

(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2004-307731

(P2004-307731A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl.⁷

C09D 123/02

C09D 5/00

C09D 7/12

C09D 105/00

C09D 123/08

F I

C09D 123/02

C09D 5/00

C09D 7/12

C09D 105/00

C09D 123/08

テーマコード (参考)

4J038

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-105894 (P2003-105894)

(22) 出願日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鴨下 深雪

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東

洋インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 4J038 BA012 CB001 CB071 CB111 CE051
CG071 HA176 HA196 HA206 HA266
HA366 HA426 JB02 NA08 PC02

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性塗料

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、構造中に塩素を含有せず、高湿度下での酸素ガスバリア性に優れたフィルム及びその積層物を、従来よりも温和な条件で得ることにある。

【解決手段】糖類(A)、オレフィン マレイン酸共重合体(B)及び2価以上の金属化合物(D)を含有するガスバリア層形成用塗料(C)。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

糖類 (A)、オレフィン マレイン酸共重合体 (B)、及び 2 価以上の金属化合物 (D) を含有するガスバリア層形成用塗料。

【請求項 2】

2 価以上の金属化合物 (D) が、水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得ることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア層形成用塗料。

【請求項 3】

2 価以上の金属が、Mg 又は Ca であることを特徴とする請求項 2 記載のガスバリア層形成用塗料。

【請求項 4】

オレフィン マレイン酸共重合体 (B) 中のカルボキシル基に対して、Mg 化合物を当量で 0.05 ~ 12.5% 含有することを特徴とする請求項 3 記載のガスバリア層形成用塗料。

【請求項 5】

塗料 (C) が、オレフィン マレイン酸共重合体 (B) 中のカルボキシル基に対して、アルカリ金属の水酸化物または沸点が 200 以下のアルカリ化合物を当量で 5% 以上含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか記載のガスバリア層形成用塗料。

【請求項 6】

糖類 (A) とオレフィン マレイン酸共重合体 (B) との重量比が 90/10 ~ 10/90 であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか記載のガスバリア層形成用塗料。

【請求項 7】

糖類 (A) が、プルランであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか記載のガスバリア層形成用塗料。

【請求項 8】

オレフィン マレイン酸共重合体 (B) が、アルキルビニルエーテル マレイン酸共重合体、イソブチレン マレイン酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体のいずれか 1 種またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 いずれか記載のガスバリア層形成用塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高湿度下においても優れたガスバリア性を有するガスバリア性積層体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは、強度、透明性、成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかし、これらの熱可塑性樹脂フィルムは酸素等のガス透過性が大きいので、一般食品、レトルト処理食品、化粧品、医療用品、農薬等の包装に使用した場合、長期間保存する内にフィルムを透過した酸素等のガスにより内容物の変質が生じることがある。

【0003】

そこで、熱可塑性樹脂の表面にポリ塩化ビニリデン (以下 PVDC と略記する) のエマルジョン等をコーティングし、ガスバリア性の高い PVDC 層を形成せしめた積層フィルムが食品包装等に幅広く使用されてきた。しかし、PVDC は焼却時に酸性ガス等の有機物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに他材料への移行が強く望まれている。

【0004】

PVDC に代わる材料として糖類およびポリビニルアルコール (以下 PVA と略記する) は有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高いが、湿度が高くなるに

10

20

30

40

50

つれて急激にガスバリア性が低下するので、水分を含む食品等の包装には用いることが出来ない場合が多い。

【0005】

水溶性のポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高湿度下でも高いガスバリア性を発現させる方法として、糖類およびPVAとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の部分中和物とからなる水溶液をフィルムにコートし熱処理することにより、両ポリマーをエステル結合により架橋する方法が提案されている（特許文献1：特開平06-220221号公報、特許文献2：同07-102083号公報、特許文献3：同07-205379号公報、特許文献4：同07-266441号公報、特許文献5：同07-165942号公報、特許文献6：同07-251485号公報、特許文献7：同08-041218号公報、特許文献8：同10-237180号公報、特許文献9：同特開2000-000931号公報等参照）。

10

しかし、上記公報に提案される方法では、高度なガスバリア性を発現させるためには高温での加熱処理もしくは長時間の加熱処理が必要であり、製造時に多量のエネルギーを要するため環境への負荷が少なくない。

また、高温で熱処理すると、バリア層を構成するPVA等の変色や分解の恐れが生じる他、バリア層を積層しているプラスチックフィルム等の基材に皺が生じるなどの変形が生じ、包装用材料として使用できなくなる。プラスチック基材の劣化を防ぐためには、高温加熱に十分耐え得るような特殊な耐熱性フィルムを基材とする必要があり、汎用性、経済性の点で難がある。

20

一方、熱処理温度が低いと、非常に長時間処理する必要があり、生産性が低下するという問題点が生じる。

【0006】

【特許文献1】

特開平06-220221号公報

【特許文献2】

特開平07-102083号公報

【特許文献3】

特開平07-205379号公報

【特許文献4】

特開平07-266441号公報

30

【特許文献5】

特開平07-165942号公報

【特許文献6】

特開平07-251485号公報

【特許文献7】

特開平08-041218号公報

【特許文献8】

特開平10-237180号公報

【特許文献9】

特開2000-000931号公報

40

【0007】

また、糖類およびPVAに架橋構造を導入することで、上記の問題点を解決するための検討がなされている。しかし、一般的に架橋密度の増加と共に糖類およびPVAフィルムの酸素ガスバリア性の湿度依存性は小さくなるが、その反面糖類およびPVAフィルムが本来有している乾燥条件下での酸素ガスバリア性が低下してしまい、結果として高湿度下での良好な酸素ガスバリア性を得ることは非常に困難である。

尚、一般にポリマー分子を架橋することにより耐水性は向上するが、ガスバリア性は酸素等の比較的小さな分子の侵入や拡散を防ぐ性質であり、単にポリマーを架橋してもガスバリア性が得られるとは限らず、たとえば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの三次元架

50

橋性ポリマーはガスバリア性を有していない。

【0008】

糖類およびPVA等の水溶性のポリマーを用いながらも高湿度下でも高いガスバリア性を有するガスバリア性積層体を、従来よりも低温もしくは短時間の加熱処理で得る方法が提案されている(特許文献10:特開2000-289154号公報、特許文献11:同2000-336195号公報、特許文献12:同2001-30349号公報、特許文献13:同2001-48999号公報、特許文献14:同2001-105547号公報、特許文献15:同2001-323204号公報、特許文献16:同2002-47364号公報、特許文献17:同2002-194265号公報、特許文献18:同2002-212487号公報、特許文献19:同2002-241667号公報、特許文献20:同2002-241671号公報等参照)。

【0009】

【特許文献10】

特開2000-289154号公報

【特許文献11】

特開2000-336195号公報

【特許文献12】

特開2001-30349号公報

【特許文献13】

特開2001-48999号公報

【特許文献14】

特開2001-105547号公報

【特許文献15】

特開2001-323204号公報

【特許文献16】

特開2002-47364号公報

【特許文献17】

特開2002-194265号公報

【特許文献18】

特開2002-212487号公報

【特許文献19】

特開2002-241667号公報

【特許文献20】

特開2002-241671号公報

【0010】

特許文献10~20に記載されるコート剤は、糖類や水溶性のポリマーを用いながらも特許文献1~9に記載されるコート剤よりも低温もしくは短時間の加熱によって、高湿度下で従来よりも高いガスバリア性を有するガスバリア性積層体を形成し得る。

しかし、特許文献1~20に記載される、加熱によって、糖類やPVA中の水酸基とカルボン酸を含有するポリマー中のCOOHとをエステル化反応させたり、金属架橋構造を導入するという方法では、高湿度下におけるガスバリア性の向上には限界があった。即ち、加熱条件をより高温長時間にしてもある一定の値以上酸素透過度は小さくはならず、むしろ大きくなってしまふと逆転現象が生じた。過酷な加熱条件によって、プラスチック基材や形成されつつあるバリア層が熱劣化したためと考えられる。また、高温長時間という加熱条件は、プラスチック基材や形成されつつあるバリア層の着色やカールをも生起し、この点でも好ましくない。

以上の結果、高湿度下におけるガスバリア性のさらなる向上が益々要求されつつある今日、特許文献1~20に記載されるコート剤を加熱、硬化するだけでは、より厳しい要求には応えられなかった。

【0011】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、糖類や水溶性のポリマーを用いながらも高湿度下で従来よりも高いガスバリア性を有するガスバリア性積層体を、従来よりも温和な条件で提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

第1の発明は、糖類(A)、オレフィンマレイン酸共重合体(B)、及び2価以上の金属化合物(D)を含有するガスバリア層形成用塗料に関する。

尚、オレフィンマレイン酸共重合体(B)を、以下単にマレイン酸共重合体(B)、共重合体(B)と略すこともある。

【0013】

第2の発明は、2価以上の金属化合物が、水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得ることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア性積層体の製造方法に関し、

第3の発明は、2価以上の金属が、Mg又はCaであることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア層形成用塗料に関し、

第4の発明は、オレフィンマレイン酸共重合体(B)中のカルボキシル基に対して、Mg化合物を当量で0.05~12.5%含有することを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア層形成用塗料に関する。

【0014】

第5の発明は、塗料が、オレフィンマレイン酸共重合体(B)中のカルボキシル基に対して、アルカリ金属の水酸化物または沸点が200以下のアルカリ化合物を当量で5%以上含有することを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア層形成用塗料に関する。

【0015】

第6の発明は、糖類(A)とマレイン酸単位を10モル%以上含有するオレフィンマレイン酸共重合体(B)との重量比が90/10~10/90であることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア層形成用塗料に関する。

【0016】

第7の発明は、糖類(A)が、プルランであることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア層形成用塗料に関する。

【0017】

第9の発明は、オレフィンマレイン酸共重合体(B)が、アルキルビニルエーテルマレイン酸共重合体、イソブチレンマレイン酸共重合体、エチレンマレイン酸共重合体のいずれか1種またはこれらの混合物であることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のガスバリア層形成用塗料に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔ガスバリア層形成用塗料(C)〕

ガスバリア層形成用塗料(C)は、後述するプラスチック基材等に塗布し、ガスバリア性を付与するためのものであり、糖類(A)とオレフィンマレイン酸共重合体(B)とを含有するものである。

【0019】

<糖類(A)>

本発明では、糖類(糖質類ともいう)として、単糖類、オリゴ糖類、及び多糖類を使用する。これらの糖類には、糖アルコールや各種置換体・誘導体なども包含される。これらの糖類は、水溶性のものが好ましい。

【0020】

糖類としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖、多糖類、糖アルコール、またはこれらの誘導体が挙げられる。単糖類は、二糖類、オリゴ糖、多糖類の構成成分であって、通常 $C_m(H_2O)_n$ で表される。単糖類としては、例えば、グルコース、ガラクトース、タロース

10

20

30

40

50

、マンノース、ソルボース、タガトース、フルクトース、プシコース、エリトロース、トレオース、エリトルコース、アラビノース、キシロース、リボース、リキソース、リブコース等が挙げられる。

【0021】

また、二糖類は、2個の単糖がグリコシル結合しているものであり、例えば、麦芽糖、乳糖、ショ糖、セロビオース、トレパース、ゲンチオビオース、イソマルトース等が挙げられる。

【0022】

また、オリゴ糖とは、3個から6個の単糖がグリコシル結合しているものであり、例えば、ラフィノース、ゲンチアノース等が挙げられる。さらに、多糖類とは、7個以上の単糖がポリグリコシル化している高分子化合物であり、例えば、セルロース、でんぷん、プルラン、グリコーゲン、イヌリン、デキストラン、キチン等が挙げられ、プルランが好ましい。

10

【0023】

さらに、糖アルコールとは、単糖類を還元して得られるポリヒドロキシアルカンであり、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、キシリトール、エリトリトール、グリセロールなどを挙げるができる。

【0024】

さらにまた、糖類の誘導体とは、上記糖類に対して、エステル化、カルボキシメチル化、アセチル化、リン酸化、カルボキシル化、アミノ化、アリルエーテル化、メチルエーテル化、カルボキシメチルエーテル化、グラフト化等の置換や変性を施したものである。

20

【0025】

上記糖類(A)に対してグラフト重合させる際のモノマーとしては、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそのエステル、塩、無水物、アミド、ニトリル類や、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩、炭素数2~30の α -オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン類などが挙げられる。

【0026】

上記二糖類、オリゴ糖、多糖類、またはこれらの誘導体は、一種類の単糖類で構成されていても、二種類以上の単糖類から構成されていてもよい。上記の糖類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0027】

<マレイン酸共重合体(B)>

オレフィン マレイン酸共重合体(B){以下、ポリマー(B)ともいう}は、無水マレイン酸またはマレイン酸とオレフィンモノマーを溶液中などにおけるラジカル重合などの公知の方法で共重合することにより得られる。

【0028】

上記無水マレイン酸と共重合可能なオレフィンモノマーとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの炭素数3~30のアルキルビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、ギ酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、スチレン、p-スチレンスルホン酸、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの炭素数2~30のオレフィン、PVAの水酸基などと反応する反応性基を有する化合物などが挙げられ、これらの混合物を用いることもできる。

40

【0029】

このうち、アルキルビニルエーテル類、低級オレフィン類がガスバリア性を向上させることができる点で好ましく、特にメチルビニルエーテル、イソブチレン、エチレンが好ましい。

【0030】

上記ポリマー(B)中のマレイン酸単位は、乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化

50

した無水マレイン酸構造となりやすく、湿潤時や水溶液中では開環してマレイン酸構造となる。

したがって、本発明においては、特記しない限り、マレイン酸単位と無水マレイン単位とを総称してマレイン酸単位という。本発明においては、ポリマー(B)は水溶性であることが好ましいので、これらに疎水性の共重合成分を多量に含有させると水溶性が損なわれるため好ましくない。

【0031】

本発明におけるポリマー(B)中のマレイン酸単位は、10モル%以上含有することが好ましく、35モル%以上含有することがより好ましく、マレイン酸単位がほぼ等モルのオレフィンと無水マレイン酸との共重合体がより好ましい。マレイン酸単位が10モル%より少ないと、糖類との反応による架橋構造の形成が不十分となり易く、ガスバリア性が低下する傾向にある。尚、このマレイン酸単位は部分的にエステル化もしくはアミド化されていてもよい。

10

また、本発明で用いられるポリマー(B)は、重量平均分子量が3000~100000であることが好ましく、5000~900000であることがより好ましく、10000~800000であることが更に好ましい。

【0032】

本発明のガスバリア層形成用塗料(C)は、糖類(A)とポリマー(B)の重量比が(A)/(B)=90/10~10/90であることが好ましく、70/30~15/85であることがより好ましく、60/40/~20/80であることがさらに好ましく、50/50~25/75であることが特に好ましい。相対的に糖類(A)もしくはポリマー(B)のいずれかが極端に多いと、水の存在下に加熱処理しても、バリア性向上の効果が小さい。

20

【0033】

また、糖類(A)とポリマー(B)とのより具体的な組み合わせとしては、プルランとエチレン-無水マレイン酸共重合体、プルランとメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、プルランとイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、プルランとエチレン-無水マレイン酸共重合体がより好ましい。

【0034】

本発明のガスバリア層形成用塗料(C)は、糖類(A)とポリマー(B)の他に、2価以上の金属化合物(D)を含有することが重要である。2価以上の金属化合物(D)を含有することによって、バリア層中に架橋構造を形成し得る。2価以上の金属化合物(D)は、水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得るものであることが好ましい。水酸基もしくはカルボキシル基と反応することによって、好適に架橋構造を形成する。ここで生じる架橋構造は、イオン結合、共有結合はもちろん配位的な結合であってもよい。

30

【0035】

水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得る金属化合物(D)としては、2価以上の金属のハロゲン化物、水酸化物、酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硫酸塩もしくは亜硫酸塩(D1)、ジルコニウム錯塩、ハロゲン化ジルコニウム、無機酸のジルコニウム塩もしくは有機酸のジルコニウム塩(D2)等が挙げられ、金属化合物(D1)が好ましい。2価以上の金属化合物(D)としては、各群から選ばれる1種を単独で使用することもできるし、各群内の2種以上を併用することもできるし、各群から選ばれる1種以上を併用することもできる。

40

【0036】

金属化合物(D1)としては、2価以上の金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硫酸塩が好ましい。

2価以上の金属としては、Mg、Ca、Zn、Cu、Co、Fe、Ni、AlもしくはZrが好ましく、Mg、Caがより好ましく、Mgがさらに好ましい。

Mg化合物としては、MgO、Mg(OH)₂、MgSO₄、MgCl₂、MgCO₃等

50

が挙げられ、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgSO_4$ が好ましい。これら Mg 化合物は、E MA (B) 中のカルボキシル基に対し、当量で 0.05 ~ 12.5% 含有することが好ましく、0.1 ~ 10% 含有することがより好ましく、0.15 ~ 7.5% であることがさらに好ましく、0.5 ~ 7.5% であることが特に好ましい。

【0037】

金属化合物 (D2) 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、4 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、硝酸ジルコニウムなど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など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、蓚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などのジルコニウム錯塩、などがあげられ、炭酸ジルコニウムアンモニウムが好ましい。炭酸ジルコニウムアンモニウムとしては、ニューテックス (株) 製の「ジルコゾール AC-7」が挙げられる。

10

【0038】

本発明のガスバリア層形成用塗料 (C) は、さらにポリマー (B) 中のカルボキシル基に対して、アルカリ金属の水酸化物または沸点が 200 以下のアルカリ化合物を当量で 5% 以上含有することが好ましく、70% 以下含有することが好ましく、8 ~ 50% 含有することがより好ましく、9 ~ 30% 含有することがより好ましい。アルカリ金属の水酸化物または沸点が 200 以下のアルカリ化合物のようにアルカリ性の化合物を含有することによって、ポリマー (B) 中のカルボキシル基が少なくとも部分的に中和され、その結果塗膜の酸素ガスバリア性が向上する。

20

【0039】

アルカリ金属の水酸化物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。

沸点が 200 以下のアルカリ化合物としては、例えば水酸化アンモニウムや、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミンなどの 1 級アミン類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミンなどの 2 級アミン類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミノエタノールなどの 3 級アミン類などの各種アミン類が挙げられる。

30

【0040】

本発明の塗料 (C) は、さらに無機層状化合物を含有することもできる。無機層状化合物を含有することにより、バリア層やガスバリア性積層体のガスバリア性をさらに向上させることができる。

ガスバリア性という観点からは、無機層状化合物の含有量は多い方が好ましい。しかし、無機層状化合物は、水親和性が強く吸湿しやすい。また無機層状化合物を含有する塗料は、高粘度化しやすいので塗装性を損ないやすい。さらに無機層状化合物の含有量が多いと、形成されるガスバリア層やガスバリア性積層体の透明性が低下する。

そこで、これらの観点から無機層状化合物は、糖類 (A) とポリマー (B) との合計 100 重量部に対して、1 ~ 300 重量部であることが好ましく、2 ~ 200 重量部であることがより好ましく、多くとも 100 重量部であることがさらに好ましい。

40

【0041】

ここでいう無機層状化合物とは、単位結晶層が重なって層状構造を形成する無機化合物であり、特に溶媒中で膨潤、劈開するものが好ましい。

無機層状化合物の好ましい例としては、モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、バーミキュライト、フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マーガライト、クリントナイト、アナンダイト、緑泥石、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト、テトラシリリックマイカ、タルク、パイロフィライト、ナクライト、カオリナイト、ハロイサイト、クリソタイル、ナトリウムテニオライト、ザンソフィライト、アンチゴライ

50

ト、ディッカイト、ハイドロタルサイトなどがあり、膨潤性フッ素雲母又はモンモリロナイトが特に好ましい。

【0042】

これらの無機層状化合物は、天然に産するものであっても、人工的に合成あるいは変性されたものであってもよく、またそれらをオニウム塩などの有機物で処理したものであってもよい。

【0043】

膨潤性フッ素雲母系鉱物は白色度の点で最も好ましく、次式で示されるものである。

$(MF) \cdot (aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot SiO_2$ (式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 a 及び b は各々係数を表し、 $0.1 \leq a \leq 2$ 、 $0.1 \leq b \leq 3$ 、 $a + b = 1$ である。) 10

【0044】このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400～1500の温度範囲で完全に溶解し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系鉱物を結晶成長させる、いわゆる溶解法がある。

【0045】

また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法がある(特開平2-149415号公報)。この方法では、タルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で約700～1200で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物を得ることができる。 20

【0046】

この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリの量は、混合物全体の10～35重量%の範囲とすることが好ましく、この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成収率が低下するので好ましくない。

【0047】

珪フッ化アルカリ又はフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが好ましい。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。 30

【0048】

さらに、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0049】

モンモリロナイトは、次式で示されるもので、天然に産出するものを精製することにより得ることができる。

$MaSi_4(Al_{2-a}Mg_a)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (式中、Mはナトリウムのカチオンを表し、 a は0.25～0.60である。また、層間のイオン交換性カチオンと結合している水分子の数は、カチオン種や湿度等の条件に応じて変わりうるので、式中では nH_2O で表す。) 40

またモンモリロナイトには次式群で表される、マグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイトの同型イオン置換体も存在し、これらを用いてもよい。

$MaSi_4(Al_{1.67-a}Mg_{0.5+a})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
 $MaSi_4(Fe_{2-a}^{3+}Mg_a)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
 $MaSi_4(Fe_{1.67-a}^{3+}Mg_{0.5+a})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
 (式中、Mはナトリウムのカチオンを表し、 a は0.25～0.60である。)

【0050】

通常、モンモリロナイトはその層間にナトリウムやカルシウム等のイオン交換性カチオン 50

を有するが、その含有比率は産地によって異なる。本発明においては、イオン交換処理等によって層間のイオン交換性カチオンがナトリウムに置換されていることが好ましい。また、水処理により精製したモンモリロナイトを用いることが好ましい。

【0051】

無機層状化合物は、糖類（A）及びポリマー（B）に直接混合することもできるが、混合する前に予め液状媒体に膨潤、分散しておくことが好ましい。膨潤、分散用の液状媒体としては、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、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、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。

10

【0052】

本発明において用いられる塗料（C）には、その特性を大きく損わない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、滑剤などを添加してもよい。

【0053】

熱安定剤、酸化防止剤及び劣化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0054】

次に本発明の塗料（C）の製造方法について説明する。

20

例えば、

（1）糖類（A）の水溶液とポリマー（B）の水溶液とを混合する際に2価以上の金属化合物（D）もしくは2価以上の金属化合物（D）の水溶液を混合する、

（2）ポリマー（B）の水溶液に2価以上の金属化合物（D）を予め溶解しておき、これと糖類（A）の水溶液とを混合する、

（3）糖類（A）の水溶液に2価以上の金属化合物（D）を予め溶解しておき、これとポリマー（B）の水溶液とを混合する、

等の方法が挙げられ、（2）の方法が好ましい。

【0055】

塗料（C）の濃度（＝固形分）は、塗装装置や乾燥・加熱装置の仕様によって適宜変更され得るものであるが、あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに十分な厚みの層をコートすることが困難となり、また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題を生じやすい。他方、塗料（C）の濃度が高すぎると、均一な塗料を得にくく、塗装性に問題を生じ易い。この様な観点から、塗料（C）の濃度（＝固形分）は、5～50重量%の範囲にすることが好ましい。

30

【0056】

[プラスチック基材]

本発明のガスバリア層形成用塗料（C）をプラスチック基材上に直に、又はアンダーコート層（以下、UC層ともいう）を介してプラスチック基材上に塗布し、加熱処理することによって、後述するガスバリア性積層体（1）を形成することができる。その後、さらに

40

水の存在下に加熱処理することによって、ガスバリア性を向上することができる。ここで用いられるプラスチック基材は、熱成形可能な熱可塑性樹脂から押出成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形或いは絞り成形等の手段で製造された、フィルム状基材の他、ボトル、カップ、トレイ等の各種容器形状を呈する基材であってもよく、フィルム状であることが好ましい。

また、プラスチック基材は、単一の層から構成されるものであってもよいし、あるいは例えば同時溶融押出しや、その他のラミネーションによって複数の層から構成されるものであってもよい。

【0057】

プラスチック基材を構成する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系共重合体、ポリエステル

50

ル、ポリアミド、スチレン系共重合体、塩化ビニル系共重合体、アクリル系共重合体、ポリカーボネート等が挙げられ、オレフィン系共重合体、ポリエステル、ポリアミドが好ましい。

【0058】

オレフィン系共重合体としては、低 - 、中 - 或いは高 - 密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - ブテン共重合体、アイオノマー、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体等が、ポリエステルとしては、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、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンナフタレート等が、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、メタキシリレンアジパミド等のポリアミド；

スチレン系共重合体としては、ポリスチレン、スチレン - ブタジエンブロック共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）等が、

塩化ビニル系共重合体としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体等が、

アクリル系共重合体としては、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート・エチルアクリレート共重合体等がそれぞれ挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合し使用しても良い。

【0059】

前記の溶融成形可能な熱可塑性樹脂には、所望に応じて顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤の1種或いは2種類以上を樹脂100重量部当りに合計量として0.001部乃至5.0部の範囲内で添加することもできる。

また、本発明のガスバリア性塗料を用いてなるガスバリア性積層体を用い、後述するように包装材料を形成する場合、包装材料としての強度を確保するために、ガスバリア性積層体を構成するプラスチック基材として、各種補強材入りのものを使用することができる。即ち、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維、パルプ、コットン・リントー等の繊維補強材、或いはカーボンブラック、ホワイトカーボン等の粉末補強材、或いはガラスフレーク、アルミフレーク等のフレーク状補強材の1種類或いは2種類以上を、前記熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として2乃至150重量部の量で配合でき、更に増量の目的で、重質乃至軟質の炭酸カルシウム、雲母、滑石、カオリン、石膏、クレイ、硫酸バリウム、アルミナ粉、シリカ粉、炭酸マグネシウム等の1種類或いは2種類以上を前記熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として5乃至100重量部の量でそれ自体公知の処方

に従って配合しても何ら差支えない。さらに、ガスバリア性の向上を目指して、鱗片状の無機微粉末、例えば水膨潤性雲母、クレイ等を前記熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として5乃至100重量部の量でそれ自体公知の処方に従って配合しても何ら差支えない。

【0060】

[アンダーコート層]

本発明のガスバリア層形成用塗料（C）をプラスチック基材上に直に、又はUC層を介してプラスチック基材上に塗布し、加熱処理することによって、後述するガスバリア性積層体（1）を形成することができる。その後、さらに水の存在下に加熱処理することによって、ガスバリア性を向上することができる。

そこでガスバリア性積層体の形成の際に用いられるUC層について説明する。UC層は、ガスバリア層とプラスチック基材との間に位置し、ガスバリア層の密着性向上の役割を主として担う。

UC層は、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系等種々のポリマーから形成され得、ウレタン系のUC層が好ましい。

【0061】

例えば、ウレタン系のUC層の場合、

10

20

30

40

50

(1) ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等のポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有するUC用組成物をプラスチック基材上に塗工、加熱し、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させ、ウレタン系のUC層を形成することができる。該UC層上に、前記塗料(C)の溶液を塗工し、これを加熱すれば基材/UC層/ガスバリア層からなる積層体を得ることができる。

(2) UC用組成物をプラスチック基材上に塗工、乾燥し、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応が完了していない、UC層の前駆体を得、該前駆体上に前記塗料(C)の溶液を塗工し、加熱することによってUC層の形成とガスバリア層の形成とを一度に行って、基材/UC層/ガスバリア層を得ることもできる。

(3) あるいは、UC用組成物をプラスチック基材上に塗工後、加熱せずに、前記ガスバリア層形成用塗料を塗工し、加熱することによってUC層の形成とガスバリア層の形成とを一度に行って、基材/UC層/バリア層からなる積層体を得ることもできる。

UC用組成物に含まれるポリイソシアネートが、ガスバリア層との界面領域において、P糖類(A)中の水酸基とも反応し、密着性向上に寄与する他、ガスバリア層の架橋を補助し、耐水性の向上にも効果があると考えられるので、(2)、(3)の方法が好ましい。

【0062】

UC層の形成に供されるポリオール成分としては、ポリエステルポリオールが好ましく、ポリエステルポリオールとしては、多価カルボン酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物と、グリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

多価カルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の脂肪族多価カルボン酸が挙げられる。

グリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオールなどが挙げられる。

【0063】

これらのポリエステルポリオールは、ガラス転移温度(以下、T_gという) - 50 ~ 120 のものが好ましく、- 20 ~ 100 のものがより好ましく、0 ~ 90 のものがさらに好ましい。ポリエステルポリオールの好適なT_gは、塗料(C)を塗布後加熱硬化する際の加熱硬化条件とも関係する。比較的低温で加熱硬化する場合には、比較的高T_gのポリエステルポリオールが好ましく、比較的高温で加熱硬化する場合には、低温から高温まで比較的幅広いT_gのポリエステルポリオールが好適に使用できる。例えば、180 で塗料(C)を加熱硬化する場合には、70 ~ 90 程度のT_gのポリエステルポリオールが好ましい。一方、200 で塗料(C)を加熱硬化する場合には、0 ~ 90 程度のT_gのポリエステルポリオールを使用することができる。

また、これらのポリエステルポリオールの数平均分子量は1000 ~ 100000のもの好ましく、3000 ~ 50000のものがより好ましく、10000 ~ 40000のものがさらに好ましい。

【0064】

UC層の形成に供されるポリイソシアネートとしては、

例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメ

10

20

30

40

50

チレンジ イソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、上記ポリイソシアネート単量体から誘導されたイソシアヌレート、ビュレット、アロファネート等の多官能ポリイソシアネート化合物、あるいはトリメチロールプロパン、グリセリン等の3官能以上のポリオール化合物との反応により得られる末端イソシアネート基含有の多官能ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HMDIともいう)の三量体である3官能イソシアヌレート体が好ましい。

10

【0065】

ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの重量比は10:90~99:1のものが好ましく、30:70~90:10のものがより好ましく、50:50~85:15のものがさらに好ましい。

【0066】

UC層の膜厚は使用する用途に応じて適宜決めることができるが、0.1 μ m~10 μ mの厚みであることが好ましく、0.1 μ m~5 μ mの厚みであるとより好ましく、0.1 μ m~1 μ mの厚みであることが特に好ましい。0.1 μ m未満の厚みでは接着性を発現する事が困難となり、一方10 μ mを越える厚みになると塗工等の生産工程において困難を生じやすくなる。

20

【0067】

UC用組成物中のポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの濃度は適切な溶剤を用いて調節することができ、その濃度は両者を足して0.5~80重量%の範囲であることが好ましく、1~70重量%の範囲であることがより好ましい。溶液の濃度が低すぎると、必要な膜厚の塗膜を形成することが困難となり、また、乾燥時に余分な熱量を必要としてしまうので好ましくない。溶液の濃度が高すぎると溶液粘度が高くなりすぎて、混合、塗工時などにおける操作性の悪化を招く問題が生じる。

【0068】

UC用組成物に使用できる溶剤としては、例えば、トルエン、MEK、シクロヘキサノン、ソルベッソ、イソホロン、キシレン、MIBK、酢酸エチル、酢酸ブチルがあげられるが、これらに限定されるものではない。

30

UC層には上記成分の他に、公知である硬化促進触媒、充填剤、軟化剤、老化防止剤、安定剤、接着促進剤、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、無機フィラー、粘着付与性樹脂、繊維類、顔料等の着色剤、可使用時間延長剤等を使用することもできる。

【0069】

UC層、バリア層を形成するには、各層を形成するための組成物を、ロールコーター方式、グラビア方式、グラビアオフセット方式、スプレー塗装方式、あるいはそれらを組み合わせた方式などにより、それぞれプラスチック基材上、UC層上に、所望の厚さに塗布することができるが、これらの方式に限定されるものではない。

40

また、未延伸フィルムに塗布して乾燥した後、延伸処理することもできる。例えば、乾燥後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸(同時2軸延伸)、熱処理することもできる。あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後に塗料等を塗布し、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸(逐次2軸延伸)してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時2軸延伸を組み合わせることも可能である。

本発明におけるガスバリア層の厚みは、積層体のガスバリア性を十分高めるためには少なくとも0.1 μ mより厚くすることが望ましい。

【0070】

[ガスバリア性積層体]

50

本発明の塗料(C)をプラスチック基材上に直に、又はUC層を介してプラスチック基材上に塗布した後、一端加熱処理することによって、糖類(A)とポリマー(B)とのエステル化反応、及び2価以上の金属化合物(D)と糖類(A)、もしくは該金属化合物(D)とポリマー(B)との反応が生起し、最終のガスバリア性積層体の前駆体ともいべきガスバリア性積層体(以下、この前駆体を「ガスバリア性積層体(1)」ということもある)が生成される。

そして、該前駆体を水の存在下に加熱処理することによって、飛躍的にガスバリア性の向上したガスバリア性積層体を得ることができる(以下、水の存在下に加熱処理したガスバリア性積層体を「ガスバリア性積層体(2)」ということもある)。

【0071】

糖類(A)とポリマー(B)との比や、2価以上の金属化合物(D)の含有量等によっても影響を受け得るので、塗料(C)の好ましい加熱処理条件は一概には言えないが、100以上300以下の温度で行うことが好ましく、120以上250以下がより好ましく、140以上240以下がさらに好ましく、160以上220以下が特に好ましい。

詳しくは、100以上140未満の温度範囲で90秒以上、または140以上180未満の温度範囲で1分以上、または180以上250未満の温度範囲で30秒以上の熱処理を行うことが好ましく、

100以上140未満の温度範囲で2分以上、または140以上180未満の温度範囲で90秒以上、または180以上240以上の温度範囲で1分以上の熱処理を行うことがより好ましく、

100以上140未満の温度範囲で4分以上、または140以上180未満の温度範囲で3分以上、または180以上220未満の温度範囲で2分程度の熱処理を行うことが特に好ましい。

【0072】

加熱処理の温度が低すぎるあるいは時間が短すぎると、架橋反応が不十分となり、ガスバリア性積層体(1)の耐水性が不十分となる。また、加熱処理を300を超える温度で行うと、形成されるバリア層及びプラスチック基材に変形、熱分解等が生じ、その結果ガスバリア性等の物性低下が引き起こされ易い。

また、加熱処理時間が長いほど、高湿度下でのガスバリア性は向上する傾向にあるが、生産性および基材フィルムの熱による変形、劣化等を考慮すると加熱処理時間は1時間以内であることが好ましく、30分以内であるとより好ましく、20分以内であることが特に好ましい。

例えば、糖類(A)/ポリマー(B)=30/70(重量比)、 $Mg(OH)_2$ をポリマー(B)中のCOOHに対して1~5%となるように含有した場合には、160~200で15秒~10分程度加熱処理することが好ましい。

【0073】

次いで得られたガスバリア性積層体(1)を水の存在下に加熱処理すれば、ガスバリア性を向上することができる。

ガスバリア性積層体(1)を水の存在下に加熱処理する方法としては、以下に示すような種々の方法が挙げられる。

(1) ガスバリア性積層体(1)を水(湯)に浸漬する。

(2) ガスバリア性積層体(1)に水(湯)を霧状、シャワー状にして吹き付ける。

(3) ガスバリア性積層体(1)を高湿度下におく。

(4) ガスバリア性積層体(1)を水蒸気にさらす。水蒸気を吹き付けつつ、熱ロールで加熱してもよい。

これら複数の方法を組み合わせることもできる。

処理に使用する水の温度や環境温度は、90以上であることが好ましく、95以上であることがより好ましく、100~140であることがさらに好ましく、110~130であることが最も好ましい。また、処理時間は、1分以上であることが好ましく、1

10

20

30

40

50

0分以上であるとさらに好ましく、20分以上であることが最も好ましい。水の温度や環境温度はより高く、処理時間はより長い方が好ましいが、生産性、経済性、省エネルギー等の観点から、温度は高くても140程度、時間は長くても1時間程度が現実的である。

【0074】

処理条件によっても異なるので一概には言えないが、水の存在下に加熱処理することによって、高湿度下における酸素透過度を処理前のレベルの1/1.5~1/70程度にまで小さくし、酸素ガスバリア性を向上することができる。

例えば、25、80%相対湿度の条件下で測定した酸素透過度が、処理前は $13 \text{ cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、良くても $3.1 \text{ cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 程度だった透過度が、水の存在下に加熱処理することによって、 $1.5 \text{ cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下に、そして良い場合には $0.05 \text{ cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 程度にまで酸素透過度を低下することができる。

【0075】

また、食品を収容する容器（包装材）のうち、食品を容器（=包装材）に収容した後、加圧下に水蒸気でレトルト処理（殺菌処理）する必要がある場合には、このレトルト処理を利用して包装材を構成するガスバリア層の性能を向上することもできる。

即ち、ガスバリア性積層体（1）を得、これを用いて食品包装容器を得、食品を収容した後、加圧下に水蒸気で120、30分程度レトルト処理（殺菌処理）することによって、食品包装容器を構成していたガスバリア性積層体（1）のガスバリア性を向上させ、ガスバリア性積層体（2）とすることができる。即ち、本発明の塗料（C）は、レトルト処理を効果的に利用してガスバリア性積層体（2）を形成し得るものである。

【0076】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0077】

<酸素透過度>

熱処理のみを行ったフィルムは25、80%RHの雰囲気下に放置した後Modern Control社製、酸素透過試験器OX-TRAN TWINを用い、25、80%RHにおける酸素透過度を求めた。また同様にして、熱処理後、水の存在下に加熱処理したフィルムは、処理後25、80%RHにおける酸素透過度を求めた。具体的には、25、80%RHに加湿した酸素ガス及び窒素ガス（キャリアーガス）を用いた。

【0078】

糖類（A）とポリマー（B）とを含有するガスバリア層形成用塗料（C）から形成されたフィルム（=バリア層）の酸素透過度は以下の計算式により求めた。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{film}} + 1/P_{\text{PET}}$$

但し、

P_{total} ：糖類（A）とポリマー（B）とを含有するガスバリア層形成用塗料（C）から形成されたフィルム（=バリア層）、及び基材フィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム）層とからなる積層フィルムの酸素透過度。UC層を有する場合には、フィルム（=バリア層）、UC層及び基材フィルムの酸素透過度。

P_{film} ：糖類（A）とポリマー（B）とを含有するガスバリア層形成用塗料（C）から形成されたフィルム層の酸素透過度。

P_{PET} ：基材フィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム）層の酸素透過度。UC層を有する場合には、UC層及び基材フィルムの酸素透過度。

【0079】

[実施例1-前・後]

ポリエステル（東洋紡（株）製、バイロン200（Tg67）、Mn=17000）をトルエン/MEK混合溶媒に溶解したものと、ポリイソシアネート（住友化学（株）製、

スミジュール 3300) を、ポリエステルとポリイソシアネートの重量比が 60 / 40 になるように調整し、混合溶液を得た。この混合溶液にジブチルすずラウレート 1% MEK 溶液、MEK および酢酸エチルを混合し、固形分約 14% のプライマー組成物 (= UC 層形成用組成物) を得た。

【0080】

プルラン (株) 林原製、PF-20) を水に溶解し、プルラン水溶液を得た。別途、水酸化ナトリウムで COOH を 10% 中和し、対 COOH 当量が 4.4% になるよう Mg(OH)₂ を溶解したエチレン-無水マレイン酸共重合体 (以下 EMA) (エチレン/無水マレイン酸 = 約 50 / 約 50 (モル比)、重量平均分子量 100000) 水溶液を調整した。

10

プルランと EMA の重量比が表 1 に示すようになるように、上記 PVA 水溶液と上記 EMA 水溶液とを混合し、固形分 10 重量% の混合液 (= バリア層形成用塗料) を得た。

【0081】

2 軸延伸ポリエステルフィルム (厚み 12 μm) 上に、上記プライマー組成物をパーコーター No. 4 を用いて塗工し、電気オーブンで 80 30 秒の条件で乾燥し、厚さ 0.5 μm の皮膜を形成し、積層フィルムを得た。この積層フィルム上に上記プルラン、EMA 混合液をパーコーター No. 6 を用いて塗工し、電気オーブンで 80 2 分乾燥した後、電気オーブンで 200 2 分乾燥及び熱処理を行い、厚さ 2 μm の皮膜を形成し、積層フィルム 1 を得た (実施例 1 - 前)。

比較例 1 で得た積層フィルム 1 を、オートクレーブを用いて熱水中 (120、1.2 kgf/cm²) で 30 分間処理し、積層フィルム 2 を得た (実施例 1 - 後)。

20

実施例 1 - 前・後で得た積層フィルム及びフィルム層 (= ガスバリア層) の酸素透過度を測定した結果を表 1 に示す。

【0082】

[実施例 2 - 前]

熱水処理条件を 105、0.3 kgf/cm² にしたこと以外は、実施例 1 - 前と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表 1 に示す。

【0083】

[実施例 3 - 前]

対 COOH 当量が 2.5% になるよう Ca(OH)₂ を溶解した EMA 水溶液を調整した。得られた水溶液を用いた以外は、実施例 1 - 前と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表 1 に示す。

30

【0084】

[比較例 1 - 前・後]

2 価以上金属化合物を溶解していない EMA 水溶液を調整した。得られた水溶液を用いた以外は、実施例 1 - 前・後と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表 1 に示す。

【0085】

[実施例 4 - 前・後]

水酸化ナトリウムで COOH を 10% 中和し、対 COOH 当量が 4.4% になるよう Mg(OH)₂ を溶解したメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体 (ISP 社製、GANTREZ AN-119、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸 = 50 / 50 (モル比)、重量平均分子量 190000) 水溶液を調整した。

40

プルランとメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の重量比が表 1 に示すようになるように、上記プルラン水溶液と上記メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体水溶液とを混合し、固形分 10 重量% の混合液 (= バリア層形成用塗料) を得た。

【0086】

[実施例 5 - 前・後]

水酸化ナトリウムで COOH を 10% 中和し、対 COOH 当量が 4.4% になるよう Mg

50

(OH)₂ を溶解したイソブチレン - 無水マレイン酸共重合体 ((株)クラレ製、イソバン-04、イソブチレン/無水マレイン酸 = 50/50 (モル比)、重量平均分子量 55000 ~ 65000) 水溶液を調整した。

プルランとイソブチレン - 無水マレイン酸共重合体の重量比が表 1 に示すようになるように、上記プルラン水溶液と上記イソブチレン - 無水マレイン酸共重合体水溶液とを混合し、固形分 10 重量% の混合液 (= バリア層形成用塗料) を得た。

【0087】

[実施例 6 - 前・後] [実施例 7 - 前・後]

プルランと E M A の重量比が表 1 に示すようになるように、実施例 1 で用いたプルラン水溶液と実施例 1 で用いた E M A 水溶液とを混合し、固形分 10 重量% の混合液を得た。得られた水溶液を用いた以外は、実施例 1 - 前・後同様にして、積層フィルムを得た。

10

得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表 1 に示す。

【0088】

【表 1】

表1

	糖類(A)	ポリマー(B)	糖類(A)/ ポリマー(B) 重量比	アルカリ金属の 水酸化物 対COOH当量 (%)	2面以上金属化合物		バリア層 膜厚 μm	加熱処理		水存在下に加熱処理		P total (cc/m ² ・24h・atm)	P film		
					化合物種	対COOH当量 (%)		温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (分)				
実施例	1 前 後	エチレン	30/70		Mg(OH)2	4.4	2	200	なし	なし	なし	21.1	26.7		
												20.8	26.3		
												25.3	33.9		
比較例	1 前 後	エチレン	30/70	なし		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし		
														2.5	48.4
実施例	4 前 後	MVE	30/70	NaOH	Mg(OH)2	4.4	2	200	なし	なし	なし	なし	51.0	104	
													15.0	17.6	
													64.5	187	
													24.6	32.6	
													25.8	34.8	
													3.2	3.3	
													31.4	45.8	
4.1	4.3														
比較例	5 前 後	イソブチレン	30/70		Mg(OH)2	4.4	2	200	なし	なし	なし	なし	なし		
														20.8	26.3
														25.3	33.9
比較例	6 前 後	エチレン	20/80		Mg(OH)2	4.4	2	200	なし	なし	なし	なし	なし		
														2.5	48.4
比較例	7 前 後	エチレン	40/60		Mg(OH)2	4.4	2	200	なし	なし	なし	なし	なし		
														2.5	48.4

※ ポリマー(B)において「エチレン」は、エチレン—無水マレイン酸共重合体を、「MVE」は、メチルビニルエーテル—無水マレイン酸共重合体を、「イソブチレン」は、イソブチレン—無水マレイン酸共重合体を示す。

10

20

30

40

50

【0089】

【発明の効果】

本発明により、構造中に塩素を含有せず、高湿度下での酸素ガスバリア性の点で優れ、さらに従来よりも著しく高いガスバリア性を有するガスバリア性積層体の製造方法を提供することが出来た。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 123/22

C 0 9 D 129/10

C 0 9 D 135/00

F I

C 0 9 D 123/22

C 0 9 D 129/10

C 0 9 D 135/00

テーマコード(参考)