

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4350172号
(P4350172)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int.Cl.		F I	
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 0 2 M
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 0 3 B
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 2
			B 6 5 D 65/40 A

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-244649	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成8年9月17日(1996.9.17)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-86268		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成10年4月7日(1998.4.7)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成15年8月7日(2003.8.7)		弁理士 中山 亨
審判番号	不服2006-25722(P2006-25722/J1)	(72) 発明者	阪谷 泰一
審判請求日	平成18年11月15日(2006.11.15)		大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	黒田 俊也
			大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	興野 攝
			大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材層(C)の少なくとも片面に、無機層状化合物を含む無機物層(A)および樹脂層(B)が順次コーティングされてなるフィルム積層体であって、該樹脂層(B)の樹脂が、ビニルアルコール分率が41モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールであり、該無機物層(A)と樹脂層(B)との厚みの比が5/1~1/5であることを特徴とするフィルム積層体。

【請求項2】

前記無機物層(A)が、無機層状化合物と樹脂とからなり、その重量比が5/95以上であることを特徴とする請求項1記載のフィルム積層体。

【請求項3】

トータルH a z e値が、10%以下である請求項1または2記載のフィルム積層体。

【請求項4】

無機物層(A)における無機層状化合物と樹脂の重量比が1/3~30/1の範囲であることを特徴とする請求項2または3記載のフィルム積層体。

【請求項5】

無機物層(A)における無機層状化合物と樹脂の重量比が2/1~20/1の範囲であることを特徴とする請求項2~4いずれかに記載のフィルム積層体。

【請求項6】

無機層状化合物のアスペクト比が、200~3000であることを特徴とする請求項1~

5 いずれかに記載のフィルム積層体。

【請求項 7】

無機物層 (A) の樹脂が高水素結合性樹脂であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 いずれかに記載のフィルム積層体。

【請求項 8】

高水素結合性樹脂が、ビニルアルコール分率が 41 モル% 以上のエチレン - ビニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールである請求項 7 に記載のフィルム積層体。

【請求項 9】

無機物層 (A) と樹脂層 (B) との合計厚みが 1 nm 以上 10 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 いずれかに記載のフィルム積層体。

10

【請求項 10】

請求項 1 に記載のフィルム積層体を製造する方法において、基材層 (C) の少なくとも片面に、無機層状化合物を含む塗布液を塗布、乾燥して無機物層 (A) を設けた後に、該無機物層 (A) の上に、ビニルアルコール分率が 41 モル% 以上のエチレン - ビニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールを含む塗布液を塗布、乾燥することにより樹脂層 (B) を設けることを特徴とするフィルム積層体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のフィルム積層体を製造する方法において、無機層状化合物を含む塗布液が無機層状化合物と樹脂を含む塗布液であることを特徴とするフィルム積層体の製造方法。

20

【請求項 12】

無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させた塗布液を塗布し、無機層状化合物の分散状態を保ちながら、溶媒を系から除去して乾燥することにより無機物層 (A) を設けることを特徴とする請求項 11 に記載のフィルム積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明性に優れ、かつガスバリア性、水蒸気バリア性および耐屈曲性 (耐ゲルボフレックス性) にも優れるフィルム積層体に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

食品等の包装に求められる機能は多岐にわたるが、内容物の品質を保護する観点からガスバリア性は大切な機能である。近年、流通形態、包装技術の多様化、添加物規制、嗜好の変化などにより、ガスバリア性はますます必要となっている。にもかかわらず、ガスバリア性は一般プラスチック材料の弱点でもあった。食品の変質要因としては、酸素、光、熱、水分等があげられ、とりわけ酸素はその起因物質として重要である。バリア材は酸素を有効に遮断すると同時にガス充填や真空包装などの食品の変質を制御する手段にとってもなくてはならない材料であり、酸素ガスだけでなく各種のガス、水蒸気、有機溶剤蒸気、香気などのバリア機能を有することにより、防錆、防臭、昇華防止に利用でき、菓子袋、カツオパック、レトルトパウチ、炭酸ガス飲料容器等の食品、化粧品、農薬、医療等の多くの分野で利用されている。

40

【0003】

熱可塑性樹脂よりなるフィルムの中で、特に配向されたポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等のフィルムは、優れた力学的性質や、耐熱性、透明性などを有し広く包装材料として用いられている。しかし、これらのフィルムを食品包装用として用いる場合には、酸素やその他の気体の遮断性が不十分であるため、酸化劣化や好気性微生物による内容物の変質を招き易かったり、香気成分が透過してしまい、風味が失われたり、外界の水分で内容物が湿らされて口当りが悪くなったり、また逆に食品の水分を失い、食品のしなやかさを失うといった種々の問題を生じがちである。そこで通常は他のガスバリア性の良

50

い膜層を積層するなどの方法がとられている場合が多い。従来より、ガスバリア性の高い透明プラスチック素材も種々知られており、例えば、ポリビニルアルコールやポリエチレンビニルアルコール共重合体からなるフィルム等があるものの、これらプラスチック素材は未だ無視できない程度の酸素を透過するものである。

【0004】

また、無機層状化合物と樹脂からなる組成物も知られているが、これは、ガスバリア性に優れるものの、Haze値が高く、すなわち透明性に劣る傾向にあった。またバリア性を向上させるためクレール分率を上げようとする、Hazeおよび耐屈曲性が悪化するという問題が見られた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、透明性に優れ、かつガスバリア性、水蒸気バリア性および耐屈曲性に優れたフィルム積層体を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、基材層(C)の少なくとも片面に、無機層状化合物を含む無機物層(A)および樹脂層(B)が順次コーティングされてなるフィルム積層体であって、該無機物層(A)と樹脂層(B)との厚みの比が5/1~1/5であることを特徴とするフィルム積層体を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。本発明に用いる「無機層状化合物」とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を形成している無機化合物をいう。換言すれば、「層状化合物」とは、層状構造を有する化合物ないし物質であり、「層状構造」とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファン・デル・ワールス力等の弱い結合力によって平行に積み重なった構造をいう。

【0007】

本発明に使用可能な「無機層状化合物」は、後述する方法により測定した「アスペクト比」が通常、50以上5000以下で粒径が5μm以下であるものである。ガスバリア性の点からは、このアスペクト比は100以上(特に200以上)であることが好ましい。

上記アスペクト比が50未満では、ガスバリア性の発現が不十分となる。一方、アスペクト比が5000を越える無機層状化合物を得ることは技術的に難しく、またコストないし経済的にも高価なものとなる。製造容易性の点からは、このアスペクト比は3000以下(更には1500以下)であることが好ましい。ガスバリア性および製造容易性のバランスの点からは、このアスペクト比は200~3000の範囲であることが更に好ましい。

【0008】

またフィルムとした際の製膜性ないし成形性の点からは、後述する方法により測定する「粒径」が5μm以下であることが好ましい。樹脂組成物の透明性の点からは、この粒径は3μm以下であることが更に好ましい。本発明のフィルムを透明性が重視される用途(例えば、食品の包装用途)に用いる場合には、この粒径は1μm以下であることが、特に好ましい。

【0009】

本発明に用いられる無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物(リン酸ジルコニウム系化合物等)、カルコゲン化合物、粘土系鉱物等を挙げることができる。ここに「カルコゲン化合物」とはIV族(Ti, Zr, Hf)、V族(V, Nb, Ta)およびVI族(Mo, W)のジカルコゲン化合物であって、式MX₂(Mは上記元素、Xはカルコゲン(S, Se, Te)を示す。)で表されるものをいう。

【0010】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる無機層状化合物の粒径とは、溶媒中、動的光散乱法により求めた粒径をさす。樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合、樹脂中での無機層状化合物の粒径は、溶媒中の粒径に近いと考えることができる。

【0011】

(平均粒径を求める方法)

液中の粒子の平均粒径を求める方法は、回折/散乱法による方法、動的光散乱法による方法、電気抵抗変化による方法、液中顕微鏡撮影後画像処理による方法などが可能である。動的光散乱法では樹脂と粒子が共存している場合、見かけ液粘度が純溶媒と変わってしまうために評価しにくく、電気抵抗変化による方法は液の電解質濃度などに制限があり、液中顕微鏡撮影後画像処理による方法は分解能の問題があり、それぞれ使いづらい。回折/散乱法による方法は、樹脂水性液に実質上散乱が少なく(透明ということ)、粒子由来の散乱が支配的である場合には、樹脂の有無に関わらず粒子の粒度分布のみの情報が得られるため、比較的好ましく用いられる。

10

【0012】

(回折/散乱法による平均粒径測定)

回折/散乱法による粒度分布・平均粒径測定は分散液に光を通過させたときに得られる回折/散乱パターンをミー散乱理論などを用いてパターンに最も矛盾のない粒度分布を計算することによりなされる。市販の装置としては、コールター社製 レーザー回折・光散乱法 粒度測定装置LS230、LS200、LS100、島津製作所製 レーザー回折式粒度分布測定装置SALD2000、SALD2000A、SALD3000、堀場製作所製レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置LA910、LA700、LA500、日機装製 マイクロトラックSPA、マイクロトラックFRA、などがあげられる。

20

【0013】

(アスペクト比測定方法)

アスペクト比(Z)とは、 $Z = L/a$ の関係から求められる比である。ここに、 L は、分散液中、上記した回折/散乱法による粒径測定法により求めた無機層状化合物の粒径(体積基準のメジアン径)であり、 a は、無機層状化合物の単位厚みである。この「単位厚み a 」は、後述する粉末X線回析法等によって、無機層状化合物単独の測定に基づいて決められる値である。より具体的には、横軸に 2θ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図1のグラフに模式的に示すように、観測される回折ピークのうち最も低角側のピークに対応する角度 θ_1 から、Braggの式($n\lambda = 2d\sin\theta$ 、 $n = 1, 2, 3, \dots$)に基づいて求められる間隔を、「単位厚み a 」とする(粉末X線回析法の詳細については、例えば、塩川二郎監修「機器分析の手引き(a)」69頁(1985年)化学同人社発行を参照することができる)。分散液から溶媒を取り除いてなる樹脂組成物を粉末X線回析した際には、通常、該樹脂組成物における無機層状化合物の面間隔 d を求めることが可能である。より具体的には、横軸に 2θ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図2のグラフに模式的に示すように、上記した「単位厚み a 」に対応する回折ピーク位置より、低角(間隔が大きい)側に観測される回折ピークのうち、最も低角側のピークに対応する間隔を「面間隔 d 」($a < d$)とする。図3のグラフに模式的に示すように、上記「面間隔 d 」に対応するピークがハロー(ないしバックグラウンド)と重なって検出することが困難な場合においては、 $2\theta_1$ より低角側のベースラインを除いた部分の面積を、「面間隔 d 」に対応するピークとしている。ここに、「 $2\theta_1$ 」は、「(単位長さ a) + (樹脂1本鎖の幅)」に相当する回折角である(この面間隔 d の決定法の詳細については、例えば、岩生周一ら編、「粘土の事典」、35頁以下および271頁以下、1985年、(株)朝倉書店を参照することができる)。このように樹脂組成物の粉末X線回析において観測される回折ピーク(面間隔 d に対応)の「積分強度」は、基準となる回折ピーク(「面間隔 d 」に対応)の積分強度に対する相対比で2以上(更には10以上)であることが好ましい。通常は、上記した面間隔 d と「単位厚み a 」との差、すなわち $k = (d - a)$ の値(「長さ」に換算した場合)は、樹脂組成物を構成する樹脂1本鎖の幅に等しいかこれより大

30

40

50

である ($k = (d - a)$ 樹脂 1 本鎖の幅)。このような「樹脂 1 本鎖の幅」は、シミュレーション計算等により求めることが可能であるが (例えば、「高分子化学序論」、103 ~ 110 頁、1981 年、化学同人を参照)、ポリビニルアルコールの場合には 4 ~ 5 オングストロームである (水分子では 2 ~ 3 オングストローム)。樹脂組成物中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」は直接測定がきわめて困難である。上記したアスペクト比 $Z = L / a$ は、必ずしも、樹脂組成物中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」と等しいとは限らないが、下記の理由により、このアスペクト比 Z をもって「真のアスペクト比」を近似することには妥当性がある。樹脂組成物の粉末 X 線回析法により求められる面間隔 d と、無機層状化合物単独の粉末 X 線回析測定により求められる「単位厚み a 」との間に $a < d$ なる関係があり、且つ ($d - a$) の値が該組成物中の樹脂 1 本鎖の幅以上である場合には、樹脂組成物中において、無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることとなる。したがって、樹脂組成物中の無機層状化合物の厚みを上記「単位厚み a 」で近似すること、すなわち樹脂組成物中の「真のアスペクト比」を、上記した無機層状化合物の分散液中での「アスペクト比 Z 」で近似することには、十分な妥当性がある。上述したように、樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、樹脂中での無機層状化合物の粒径は、分散液中 (樹脂 / 無機層状化合物 / 溶媒) の無機層状化合物の粒径とかなり近いと考えることができる。但し、回折 / 散乱法で求められる分散液中での粒径 L は、無機層状化合物の長径 L_{max} を越える可能性はかなり低いと考えられるため、真のアスペクト比 (L_{max} / a) が、本発明で用いる「アスペクト比 Z 」を下回る ($L_{max} / a < Z$) 可能性は、理論的にはかなり低い。上述した 2 つの点から、本発明で用いるアスペクト比の定義 Z は、十分な妥当性を有するものと考えられる。本明細書において、「アスペクト比」または「粒径」とは、上記で定義した「アスペクト比 Z 」、または「回折 / 散乱法で求めた粒径 L 」を意味する。

【0014】

大きなアスペクト比を容易に与える点からは、溶媒に膨潤・へき開する性質を有する無機層状化合物が好ましく用いられる。本発明に用いる無機層状化合物の溶媒への「膨潤・へき開」性の程度は、以下の「膨潤・へき開」試験により評価することができる。無機層状化合物の膨潤性は、下記膨潤性試験において約 5 以上 (さらには約 20 以上) の程度であることが好ましい。一方、無機層状化合物のへき開性は、下記へき開性試験において約 5 以上 (さらには約 20 以上) の程度であることが好ましい。これらの場合、溶媒としては、無機層状化合物の密度より小さい密度を有する溶媒を用いる。無機層状化合物が天然の膨潤性粘土鉱物である場合、溶媒としては、水を用いることが好ましい。

【0015】

< 膨潤性試験 >

100 mL メスシリンダーに溶媒 100 mL を入れ、これに無機層状化合物 2 g をゆっくり加える。静置後、23、24 hr 後の無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛から無機層状化合物分散層の体積を読む。この数値が大きい程、膨潤性が高い。

【0016】

< へき開性試験 >

無機層状化合物 30 g を溶媒 1500 mL にゆっくり加え、分散機 (浅田鉄工 (株) 製、デスパー MH-L、羽根径 52 mm、回転数 3100 rpm、容器容量 3 L、底面 - 羽根間の距離 28 mm) にて周速 8.5 m/sec で 90 分間分散した後 (23)、分散液 100 mL をとりメスシリンダーに入れ 60 分静置後、上澄みとの界面から、無機層状化合物分散層の体積を読む。

【0017】

溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が特に好ましく用いられる。かかる粘土系鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした八面体層を有する 2 層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした八面体層を両側から狭んでなる 3 層構造を有するタイプに分類される。前者の 2 層構造タイプと

10

20

30

40

50

しては、カオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げる事ができ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、パーミキュライト族、マイカ族等を挙げる事ができる。

【0018】

これらの粘土系鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、パーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等を挙げる事ができる。また、粘土系鉱物に関しては、白水晴雄著、「粘土鉱物学」、1988年、(株)朝倉書店などの文献を参照することができる。

10

【0019】

無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、特に限定されないが、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

【0020】

本発明において用いられる無機物層(A)と樹脂層(B)に用いられる樹脂は、特に限定されないが、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)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリアクリロニトリル(PAN)、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類などが挙げられる。

20

【0021】

樹脂の好ましい例としては、樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20%~60%の割合を満足する高水素結合性樹脂があげられる。さらに好ましい例としては、高水素結合性樹脂の樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が30%~50%の割合を満足するものがあげられる。「水素結合性基」とは、炭素以外の原子(ヘテロ原子)に直接結合した水素を少なくとも1個有する基をいう。「イオン性基」とは、水中において水分子の水和が可能な程度に局在化した「正または負」の少なくとも一方の電荷を有する基をいう。高水素結合性樹脂の水素結合性基としては水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、燐酸基、などが挙げられ、イオン性基としてはカルボキシレート基、スルホン酸イオン基、燐酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などが挙げられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基またはイオン性基のうち、さらに好ましいものとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基、などが挙げられる。

30

【0022】

高水素結合性樹脂の具体例としては、例えば、ポリビニルアルコールおよびその類縁体、ビニルアルコール分率が41モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系樹脂；ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、セルロース等の多糖類；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリ-2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、エチレン-アクリル酸共重合体およびその塩などのアクリル系樹脂；ジエチレントリアミン-アジピン酸重縮合体などポリアミノアミド系樹脂、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピリジンおよびその塩、ポリエチレンイミンおよびその塩、ポリアリルアミンおよびその塩、ポリビニルピロリドン、ポリビニルスルホン酸およびその塩、ポリビニルチオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン等の水素結合性基やイオン性基を分子中に有する樹脂があげられる。

40

【0023】

高水素結合性樹脂のさらに好ましいものとしては、ポリビニルアルコール、多糖類、ビニルアルコール分率が40モル%以上80モル%以下のエチレン-ビニルアルコール共重

50

合体が挙げられる。ここでポリビニルアルコールとは、ビニルアルコールのモノマー単位を主成分として有するポリマーである。このような「ポリビニルアルコール」としては、例えば、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解ないしエステル交換（けん化）して得られるポリマー（正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったもの）や、トリフルオロ酢酸ビニル重合体、ギ酸ビニル重合体、ピバリン酸ビニル重合体、*t*-ブチルビニルエーテル重合体、トリメチルシリルビニルエーテル重合体等をけん化して得られるポリマーが挙げられる（「ポリビニルアルコール」の詳細については、例えば、ポパール会編、「PVAの世界」、1992年、（株）高分子刊行会；長野ら、「ポパール」、1981年、（株）高分子刊行会を参照することができる）。ポリビニルアルコールにおける「けん化」の程度は、モル百分率で70%以上が好ましく、85%以上のものがより好ましく、98%以上のいわゆる完全けん化品がさらに好ましい。また、重合度は、100以上5000以下、200以上3000以下がより好ましい。

10

【0024】

ここでいう多糖類とは、種々の単糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、などが挙げられる。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下：EVOHと記載）とは、ビニルアルコール分率が40モル%以上80モル%以下であり、より好ましくは、45モル%～75モル%であるEVOHを意味する。また、EVOHのメルトインデックス（温度190℃、荷重2160gの条件で測定した値；以下MIと記す）は、特に限定されないが、0.1～50g/10分である。さらに、本発明にいうEVOHは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。

20

【0025】

本発明で用いられる樹脂が、高水素結合性樹脂であるときには、その耐水性（耐水環境テスト後のバリア性の意味）を改良する目的で水素結合性基用架橋剤を用いることができる。架橋剤の好適な例としては、チタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、メラミン系カップリング剤、エポキシ系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤、銅化合物、ジルコニウム化合物等が挙げられる。耐水性向上の点からは、ジルコニウム化合物が特に好ましく用いられる。ジルコニウム化合物の具体例としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等の鉱酸のジルコニウム塩；蟻酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等の有機酸のジルコニウム塩；炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、蔞酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム錯塩；等があげられる。架橋剤の添加量は特に限定されないが、架橋剤の架橋生成基のモル数（CN）と樹脂の水素結合性基のモル数（HN）との比（ $K = CN / HN$ ）が、0.001以上10以下の範囲になるように用いることが好ましい。このモル数の比Kは、0.01以上1以下の範囲であることが更に好ましい。

30

40

【0026】

本発明において用いられる無機物層（A）の無機層状化合物と樹脂との重量比は、5/95以上であり、1/3～30/1が好ましく、さらに好ましくは2/1～20/1の範囲である。無機層状化合物の重量比が高いほどバリア性に優れるが、耐屈曲性の点を考慮すると、2/1～20/1の範囲が好ましい。

【0027】

上記した無機層状化合物と樹脂よりなる無機物層（A）の配合ないし製造方法は、特に限定されない。配合時の均一性ないし操作容易性の点からは、例えば、樹脂を溶解させた

50

液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合後、溶媒を除く方法（方法1）、無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加し、溶媒を除く方法（方法2）、樹脂を溶解させた液に無機層状化合物を加え膨潤・へき開させた分散液とし溶媒を除く方法（方法3）、また樹脂と無機層状化合物を熱混練する方法（方法4）などが使用可能である。無機層状化合物の大きなアスペクト比が容易に得られる点からは、前3者が好ましく用いられる。

【0028】

上記の前3者の方法において、溶媒を系から除去した後、110 以上220 以下で熱エージングすることにより、とりわけフィルムの耐水性（耐水環境テスト後のバリア性の意味）を向上させることができ好ましい。エージング時間に限定はないが、フィルムが少なくとも設定温度に到達する必要がある、例えば熱風乾燥機のような熱媒接触による方法の場合、1秒以上100分以下が好ましい。熱源についても特に限定はなく、熱ロール接触、熱媒接触（空気、オイル等）、赤外線加熱、マイクロ波加熱、など種々の方法が適用できる。また、ここでいう耐水性は、樹脂が高水素結合性樹脂のとき、また無機層状化合物が膨潤性を有する粘土鉱物である場合に、優れている。

10

【0029】

本発明のフィルム積層体は、種々の形態に成形して用いられ、成形品の形態は特に限定されない。例えば、フィルム、シート、容器（トレイ、ボトルなど）などに用いるとガスバリア性が充分発揮され好ましい。

20

【0030】

本発明に用いられる基材層（C）の基材は、特に限定されず、フィルム状、シート状、ボトル状、トレイ状など特に形態に制限はない。その材質としては、樹脂、紙、アルミ箔、木材、布、不織布等の公知ないし一般的なものを目的・用途に応じて使用することができる。特にフィルム状である場合、無延伸の他に、1軸、2軸に延伸されていてもよい。もちろん公知の下塗りやコロナ処理などがされていてもよく、これら表面処理は発明の効果を損ねない範囲でフィルム状のみならずそれ以外の形態の基材についてなされていてもよい。

【0031】

基材層（C）を構成する樹脂としては、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド等のアミド系樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル等のスチレンないしアクリロニトリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）等のハロゲン含有樹脂；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、セルロース誘導体等の水素結合性樹脂；プルラン、カードラン、キチン、キトサン、等の生分解性樹脂；トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロース等の疎水化セルロース系樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、液晶樹脂等のエンジニアリングプラスチック系樹脂等が挙げられる。

30

40

【0032】

これらの中で2軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、Kコートと呼ばれるポリ塩化ビニリデンをコートした2軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンおよびアルミ、シリカ、アルミナなどを蒸着した無延伸ポリプロピレン（CPP）、2軸延伸ポリプロピレン（OPP）、ポリエチレンテ

50

レフタレート (PET)、ナイロン (ONY) 等が基材層 (C) を構成する樹脂として好ましく用いられる。

【0033】

本発明に用いられるフィルム積層体には、さらにシーラント樹脂層を積層してもよい。シーラント樹脂層とは、無延伸熱可塑性樹脂層のことを意味し、熱可塑性樹脂をインフレーション成形法、Tダイ成形法などの押出成形法により得られるフィルムを示し、実質上、樹脂配向の小さいフィルムのことを指す。フィルム厚みに特に限定はないが、十分なヒートシール強度が得られ易いために1 μm以上の厚みであることが好ましい。

【0034】

上記無延伸熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂は、ヒートシール強度や食品の香り、樹脂臭などの脱着の問題から、ポリプロピレン、ポリエチレン (低密度、高密度)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂、などのポリオレフィン系樹脂やポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂などが好ましく用いられる。

【0035】

また、基材層 (C) に、無機物層 (A) および樹脂層 (B) を積層する方法としては、押出ラミネート、ドライラミネート、コーティング等が挙げられ、特に限定はされないが、コーティングによる方法が好ましい。コーティング方法としては、無機物層 (A) の塗工液を基材層 (C) の表面にコーティングし、乾燥、好ましくは、熱処理を行い、さらにその層の上に樹脂層 (B) の塗工液をコーティングする方法などが好ましい。また、両者の界面はコロナ処理やアンカーコート剤などの処理がされていてもよい。コーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバーシブルグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバーシブルコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。積層の順番に関しては、基材層 (C) に無機物層 (A) を積層し、その上に樹脂層 (B) の順番で積層するのが透明性の点より好ましい。

【0036】

無機物層 (A) と樹脂層 (B) との合計の厚みは、乾燥厚みで10 μm以下が好ましく、より好ましくは2 μm以下が好ましく、さらに1 μm以下がより好ましい。1 μm以下では積層体の透明性が著しく優れるという長所も合わせもつため、透明性の必要な用途にはさらに好ましい。下限については特に制限はないが、効果的なガスバリア性を得るためには1 nm以上、さらには10 nm以上、特に100 nm以上であることが好ましい。また、透明性およびバリア性の点で、無機物層 (A) と樹脂層 (B) との厚みの比が5/1 ~ 1/5が好ましい。

【0037】

また、本発明の効果を損なわない範囲で、無機物層 (A) および樹脂層 (B) には、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤等のさまざまな添加剤を混合してもよい。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、基材層 (C) の少なくとも片面に、無機層状化合物を含む無機物層 (A) および樹脂層 (B) が順次コーティングされてなるフィルム積層体であって、該無機物層 (A) と樹脂層 (B) との厚みの比が5/1 ~ 1/5であるフィルム積層体とすることにより、透明性に優れ、かつガスバリア性、水蒸気バリア性および耐屈曲性にも優れたフィルムを得ることが可能となる。本発明のフィルム積層体は、ガスバリア性において、樹脂を大きく越え、金属やセラミックのガスバリア性に迫っていることから、アルミ箔やガラスなどの金属や無機材料を必須としている用途にも用いることができ、かつ透明性に

10

20

30

40

50

も優れるため、内容物を確認することが可能であり、これまでのバリア性樹脂組成物の常識を打ち破る材料とすることができる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

物性の測定方法を以下に記す。

〔厚み測定〕

0.5 μm以上の厚みは、市販のデジタル厚み計（接触式厚み計、商品名：超高精度デシマイクロヘッド MH-15M、日本光学社製）により測定した。一方、0.5 μm未満の厚みは、重量分析法（一定面積のフィルムの重量測定値をその面積で除し、更に組成物の比重で除した）または、本発明の組成物と基材の積層体の場合などは、元素分析法（積層体の特定無機元素分析値（組成物層由来）と無機層状化合物単独の特定元素分率の比から本発明の樹脂組成物層と基材との比を求める方法）によった。

〔アスペクト比計算〕

X線回析装置（XD-5A、（株）島津製作所製）を用い、無機層状化合物単独と、樹脂組成物の粉末法による回析測定を行った。これにより無機層状化合物の面間隔（単位厚み）aを求め、さらに樹脂組成物の回析測定から、無機層状化合物の面間隔が広がっている部分があることを確認した。上述の動的光散乱法で求めた粒径Lを用いて、アスペクト比Zは、 $Z = L / a$ の式により決定した。

〔酸素透過度測定〕

超高感度酸素透過度測定装置（OX-TRAN ML、MOC CON社製）にて23、50%RH条件で測定を行った。

〔水蒸気透過度測定〕

JIS準拋カップ法にて40、90%RH条件で測定した。

〔透明性〕

分光光度計（日立製作所、自記分光高度計330型）にて波長500nmでの全光線透過率を測定した。曇度（Haze）については、ヘーズメーター（スガ試験機製）を用い測定した。

〔耐屈曲性テスト〕

フィルム積層体を23、50%RHの環境下で、24時間エージングした後、恒温槽付ゲルボフレックステスター（テスター産業（株））で100回行った。

【0041】

〔塗工液〕

塗工液C：天然モンモリロナイト（クニピアF；クニミネ工業（株）製）を粉末（E）のままイオン交換水（0.7 μS/cm以下）に3.3wt%となるように分散させ塗工液Cとする。

塗工液D：ポリビニルアルコール（PVA117H；（株）クラレ製，ケン化度；99.6%，重合度1700）をイオン交換水（0.7 μS/cm以下）に6.7wt%となるように溶解させこれを塗工液Dとする。

塗工液E：ポリビニルアルコール（PVA117H；（株）クラレ製，ケン化度；99.6%，重合度1700）をイオン交換水（0.7 μS/cm以下）に1.5wt%となるように溶解させ、さらに天然モンモリロナイト（クニピアF；クニミネ工業（株）製）を添加し、最終固形分濃度を4.8wt%となるように分散させ（重量比で無機層状化合物/樹脂=33/15となるように混合）塗工液Eとする。

塗工液F：ポリビニルアルコール（PVA117H；（株）クラレ製，ケン化度；99.6%，重合度1700）をイオン交換水（0.7 μS/cm以下）に5.2wt%となるように溶解させこれを塗工液Fとする。

塗工液G：ポリビニルアルコール（PVA117H；（株）クラレ製，ケン化度；99.6%

10

20

30

40

50

、重合度1700をイオン交換水(0.7 μ S/cm以下)に0.1 wt%となるように溶解させ、さらに天然モンモリロナイト(クニピアF;クニミネ工業(株)製)を添加し、最終固形分濃度を3.4 wt%となるように分散させ(重量比で無機層状化合物/樹脂=33/1となるように混合)塗工液Gとする。

塗工液H:ポリビニルアルコール(PVA117H;(株)クラレ製,ケン化度;99.6%、重合度1700をイオン交換水(0.7 μ S/cm以下)に6.6 wt%となるように溶解させこれを塗工液Hとする。

塗工液I:エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH;(株)クラレ製,エチレン含量32モル%、酢酸ビニル成分のケン化度;99.5モル%,MIが4.4g/10分)にメチルアルコールおよびイオン交換水を添加後(固形分1.5 wt%)、加熱攪拌してEVOHを溶解した。さらに天然モンモリロナイト(クニピアF;クニミネ工業(株)製)を添加し、最終固形分濃度を4.8 wt%となるように分散させ(重量比で無機層状化合物/樹脂=33/15となるように混合)塗工液Iとする。

塗工液J:エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH;(株)クラレ製,エチレン含量32モル%、酢酸ビニル成分のケン化度;99.5モル%,MIが4.4g/10分)にメチルアルコールおよびイオン交換水を添加後、加熱攪拌して最終固形分濃度5.2 wt%となるようにEVOH水溶液を調整し、これを塗工液Jとする。

塗工液K:ポリビニルアルコール(PVA117H;(株)クラレ製,ケン化度;99.6%、重合度1700をイオン交換水(0.7 μ S/cm以下)に溶解させ、さらに天然モンモリロナイト(クニピアF;クニミネ工業(株)製)を添加し、最終固形分濃度を6.2 wt%となるように分散させ(重量比で無機層状化合物/樹脂=33/15となるように混合)塗工液Lとする。

【0042】

(実施例1)

厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(パイレンP2102;東洋紡績(株)製)の片面コロナ処理を施したフィルムを基材とし、塗工液Cのマイクログラビア塗工を行った(テストコーター;康井精機(株)製:マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.1 μ m。塗工液Cのコーティング面の上側に、塗工液Dをマイクログラビア法により上塗り塗工を行った(塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.4 μ m。そして、塗工フィルムのHazeの測定を行った。また、上記塗工フィルムの塗工面に接着剤ユーノフレックスJ3(三洋化成工業(株)製、塗工膜厚4 μ d ry)を塗工し、厚さ40 μ mのリニアポリエチレン(LL;関フィル(株)K101)とドライラミを行った。また、ドライラミフィルムに耐屈曲性テスト100回を行った。そして、酸素透過度の測定を行った。表1に結果を示す。

【0043】

(実施例2)

厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(パイレンP2102;東洋紡績(株)製)の片面コロナ処理を施したフィルムを基材とし、塗工液Eのマイクログラビア塗工を行った(テストコーター;康井精機(株)製:マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.2 μ m。塗工液Eのコーティング面の上側に、塗工液Fをマイクログラビア法により上塗り塗工を行った(塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.3 μ m。そして、塗工フィルムのHazeの測定を行った。また、上記塗工フィルムの塗工面に接着剤ユーノフレックスJ3(三洋化成工業(株)製、塗工膜厚4 μ d ry)を塗工し、厚さ40 μ mのリニアポリエチレン(LL)とドライラミを行った。また、ドライラミフィルムに耐屈曲性テスト100回を行った。そして、酸素透過度の測定を行った。結果を表1に示す。

【0044】

(実施例3)

厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(パイレンP2102;東洋紡績(株)製)の片面コロナ処理を施したフィルムを基材とし、塗工液Gのマイクログラビア塗工を行った(テストコーター;康井精機(株)製:マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.1 μ m。塗工液Gのコーティング面の上側に、塗工液Hをマイクログラビア法により上塗り塗工を行った(塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.4 μ m。そして、塗工フィルムのHazeの測定を行った。また、上記塗工フィルムの塗工面に接着剤ユーノフレックスJ3(三洋化成工業(株)製、塗工膜厚4 μ d ry)を塗工し、厚さ40 μ のリニアポリエチレン(LL)とドライラミを行った。また、ドライラミフィルムに耐屈曲性テスト100回を行った。そして、酸素透過度の測定を行った。結果を表1に示す。

10

【0045】

(実施例4)

厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(パイレンP2102;東洋紡績(株)製)の片面コロナ処理を施したフィルムを基材とし、塗工液Iのマイクログラビア塗工を行った(テストコーター;康井精機(株)製:マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.2 μ m。塗工液Iのコーティング面の上側に、塗工液Jをマイクログラビア法により上塗り塗工を行った(塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.3 μ m。そして、塗工フィルムのHazeの測定を行った。また、上記塗工フィルムの塗工面に接着剤ユーノフレックスJ3(三洋化成工業(株)製、塗工膜厚4 μ d ry)を塗工し、厚さ40 μ のリニアポリエチレン(LL)とドライラミを行った。また、ドライラミフィルムに耐屈曲性テスト100回を行った。そして、酸素透過度の測定を行った。結果を表1に示す。

20

【0046】

(比較例1)

厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(パイレンP2102;東洋紡績(株)製)の片面コロナ処理を施したフィルムを基材とし、塗工液Kのマイクログラビア塗工を行った(テストコーター;康井精機(株)製:マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#90、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.5 μ m。そして、塗工フィルムのHazeの測定を行った。また、上記塗工フィルムの塗工面に接着剤ユーノフレックスJ3(三洋化成工業(株)製、塗工膜厚4 μ d ry)を塗工し、厚さ40 μ のリニアポリエチレン(LL)とドライラミを行った。また、ドライラミフィルムに耐屈曲性テスト100回を行った。そして、酸素透過度の測定を行った。結果を表1に示す。

30

【0047】

(比較例2)

厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム(パイレンP2102;東洋紡績(株)製)の片面コロナ処理を施したフィルムを基材とし、塗工液Eのマイクログラビア塗工を行った(テストコーター;康井精機(株)製:マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、グラビアロ-ルメッシュ斜線#150、乾燥温度100)、乾燥後膜厚0.2 μ m。そして、塗工フィルムのHazeの測定を行った。また、上記塗工フィルムの塗工面に接着剤ユーノフレックスJ3(三洋化成工業(株)製、塗工膜厚4 μ d ry)を塗工し、厚さ40 μ のリニアポリエチレン(LL)とドライラミを行った。また、ドライラミフィルムに耐屈曲性テスト100回を行った。そして、酸素透過度の測定を行った。結果を表1に示す。

40

【表1】

実 施	H a z e (%)	酸素透過度 (cc/m ² · day · atm)	A層膜厚 (μ m)	B層膜厚 (μ m)
-----	---------------	--	--------------------	--------------------

50

例	トータル	内部	ゲルボ無 50% R H	ゲルボ有 50% R H		
実 1	3 . 4	1 . 9	< 0 . 1	2 . 1	0 . 1	0 . 4
実 2	9 . 2	2 . 3	< 0 . 1	2 . 0	0 . 2	0 . 3
実 3	4 . 2	1 . 7	< 0 . 1	4 . 0	0 . 1	0 . 4
実 4	9 . 2	2 . 3	< 0 . 1	1 . 0	0 . 2	0 . 3
比 1	3 3	1 . 9	< 0 . 1	6 . 0	0 . 5	-
比 2	2 9	1 . 9	< 0 . 1	5 . 0	0 . 2	-

10

注) ゲルボ：耐屈曲性テスト

【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 図は、無機層状化合物の X 線回折ピークと、該化合物の「単位厚さ a」との関係を示す模式的なグラフである。

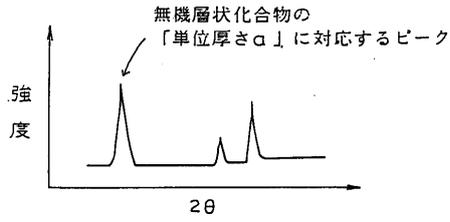
20

【図 2】 第 2 図は、無機層状化合物を含む樹脂組成物の X 線回折ピークと、該組成物の「面間隔 d」との関係を示す模式的なグラフである。

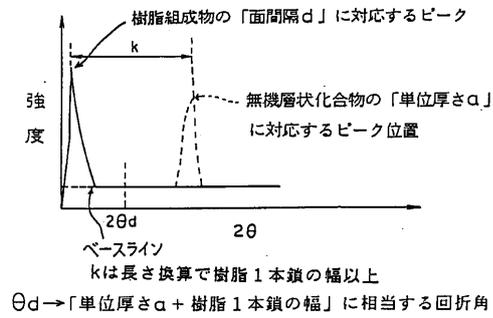
【図 3】 第 3 図は、「面間隔 d」に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合における樹脂組成物の X 線回折ピークと、該組成物の「面間隔 d」との関係を示す模式的なグラフである。この図においては、2 d より低角側のベースラインを除いた部分の面積を、「面間隔 d」に対応するピークとしている。

。

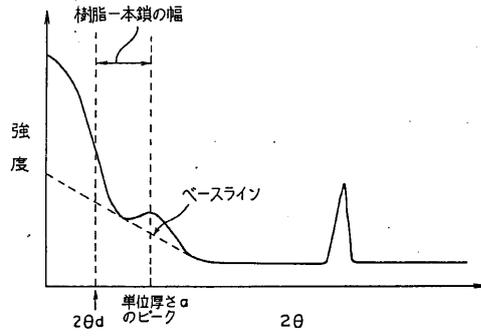
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

合議体

審判長 唐木 以知良

審判官 細井 龍史

審判官 西川 和子

(56)参考文献 特開平5 - 177782 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00

B05D1/00-7/26

B65D65/40