

実施例15～38のそれぞれにおいて、レトルト処理後の包装袋の一部である包装フィルムを切り出した。そして、切り出した包装フィルムの基材層上にエポキシ系接着剤(コニシ株式会社製、商品名：ボンドEセット)を塗布した。そして、当該エポキシ系接着剤を介して包装フィルムをガラス板に貼り付けることによって、当該ガラス板に平滑に固定された包装フィルムを有する試料を形成した。

【0246】

エポキシ系接着剤の硬化後、斜め切削装置(ダイプラ・ワインテス株式会社製、商品名：S A I C A S D N - G S)に試料を設置した。次に、V字形状の先端を有するダイヤモンド切り刃を斜め切削装置に装着後、シーラント層の表面に1mm幅間隔にてサイドカットラインを施した。次に、刃幅1mm、すくい角20度、逃げ角10度のダイヤモンドナイフを、0.05Nの荷重にてシーラント層の表面に接触させた後、水平速度50μm/s、垂直速度1μm/sの条件にてシーラント層を斜め切削した。このとき、まず、切り込み深さが55μmに到達した後、10mm水平に切削した。次に、水平速度50μm/s、垂直速度1μm/sの条件にて切り込み深さ1μmにて仕上げ切削を行った。切削後の露出面を観察し、所望の接着層の露出面を得られるまで、必要に応じて仕上げ切削回数を追加した。以上により、ナノインデンテーション法によって、レトルト処理後の接着層の硬さを測定するための下準備(すなわち、接着層を露出させる準備)を完了した。

【0247】

次に、ナノインデンテーション法によって接着層の硬さを測定するための装置として、ブルカージャパン株式会社製のHysitron TI-Premier(商品名)を用いた。また、圧子として、ブルカージャパン株式会社製のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた。そして、接着層が露出された試料を上記装置に設置した後、変位制御モードにて、押し込み速度：100nm/秒、試験深さ：125nmと設定し、常温(25)にて圧子を試料に押し込んだ。続いて、最大変位にて2秒間保持した後、50nm/秒の

10

20

30

40

50

速度にて除荷した。表面荷重は $1 \mu N$ とし、TriboScan のソフトウェアにて表面補正を行った。測定箇所は、光学顕微鏡像を観察し、試料表面、すなわち接着層の露出面（露出面においてシーラント層と基材層の間の距離を 4 等分したとき、シーラント側から $1/4$ の距離離れた箇所）を $30 \mu m$ 以上の間隔で 30 点指定してナノインデンテーション法による測定を行った。接着層の硬さの算出方法は、まず、標準試料となる溶融石英を予め試験し、圧子と試料の接触深さと接触投影面積の関係を校正する。そして、除荷時の最大荷重に対して $20 \sim 95\%$ 領域の除荷曲線を Oliver-Pharr 法にて解析し、硬さを算出した。

【0248】

（酸素透過度）

前述の方法と同様にして、レトルト処理後の包装フィルムに対し、酸素透過度測定を行った。

10

【0249】

（ラミネート強度測定）

前述の方法と同様にして、レトルト処理後のガスバリアフィルムと未延伸ポリプロピレンフィルム間のラミネート強度を測定した。

【0250】

各例の条件、及び各例の評価結果を表 7 に示す。表 7 に示した結果から明らかなように、接着層の硬さが大きいほど、酸素透過度の測定結果が高くなっている。また、ラミネート強度は、実施例 1 ~ 14 と同様に優れることが確認された。

20

【0251】

30

40

50

【表 7】

	接着層		酸素透過度 [cm ³ (STP)/m ² ·day·atm]	ラミネート強度 [N/15mm]
	接着剤	硬さ[MPa]		
実施例 15	接着剤(a)	0.15	1.0	3.6
実施例 16	接着剤(b)	0.2	1.1	3.7
実施例 17	接着剤(c)	0.5	1.5	3.3
実施例 18	接着剤(d)	0.6	1.8	3.5
実施例 19	接着剤(e)	0.7	2.2	3.7
実施例 20	接着剤(f)	0.8	2.7	3.3
実施例 21	接着剤(a)	0.15	1.3	3.5
実施例 22	接着剤(b)	0.2	1.5	3.7
実施例 23	接着剤(c)	0.5	1.7	3.8
実施例 24	接着剤(d)	0.6	2.0	3.5
実施例 25	接着剤(e)	0.7	2.6	3.7
実施例 26	接着剤(f)	0.8	3.0	4.0
実施例 27	接着剤(a)	0.15	1.2	3.3
実施例 28	接着剤(b)	0.2	1.4	3.5
実施例 29	接着剤(c)	0.5	1.6	3.2
実施例 30	接着剤(d)	0.6	2.0	3.5
実施例 31	接着剤(e)	0.7	2.4	3.2
実施例 32	接着剤(f)	0.8	2.9	3.1
実施例 33	接着剤(a)	0.15	1.5	2.5
実施例 34	接着剤(b)	0.2	1.8	2.3
実施例 35	接着剤(c)	0.5	2.0	2.7
実施例 36	接着剤(d)	0.6	2.3	2.5
実施例 37	接着剤(e)	0.7	3.0	3.0
実施例 38	接着剤(f)	0.8	3.3	3.1

【0252】

続いて、実施例 45～80、及び比較例 5～24 について説明する。

【0253】

<基材、最外層及びシーラント層>

基材及び最外層として、2軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(三井化学東セロ株式会社製、商品名:ME-1、厚さ:20 μm)を準備した。また、シーラント層として、無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルム(東レフィルム加工株式会社製、商品名:トレファンZK93KM、厚さ:60 μm)を準備した。

【0254】

<密着層形成用組成物の調製>

- イソシアネートプロピルトリメトキシシラン:アクリルポリオール=1:5の比率で混合、攪拌することによって混合溶液を生成した。続いて、トリレンジイソシアネート(TDI)を、アクリルポリオールのOH基の数に対してトリレンジイソシアネートのNCO基の数が等量となるように上記混合溶液に加えた。そして、当該混合溶液を2質量%になるよう酢酸エチルで希釈した。これにより、密着層形成用組成物(アンカーコート剤

10

20

30

40

50

)を調製した。

【0255】

<バリアコート用コーティング液 の調製>

下記のA液、B液及びC液を10gずつ準備し、混合することでコーティング液 を調製した。

【0256】

A液：テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 17.9gとメタノール10gに0.1N塩酸72.1gを加えて30分間攪拌して加水分解させた固形分5質量% (SiO_2 換算)の加水分解溶液。

【0257】

B液：ポリビニルアルコールの5質量%水 / メタノール溶液 (水 : メタノールの質量比は95:5)。

10

【0258】

C液：1,3,5-トリス(3-トリアルコキシシリルプロピル)イソシアヌレートを水 / イソプロピルアルコールの混合液 (水 : イソプロピルアルコールの質量比は1:1)で固形分5質量%に希釈した加水分解溶液。

【0259】

<バリアコート用コーティング液 の調製>

まず、TEOSとメタノールと0.1N塩酸とを、質量比が45/15/40となるように混合し、TEOS加水分解溶液を得た。この溶液と、ポリビニルアルコール(以下「PVA」と言う)の5質量%水溶液と、シランカップリング剤としての1,3,5-トリス(3-メトキシシリルプロピル)イソシアヌレートを水 / IPA(イソプロピルアルコール) = 1/1溶液で固形分5質量% ($\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 換算)に希釈した溶液と、の3つの溶液を混合してコーティング液 を調製した。コーティング液 は、TEOSの SiO_2 固形分(換算値)とイソシアヌレートシランの $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 固形分(換算値)とPVA固形分との質量比率が40/5/55になるように調液した。

20

【0260】

<バリアコート用コーティング液 の調製>

以下の「水性ポリウレタン樹脂」：40~75質量%と、「水溶性高分子」：10~40質量%と、「シランカップリング剤」：5~20質量%とを配合することによって、コーティング液 を調製した。

30

【0261】

水性ポリウレタン樹脂：酸基含有ポリウレタン樹脂とポリアミン化合物とを含有する水性ポリウレタン樹脂の水性分散体、三井化学株式会社製の水性ポリウレタンディスバージョン「タケラック(登録商標)WPB-341」、固形分率30%。

【0262】

水溶性高分子：鹼化度98~99%、重合度500のポリビニルアルコール(商品名：ポバールPVA-105、株式会社クラレ製)。

40

【0263】

シランカップリング剤：3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(商品名：KB-E-403、信越化学工業株式会社製)。

【0264】

(実施例45)

バーコートを用いて基材に密着層形成用組成物を塗工し、当該密着層形成用組成物を50で乾燥させた。これにより、厚さ0.2μmの密着層(アンカーコート層)を形成した。次に、電子線加熱方式による真空蒸着装置により、厚さ40nmの酸化ケイ素からなる透明な蒸着層(シリカ蒸着層)を形成した。

【0265】

次に、バーコートを用いて蒸着層上にコーティング液 を塗工し、当該コーティング液 を60で1分間乾燥させた。これにより、厚さ300nmのバリアコートを蒸着層上

50

に形成した。以上により、基材、密着層、蒸着層及びバリアコートを有するバリア層を形成した。

【0266】

次に、バリア層のバリアコート上に、2液硬化型のウレタン系接着剤(a)を塗工し、厚さ3μmの接着層を形成した。次に、接着層を介してシーラント層をドライラミネート法によってラミネートした。これにより、基材、密着層、蒸着層、バリアコート、接着層、及びシーラント層の積層構造を有する積層体(ガスバリア積層体)を製造した。得られた積層体におけるポリプロピレンの含有量は90質量%以上であった。

【0267】

(実施例46～50)

接着剤(a)の代わりに2液硬化型のウレタン系接着剤(b)～(f)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例46～50の積層体をそれぞれ製造した。

【0268】

(実施例51～56)

コーティング液の代わりにコーティング液を用いたこと以外は、実施例45～50と同様にして、実施例51～56の積層体をそれぞれ製造した。

【0269】

(実施例57～62)

コーティング液の代わりにコーティング液を用いたこと以外は、実施例45～50と同様にして、実施例57～62の積層体をそれぞれ製造した。

【0270】

(実施例63)

実施例45と同様にバリア層を形成した後、バリア層のバリアコート上に、2液硬化型のウレタン系接着剤(a)を塗工し、厚さ3μmの接着層を形成した。次に、接着層を介して最外層をドライラミネート法によってラミネートした。次に、バリア層の基材上に、2液硬化型のウレタン系接着剤(a)を塗工し、厚さ3μmの接着層を形成した。次に、接着層を介してシーラント層をドライラミネート法によってラミネートした。これにより、最外層、第二接着層、バリアコート、蒸着層、密着層、基材、接着層、及びシーラント層の積層構造を有する積層体(ガスバリア積層体)を製造した。得られた積層体におけるポリプロピレンの含有量は90質量%以上であった。

【0271】

(実施例64～68)

接着剤(a)の代わりに2液硬化型のウレタン系接着剤(b)～(f)を用いたこと以外は、実施例63と同様にして、実施例64～68の積層体をそれぞれ製造した。

【0272】

(実施例69～74)

コーティング液の代わりにコーティング液を用いたこと以外は、実施例63～68と同様にして、実施例69～74の積層体をそれぞれ製造した。

【0273】

(実施例75～80)

コーティング液の代わりにコーティング液を用いたこと以外は、実施例63～68と同様にして、実施例75～80の積層体をそれぞれ製造した。

【0274】

(比較例5～7)

接着剤(a)の代わりに接着剤(g)～(i)を用いたこと以外は、実施例45と同様にして、比較例5～7の積層体をそれぞれ製造した。

【0275】

(比較例8～10)

接着剤(a)の代わりに接着剤(g)～(i)を用いたこと以外は、実施例51と同様にして、比較例8～10の積層体をそれぞれ製造した。

10

20

30

40

50

【0276】

(比較例11～13)

接着剤(a)の代わりに接着剤(g)～(i)を用いたこと以外は、実施例57と同様にして、比較例11～13の積層体をそれぞれ製造した。

【0277】

(比較例14～16)

接着剤(a)の代わりに接着剤(g)～(i)を用いたこと以外は、実施例63と同様にして、比較例14～16の積層体をそれぞれ製造した。

【0278】

(比較例17～19)

接着剤(a)の代わりに接着剤(g)～(i)を用いたこと以外は、実施例69と同様にして、比較例17～19の積層体をそれぞれ製造した。

10

【0279】

(比較例20～22)

接着剤(a)の代わりに接着剤(g)～(i)を用いたこと以外は、実施例75と同様にして、比較例20～22の積層体をそれぞれ製造した。

【0280】

(比較例23)

基材として、OPPフィルムの代わりにPETフィルム(厚さ: 20 μm)を用いたこと以外は、実施例45と同様にして、比較例19の積層体を製造した。

20

【0281】

(比較例24)

基材として、OPPフィルムの代わりにPETフィルム(厚さ: 20 μm)を用いたこと以外は、比較例5と同様にして、比較例20の積層体を製造した。

【0282】

<基材の熱収縮率の測定方法>

バリア層に含まれる基材の熱収縮率は、以下の手順に従って測定した。実施例45～50及び比較例5～7における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表8に示す。実施例51～56及び比較例8～10における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表9に示す。実施例57～62及び比較例11～13における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表10に示す。実施例63～68及び比較例14～16における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表11に示す。実施例69～74及び比較例17～19における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表12に示す。実施例75～80及び比較例20～22における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表13に示す。比較例23, 24における基材の熱収縮率の測定結果は、以下の表14に示す。

30

【0283】

(a) 図8に示すように、測定対象である基材を200mm × 200mmに切り出して測定サンプル500とした。

(b) 図8に示すように、測定サンプル500のTD方向に平行な120mm以上の長さの2本の直線L1及びL2を、100mmの間隔を空けて書き込んだ。

40

(c) 図8に示すように、測定サンプル500のMD方向に平行な120mm以上の長さの2本の直線L3及びL4を、100mmの間隔を空けて書き込んだ。

(d) 図8に示すように、直線L1に20mm間隔で7箇所に目盛りN1～N7を書き込んだ。直線L2～L4にも同様に目盛りを書き込んだ。このとき、直線L1の目盛りN1～N7のそれぞれと、直線L2の目盛りN1～N7のそれぞれとを直線で結んだ場合に、当該直線がMD方向と平行となるように、直線L1, L2の目盛りの位置を合わせた。また、直線L3の目盛りN1～N7のそれぞれと、直線L4の目盛りN1～N7のそれぞれとを直線で結んだ場合に、当該直線がTD方向と平行となるように、直線L3, L4の目盛りの位置を合わせた。

(e) 所定の温度(150 又は 160)に加熱したオープン内のガラス板上に、テフ

50

ロン（登録商標）シートに載せた測定サンプル 500 を置き、15 分間加熱した。加熱後、測定サンプル 500 をオープンから取り出し、室温（25）で 30 分間放置した。（f）直線 L1 の目盛り N1（L1 と N1 の交点）と直線 L2 の目盛り N1（L2 と N1 の交点）との直線距離を MD 方向長さとして加熱前後で測定し、下記式（1）により MD 方向熱収縮率を求めた。同様にして目盛り N1 ~ N7 のそれぞれの位置での MD 方向熱収縮率を求め、それらの平均値を測定サンプル 500 の MD 方向熱収縮率とした。

MD 方向熱収縮率（%）=（加熱前の MD 方向長さ - 加熱後の MD 方向長さ）/ 加熱前の MD 方向長さ × 100 ... (1)

【0284】

<レトルト処理>

10

各実施例及び各比較例で作製した積層体を用いて、4 辺をシール部とする包装袋を作製した。包装袋には、内容物として水を充填した。その後、130、60 分のレトルト殺菌処理を行った。

【0285】

<接着層の硬さ測定>

実施例 45 ~ 62 及び比較例 5 ~ 13 のそれぞれにおいて、レトルト処理後の包装袋の一部である積層体を切り出した。そして、切り出した積層体の基材上にエポキシ系接着剤（コニシ株式会社製、商品名：ボンド E セット）を塗布した。そして、当該エポキシ系接着剤を介して積層体をガラス板に貼り付けることによって、当該ガラス板に平滑に固定された積層体を有する試料を形成した。なお、実施例 63 ~ 80 及び比較例 14 ~ 22 のそれぞれにおいては、レトルト処理後の積層体の最外層上にエポキシ系接着剤（コニシ株式会社製、商品名：ボンド E セット）を塗布し、試料を形成した。

20

【0286】

エポキシ系接着剤の硬化後、斜め切削装置（ダイプラ・ワインテス株式会社製、商品名：S A I C A S D N - G S）に試料を設置した。次に、V 字形状の先端を有するダイヤモンド切り刃を斜め切削装置に装着後、シーラント層の表面に 1 mm 幅間隔にてサイドカットラインを施した。次に、刃幅 1 mm、すくい角 20 度、逃げ角 10 度のダイヤモンドナイフを、0.05 N の荷重にてシーラント層の表面に接触させた後、水平速度 50 μm / s、垂直速度 1 μm / s の条件にてシーラント層を斜め切削した。このとき、まず、切り込み深さが 55 μm に到達した後、10 mm 水平に切削した。次に、水平速度 50 μm / s、垂直速度 1 μm / s の条件にて切り込み深さ 1 μm にて仕上げ切削を行った。切削後の露出面を観察し、所望の接着層の露出面を得られるまで、必要に応じて仕上げ切削回数を追加した。以上により、ナノインデンテーション法によって、レトルト処理後の接着層の硬さを測定するための下準備（すなわち、接着層を露出させる準備）を完了した。

30

【0287】

次に、ナノインデンテーション法によって接着層の硬さを測定するための装置として、ブルカージャパン株式会社製の H y s i t r o n T I - P r e m i e r（商品名）を用いた。また、圧子として、ブルカージャパン株式会社製のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた。そして、接着層が露出された試料を上記装置に設置した後、変位制御モードにて、押し込み速度：100 nm / 秒、試験深さ：125 nm と設定し、常温（25）にて圧子を試料に押し込んだ。続いて、最大変位にて 2 秒間保持した後、50 nm / 秒の速度にて除荷した。表面荷重は 1 μN とし、T r i b o S c a n のソフトウェアにて表面補正を行った。測定箇所は、光学顕微鏡像を観察し、試料表面、すなわち接着層の露出面（露出面においてシーラント層と基材層の間の距離を 4 等分したとき、シーラント側から 1 / 4 の距離離れた箇所）を 30 μm 以上の間隔で 30 点指定してナノインデンテーション法による測定を行った。接着層の硬さの算出方法は、まず、標準試料となる溶融石英を予め試験し、圧子と試料の接触深さと接触投影面積の関係を校正する。そして、除荷時の最大荷重に対して 20 ~ 95 % 領域の除荷曲線を O l i v e r - P h a r r 法にて解析し、硬さを算出した。実施例 45 ~ 80 及び比較例 5 ~ 24 のそれぞれにおける接着層の硬さの測定結果は、以下の表 8 ~ 14 に示す。

40

50

【0288】

(酸素透過度測定)

レトルト処理後の積層体に対し、酸素透過度(OTR)の測定を行った。測定は酸素透過度測定装置(Modern Control社製、OXTRAN 2/20)を用いて、温度30℃、相対湿度70%の条件で行った。OTRの測定方法は、JIS K-7126、B法(等圧法)、及びASTM D3985-81に準拠し、OTRの測定値は単位[cc/m²·day·atm]で表記した。実施例45～80及び比較例5～24のそれぞれのOTRの測定結果を下記表8～14に示す。

【0289】

【表8】

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
実施例 45	コーティング液α	接着剤(a)	0.15	3.0	2.0
実施例 46	コーティング液α	接着剤(b)	0.2	4.0	2.0
実施例 47	コーティング液α	接着剤(c)	0.5	6.0	2.0
実施例 48	コーティング液α	接着剤(d)	0.6	7.0	2.0
実施例 49	コーティング液α	接着剤(e)	0.7	8.0	2.0
実施例 50	コーティング液α	接着剤(f)	0.8	8.5	2.0
比較例 5	コーティング液α	接着剤(g)	0.9	15.0	2.0
比較例 6	コーティング液α	接着剤(h)	1.0	15.0	2.0
比較例 7	コーティング液α	接着剤(i)	1.1	16.0	2.0

【0290】

【表9】

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
実施例 51	コーティング液β	接着剤(a)	0.15	1.0	2.0
実施例 52	コーティング液β	接着剤(b)	0.2	1.0	2.0
実施例 53	コーティング液β	接着剤(c)	0.5	1.5	2.0
実施例 54	コーティング液β	接着剤(d)	0.6	2.0	2.0
実施例 55	コーティング液β	接着剤(e)	0.7	2.5	2.0
実施例 56	コーティング液β	接着剤(f)	0.8	2.5	2.0
比較例 8	コーティング液β	接着剤(g)	0.9	5.0	2.0
比較例 9	コーティング液β	接着剤(h)	1.0	5.5	2.0
比較例 10	コーティング液β	接着剤(i)	1.1	6.0	2.0

【0291】

10

20

30

40

50

【表 1 0】

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
実施例 57	コーティング液 γ	接着剤(a)	0.15	1.0	2.0
実施例 58	コーティング液 γ	接着剤(b)	0.2	1.0	2.0
実施例 59	コーティング液 γ	接着剤(c)	0.5	1.5	2.0
実施例 60	コーティング液 γ	接着剤(d)	0.6	1.5	2.0
実施例 61	コーティング液 γ	接着剤(e)	0.7	2.0	2.0
実施例 62	コーティング液 γ	接着剤(f)	0.8	2.5	2.0
比較例 11	コーティング液 γ	接着剤(g)	0.9	4.5	2.0
比較例 12	コーティング液 γ	接着剤(h)	1.0	4.5	2.0
比較例 13	コーティング液 γ	接着剤(i)	1.1	5.0	2.0

【0 2 9 2】

【表 1 1】

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
実施例 63	コーティング液 α	接着剤(a)	0.15	2.5	2.0
実施例 64	コーティング液 α	接着剤(b)	0.2	2.5	2.0
実施例 65	コーティング液 α	接着剤(c)	0.5	4.0	2.0
実施例 66	コーティング液 α	接着剤(d)	0.6	4.5	2.0
実施例 67	コーティング液 α	接着剤(e)	0.7	5.0	2.0
実施例 68	コーティング液 α	接着剤(f)	0.8	6.0	2.0
比較例 14	コーティング液 α	接着剤(g)	0.9	10.0	2.0
比較例 15	コーティング液 α	接着剤(h)	1.0	10.5	2.0
比較例 16	コーティング液 α	接着剤(i)	1.1	11.0	2.0

【0 2 9 3】

【表 1 2】

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
実施例 69	コーティング液 β	接着剤(a)	0.15	0.8	2.0
実施例 70	コーティング液 β	接着剤(b)	0.2	0.8	2.0
実施例 71	コーティング液 β	接着剤(c)	0.5	1.0	2.0
実施例 72	コーティング液 β	接着剤(d)	0.6	1.5	2.0
実施例 73	コーティング液 β	接着剤(e)	0.7	2.0	2.0
実施例 74	コーティング液 β	接着剤(f)	0.8	2.0	2.0
比較例 17	コーティング液 β	接着剤(g)	0.9	4.0	2.0
比較例 18	コーティング液 β	接着剤(h)	1.0	4.0	2.0
比較例 19	コーティング液 β	接着剤(i)	1.1	4.5	2.0

10

【0 2 9 4】

【表 1 3】

20

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
実施例 75	コーティング液 γ	接着剤(a)	0.15	0.8	2.0
実施例 76	コーティング液 γ	接着剤(b)	0.2	0.8	2.0
実施例 77	コーティング液 γ	接着剤(c)	0.5	1.0	2.0
実施例 78	コーティング液 γ	接着剤(d)	0.6	1.0	2.0
実施例 79	コーティング液 γ	接着剤(e)	0.7	1.5	2.0
実施例 80	コーティング液 γ	接着剤(f)	0.8	2.0	2.0
比較例 20	コーティング液 γ	接着剤(g)	0.9	3.5	2.0
比較例 21	コーティング液 γ	接着剤(h)	1.0	4.0	2.0
比較例 22	コーティング液 γ	接着剤(i)	1.1	4.0	2.0

30

【0 2 9 5】

【表 1 4】

40

	コーティング液	接着剤	レトルト処理後 接着層硬さ (MPa)	OTR	基材熱収縮率(%)
比較例 23	コーティング液 α	接着剤(a)	0.15	0.2	0.5
比較例 24	コーティング液 α	接着剤(g)	0.9	0.5	0.5

【0 2 9 6】

表 8 ~ 14 のいずれにおいても、接着層の硬さが大きいほど、酸素透過度の測定結果が高くなっている。しかしながら、基材の熱収縮率が 1 % 以上か否かによって、酸素透過度

50

の絶対値は大きく異なっている。具体的には、熱収縮率が1%以上である基材が用いられているとき、表8～13に示されるように、接着層の硬さが0.9 MPa以上である場合の酸素透過度は、接着剤の硬さが0.8 MPaである場合の酸素透過度と比較して高くなっている。加えて、接着層の硬さが0.9 MPa以上である場合の酸素透過度は、少なくとも3.5以上である。これに対して、熱収縮率が1%未満である基材が用いられているとき、表7に示されるように、接着層の硬さが0.9 MPa以上である場合の酸素透過度と、接着剤の硬さが0.8 MPaである場合の酸素透過度との差異は、誤差程度であると言える。

【0297】

表8～10と、表11～13とのそれぞれにおいて、コーティング液 を用いた実施例及び比較例よりも、コーティング液 もしくはコーティング液 を用いた実施例及び比較例の酸素透過度が低くなっている。また、最外層を有さない実施例及び比較例よりも、最外層を有する実施例及び比較例の酸素透過度が低くなっている。

10

【符号の説明】

【0298】

1...基材層、2, 4 3...蒸着層、3...ガスバリア性被覆層、10a, 10b...ガスバリアフィルム、11...第一スキン層、12...コア層、13...第二スキン層、20, 30...包装フィルム、22...外層フィルム（最外層）、23, 50...シーラント層、24, 60...接着層、25, 60A...第二接着層、35, 35A...積層体（包装フィルム）、40...バリア層（ガスバリアフィルム）、41...基材（基材層）、44...バリアコート（ガスバリア性被覆層）、70...最外層、100...包装袋。

20

30

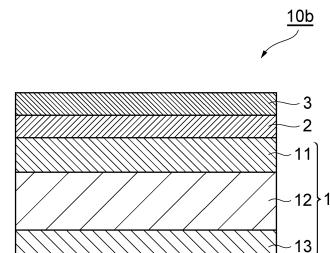
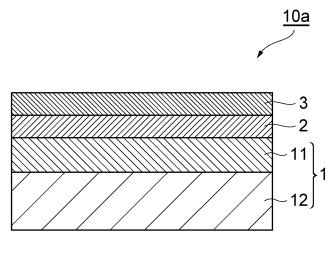
40

50

【図面】

【図 1】

【図 2】



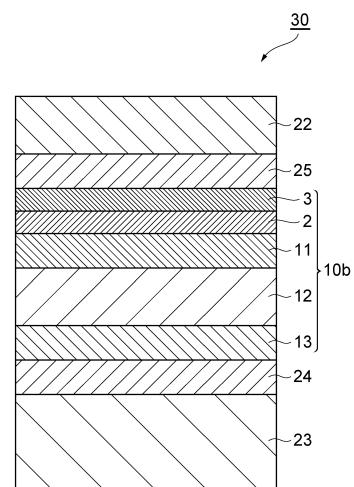
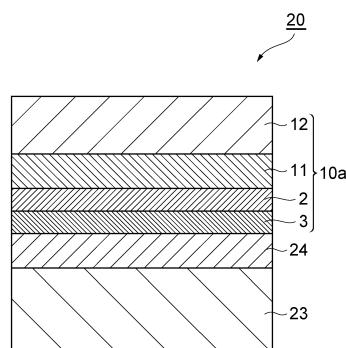
10

【図 3】

【図 4】

20

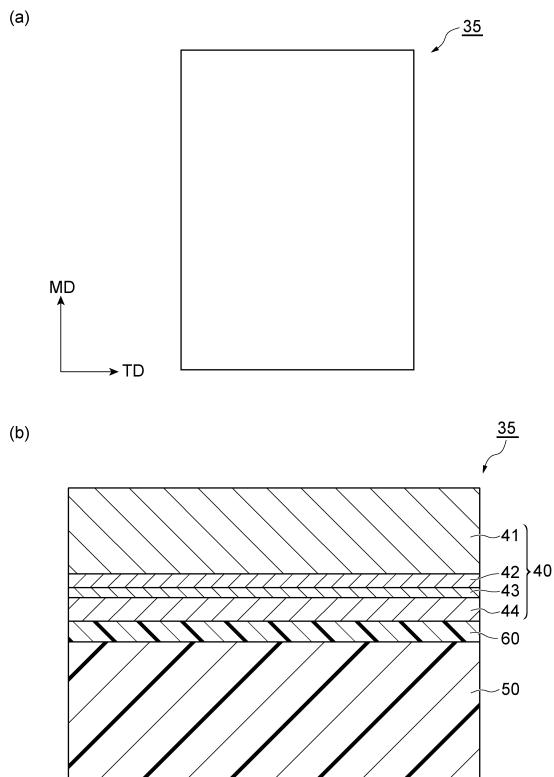
30



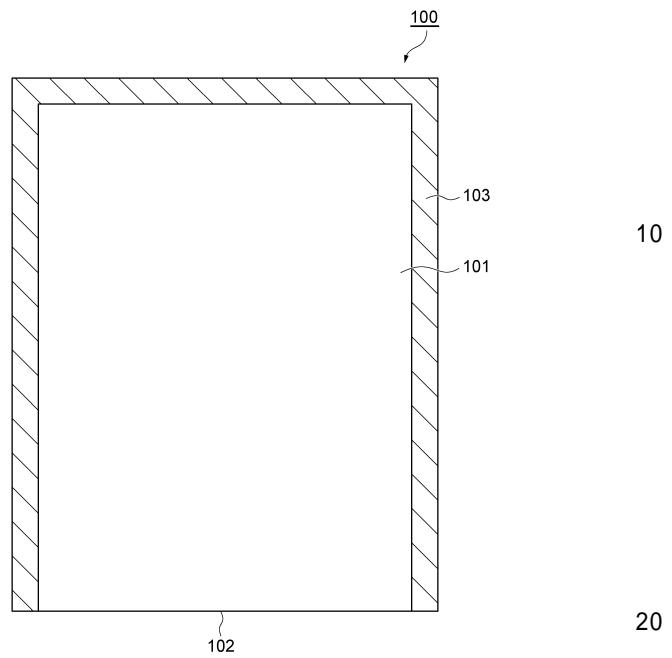
40

50

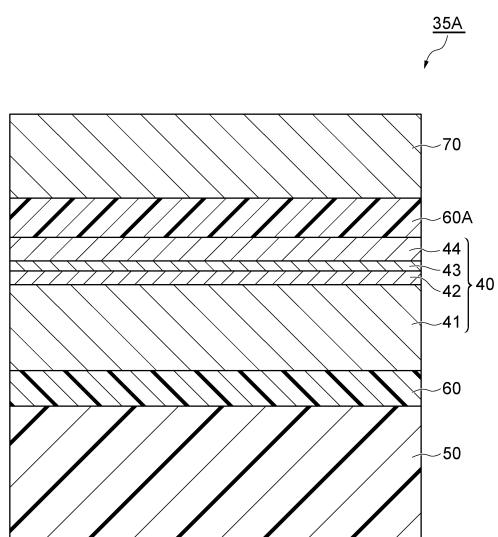
【図 5】



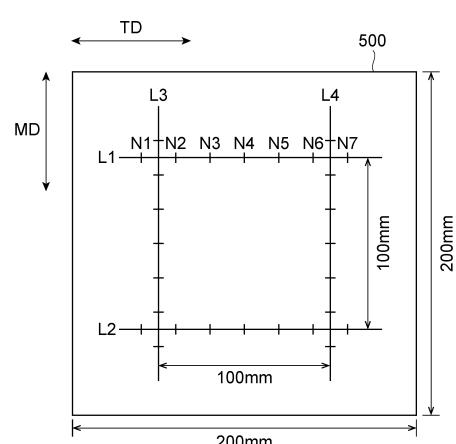
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

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 笹木 典子

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 大村 博一

(56)参考文献 特開2006-159801 (JP, A)

特開平09-290477 (JP, A)

特開2021-028394 (JP, A)

特開2000-233476 (JP, A)

国際公開第2021/230319 (WO, A1)

国際公開第2022/085586 (WO, A1)

国際公開第2020/129291 (WO, A1)

特開2021-041620 (JP, A)

特開2017-177685 (JP, A)

特開2017-069203 (JP, A)

国際公開第2020/085463 (WO, A1)

特開2024-005555 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B32B 27/00

B32B 27/32

B32B 9/00

B32B 7/022

B65D 65/40