

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/123200

発行日 平成23年7月28日(2011.7.28)

(43) 国際公開日 平成21年10月8日(2009.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 27/18 (2006.01)	B32B 27/18 Z	3E086
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 1O2	4D075
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00 A	4F006
B05D 3/00 (2006.01)	B05D 3/00 Z	4F100
C08J 7/04 (2006.01)	C08J 7/04 CEXP	4J002
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2010-505942 (P2010-505942)	(71) 出願人	000001085
(21) 国際出願番号	PCT/JP2009/056685		株式会社クラレ
(22) 国際出願日	平成21年3月31日(2009.3.31)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願2008-93726 (P2008-93726)	(74) 代理人	100113181
(32) 優先日	平成20年3月31日(2008.3.31)		弁理士 中務 茂樹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	風藤 修
			岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	南葉 道之
			新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会
			社クラレ内
		(72) 発明者	太田 俊一
			愛知県豊橋市明海町1番地 トピー工業株
			式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

基材(D)上の少なくとも片面に、水溶性または水分散性ポリマー(A)と膨潤性無機層状珪酸塩(B)を含有する樹脂組成物(C)からなる層を有するガスバリア性フィルムにおいて、下式(1)、(2)を満足する膨潤性無機層状珪酸塩(B)組成物を使用する。

$$11.0 \geq D \geq 2.0 \mu\text{m} \quad (1)$$

$$\sigma \geq 1.8 \mu\text{m} \quad (2)$$

但し、Dおよびσは、レーザー回折方式により測定した膨潤性無機層状珪酸塩(B)の対数平均粒径およびその粒度分布の標準偏差である。

これにより、極めて優れたガスバリア性を有する膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を含むガスバリア性フィルム、および該樹脂組成物層表面の凹凸が極めて少ない多層バリアフィルムの製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材（D）上の少なくとも片面に、水溶性または水分散性ポリマー（A）と下式（1）、（2）を満足する膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有する樹脂組成物（C）からなる層を有することを特徴とするガスバリア性フィルム。

$$1.0 \leq D \leq 2.0 \mu\text{m} \quad (1)$$

$$\sigma \geq 1.8 \mu\text{m} \quad (2)$$

但し、Dおよびσは、レーザー回折方式により測定した膨潤性無機層状珪酸塩（B）の対数平均粒径およびその粒度分布の標準偏差。

【請求項 2】

請求項1記載の樹脂組成物（C）において、膨潤性無機層状珪酸塩（B）の配合率が0.5～55重量%である事を特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 3】

水溶性または水分散性ポリマー（A）が、ポリビニルアルコール系ポリマーである事を特徴とする請求項1～2のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 4】

ポリビニルアルコール系ポリマーが、エチレンービニルアルコール系ポリマーである事を特徴とする請求項3に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 5】

膨潤性無機層状珪酸塩（B）が合成無機層状珪酸塩である事を特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 6】

膨潤性無機層状珪酸塩（B）が合成スメクタイトである事を特徴とする請求項5に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 7】

膨潤性無機層状珪酸塩（B）および、水溶性または水分散性ポリマー（A）を含有する樹脂組成物層（C）および／または基材（D）の少なくとも片面に、金属および／または金属酸化物からなる蒸着層（E）を有する事を特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 8】

基材（D）が、ポリアミド系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマーからなる群より選ばれる、少なくとも1種のポリマーからなるフィルムである請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 9】

基材（D）が、エチレンービニルアルコール系ポリマーからなるフィルムである、請求項8に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 10】

樹脂組成物（C）からなる層表面の、直径25～100μmの範囲内のうねり数が1mm²あたり1個未満である事を特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 11】

膨潤性無機層状珪酸塩（B）、および水溶性または水分散性ポリマー（A）を含む溶液または水分散液をコート設備で基材（D）上に塗布し、スレージングロールにより平滑にした後、乾燥する事を特徴とする請求項10に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項 12】

スレージングロールの直径が3mm以上である事を特徴とする、請求項11に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項 13】

スレージングロールが、スレージングロールに巻くワイヤーが75番以下のものである、またはワイヤーを巻かない平滑ロールである事を特徴とする請求項11または12のい

10

20

30

40

50

ずれか一項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項 14】

スミージングロール部のフィルムテンションが、 $1.0 \sim 15 \text{ Kg/cm}$ である事の特徴とする、請求項 11～13 のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項 15】

スミージングロール表面の線速度と、フィルムのライン速度が、以下の式 (3) の範囲にある事の特徴とする、請求項 11～14 のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

$$0.5 \geq V_s / V_f \geq -1 \quad (3)$$

但し、 V_s はスミージングロール表面の線速度、 V_f はフィルムのライン速度。

10

【請求項 16】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルムを少なくとも 1 層以上有する事の特徴とする包装材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高いガスバリア機能を有する樹脂組成物層を含むガスバリア性フィルムと、該バリアフィルムの製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、様々な用途においてガスバリア材料に対する要求は益々高度化しつつあり、従来、各種ガス、例えば酸素バリア性材料の機能高度化に関する様々な研究開発が行われている。その中の一つに、多層構造体中に膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を設ける事により、ガスバリア性を改善する技術が提案されている（例えば、特許文献 1～2 参照）。

20

【0003】

確かにこれら技術により、膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を含まないフィルムに比べ明白にガスバリア性を改善する事ができる。しかしながら、日本国内でのハイガスバリアフィルムへの一般的なバリア性能要求や、中華人民共和国での牛乳、醤油などの包装材料規格である GB 規格では酸素透過度が $20 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 程度を要求される。これに対し、 $12 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムに従来の膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を積層したフィルムでは、樹脂組成物層の厚みを十分に厚くすればこの要求性能を満足させる事ができるが、その場合、二軸延伸ポリエステルの優れた柔軟性／力学的物性などが損なわれるとされている。したがって、樹脂組成物層の厚みが二軸延伸ポリエステルのこれら物性に顕著な悪影響を与えない、 $2 \mu\text{m}$ 程度の厚みで優れたガスバリア性を有する樹脂組成物層を含むハイガスバリア性フィルムが求められている。

30

【0004】

また、膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層の表面は凹凸を生じやすく、そのため外観の不良や印刷適正不良、あるいは他のフィルム等とのラミネートの際の接着不良と言った問題を生じやすい。この問題を解決するために、膨潤性層状無機珪酸塩の樹脂中への分散方法や加工条件を工夫する事により樹脂組成物層表面の凹凸を減少させる技術が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。しかしながら、膨潤性層状無機珪酸塩を含まない樹脂組成物に比べると依然として表面の凹凸は多く、更なる改善が求められている。

40

【0005】

【特許文献 1】特開平 7-251475 号公報

【特許文献 2】特開 2003-268183 号公報

【特許文献 3】特開平 10-323928 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたもので、極めて優れたガスバリア性を有する膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を含む多層バリアフィルム、および該樹脂組成物層表面の凹凸が極めて少ない多層バリアフィルムの製造法を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決する本発明のガスバリア性フィルムは、基材（D）上の少なくとも片面に、水溶性または水分散性ポリマー（A）と下式（1）、（2）を満足する膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有する樹脂組成物（C）からなる層を有することを特徴とする。

$$11.0 \geq D \geq 2.0 \mu\text{m} \quad (1)$$

$$\sigma \geq 1.8 \mu\text{m} \quad (2)$$

ここで、Dおよびσは、レーザー回折方式により測定した膨潤性無機層状珪酸塩（B）の対数平均粒径およびその粒度分布の標準偏差である。

【0008】

本発明において、樹脂組成物（C）における膨潤性無機層状珪酸塩の配合率が0.5～55重量%である事が好ましい。

【0009】

また、本発明において、水溶性または水分散性ポリマー（A）は、ポリビニルアルコール系ポリマーである事が好ましい。

【0010】

更に、本発明において、ポリビニルアルコール系ポリマーが、エチレンービニルアルコール系ポリマーである事がより好ましい。

【0011】

本発明において、膨潤性無機層状珪酸塩（B）が合成無機層状珪酸塩である事が好ましい。

【0012】

また、本発明において、膨潤性無機層状珪酸塩（B）が合成スメクタイトである事が好ましい。

【0013】

更に、上記ガスバリア性フィルムにおいて、膨潤性無機層状珪酸塩（B）と水溶性または水分散性ポリマー（A）を含有する樹脂組成物（C）層および／または基材（D）の少なくとも片面に、金属および／または金属酸化物からなる蒸着層（E）を有する事が好ましい。

【0014】

また、上記ガスバリアフィルムにおいて、基材（D）が、ポリアミド系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマーからなる群より選ばれる、少なくとも1種のポリマーからなるフィルムである事が好ましい。

【0015】

加えて、上記ガスバリアフィルムにおいて、基材（D）が、エチレンービニルアルコール系ポリマーからなるフィルムである事が好ましい。

【0016】

上記ガスバリアフィルムにおいて、樹脂組成物（C）からなる層表面の、直径25～100μmの範囲内のうねり数が1mm²あたり1個未満である事も、本発明の好適な実施形態である。

【0017】

上記の、樹脂組成物（C）層表面の凹凸が少ないガスバリアフィルムの製造法としては、水溶性または水分散性ポリマー（A）と膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有する溶液または水分散液をコート設備で基材（D）上に塗布し、スージングロールにより平滑にし

10

20

30

40

50

た後、乾燥する事を特徴とする製造法が好ましい。

【0018】

また、上記ガスバリアフィルム製造法において、スミージングロールの直径が3mm以上である事が好ましい。

【0019】

更に、上記ガスバリアフィルム製造法において、スミージングロールが、スミージングロールに巻くワイヤーが75番以下のものである、またはワイヤーを巻かない平滑ロールである事が好ましい。

【0020】

加えて、上記ガスバリアフィルム製造法において、スミージングロール部のフィルムテンションが、 $1.0 \sim 15 \text{ Kg/cm}$ である事が好ましい。

10

【0021】

また、スミージングロール表面の回転方向への線速度と、フィルムのライン速度が、以下の式(3)の範囲にある事が好ましい。

$$0.5 \geq V_s / V_f \geq -1 \quad (3)$$

但し、 V_s はスミージングロール表面の回転方向への線速度、 V_f はフィルムのライン速度である。 V_s が負の値をとる場合は、スミージングロールがフィルムの流れ方向に対して逆方向に回転している事を意味する。

【0022】

上記ガスバリア性フィルムを他の素材と積層してなる包装材料も、本発明の好適な実施態様である。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明により、極めて優れたガスバリア性を有する膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を含むガスバリア性フィルムと、該バリアフィルム表面の凹凸が極めて少ない多層バリアフィルムの製造法を提供する事が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明において、十分なガスバリア性を達成するには、膨潤性無機層状珪酸塩(B)が下記式(1)、(2)を満足する事が重要である。

30

$$11.0 \geq D \geq 2.0 \mu\text{m} \quad (1)$$

$$\sigma \geq 1.8 \mu\text{m} \quad (2)$$

ここでDおよび σ は、レーザー回折方式により測定した膨潤性無機層状珪酸塩(B)の対数平均粒径およびその粒度分布の標準偏差である。Dのより好適な範囲は $2.4 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、更に好適には $2.8 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ 、最も好適には $3.2 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ である。また、 σ のより好適な範囲は $1.9 \mu\text{m}$ 以上、更に好適には $2.0 \mu\text{m}$ 以上、最も好適には $2.1 \mu\text{m}$ 以上である。

【0025】

詳細は明らかではないが、対数平均粒径が $2.0 \mu\text{m}$ 未満の膨潤性無機層状珪酸塩が十分なバリア性を発現しない理由としては以下のことが推測される。膨潤性無機層状珪酸塩結晶の厚み方向の単位格子は約 1 nm であり、それ以上は薄くならない。その結果、粒径が小さくなればその粒子のアスペクト比(厚みに対する粒径の比)が小さくなる。粒子のアスペクト比が大きいほど理論上ガスバリア性は高くなる(「ナノコンポジットの世界」中條澄著、工業調査会発行、2000年、46-50頁)ので $2.0 \mu\text{m}$ 未満の微粒子では十分なガスバリア性がでない。

40

【0026】

また、対数平均粒径が $11.0 \mu\text{m}$ を超える膨潤性無機層状珪酸塩のアスペクト比は大きいものの、大きすぎる粒子は傾くことがあれば樹脂組成物層を突き破り、かえってバリア性をおとすことになる。現在の製膜技術において完全に膨潤性無機層状珪酸塩を配向させることは難しい。その理由としては、本発明における樹脂組成物層は水懸濁液の状態で

50

基材上に塗布した後、乾燥させることにより成形する。そのため乾燥時に水分子が気化するときに膨潤性無機層状珪酸塩の配向を乱すためである。このことが対数平均粒径が $1.1 \mu\text{m}$ を超える膨潤性無機層状珪酸塩では十分なガスバリア性が発現しない理由と推測される。

【0027】

粒度分布の標準偏差 σ が $1.8 \mu\text{m}$ 以上である理由としては、同じ平均粒径の膨潤性無機層状珪酸塩を配合したガスバリア性フィルムにおいて標準偏差が大きいものの方が高いガスバリア性が得られるとの経験によるものであるが、バラツキの多い粉体のほうがより密に充填でき、乾燥時に膨潤性無機層状珪酸塩の配向が乱されにくくなると共に、大きな膨潤性無機層状珪酸塩粒子間に局所的に生じる広い隙間を小さな膨潤性無機層状珪酸塩粒子がカバーするためと推測される。また、粒度分布の標準偏差が極端に大きい場合、水溶性または水分散性ポリマー（A）と膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有する溶液または水分散液を調整する工程、あるいはコートする工程で割れてしまうため、ガスバリア性にとって好ましくない。従って粒度分布の標準偏差 σ は $1.1 \mu\text{m}$ 以下である事が好ましく、より好適には $8 \mu\text{m}$ 以下、更に好適には $5 \mu\text{m}$ 以下である。

【0028】

レーザー粒度分析法の基本原則を以下に述べる。分散された粒子にレーザー光を照射すると、粒子の輪郭に沿って回折現象を起こす。この回折光をレンズで集光すると、焦点面に光の輪（回折リング）が得られ、このリングの径と光の強度で粒子の大きさが求められる。この原理はフラウンホーファの光回折の原理といい、レーザー粒度分析法の基本原則となっている。この回折現象による解析は波長の数倍の粒子径まで適用できるが、 $1 \mu\text{m}$ が下限である。 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子径についてはMieの光散乱理論を適用し、前方散乱光、後方散乱光及び側方散乱光を検出することでサブミクロン域の粒子の大きさが求められる。

【0029】

本発明における対数平均粒径および粒度分布の標準偏差の測定はセイシン企業（株）製レーザー回折計LMS-30で行った。なお、対数平均粒径は、前記レーザー回折計によって算出される「X50」値である。同装置ではフォト・ダイオードアレイでレーザー光の回折リングを検知する。また、前方散乱光、後方散乱光及び側方散乱光については、回折光受光ディテクタとは別に設けられた3ケの前方散乱光と2ケの後方散乱光及び1ケの側方散乱光検出センサーで検知する。

【0030】

本発明において、樹脂組成物（C）中の水溶性または水分散性ポリマー（A）に対する膨潤性無機層状珪酸塩（B）の混合比率は特に限定されるものではないが、固形分換算で水溶性または水分散性ポリマー（A）に対して膨潤性無機層状珪酸塩（B）の添加量は0.5～55重量%が好ましい。添加量が0.5重量%未満では十分なバリア性が得られず、55重量%を越える場合は樹脂組成物（C）の柔軟性が低下してクラックなどの欠点を生じやすくなる。膨潤性無機層状珪酸塩（B）のより好適な添加量は1～40重量%、更に好適には3～30重量%、最も好適には5～20重量%である。

【0031】

本発明で用いられる水溶性または水分散性ポリマー（A）とは、常温で水を主成分とする溶媒に完全に溶解または微分散可能な高分子を指し、必ずしも限定されるものではないが、中でもポリビニルアルコール系ポリマー（以下、PVAと略称する事がある）が好ましい。PVA系樹脂の製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、本発明の目的が阻害されない範囲であれば、他の共単量体、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン、4-メチルー1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸又はそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸又はその塩

10

20

30

40

50

；アルキルチオール類；N－ビニルピロリドンなどのビニルピロリドン等を単独または複数共重合することもできる。

【0032】

また、本発明に用いられるPVAのビニルエステル成分のケン化度は、特に限定はされないが、好ましくは60モル%以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上であり、最適には90モル%以上である。ケン化度が60%未満では、バリア性が不十分となるおそれがある。

【0033】

更に、上記PVAが、エチレン－ビニルアルコール系ポリマー（以下、EVOHと略称する事がある）であれば、高湿条件下でのバリア性を改善する事ができるので、より好適である。EVOH系樹脂のエチレン含有量は、特に限定はされないが、1～50モル%であることが好ましい。エチレン含有量が50モル%を超える場合、得られる樹脂組成物（C）のバリア性が不十分になるおそれがある。またエチレン含有量の上限は、エチレン含有量が20モル%を越える場合は、溶液を得るのに溶媒として水にアルコール類を添加する事が必須となるので、20モル%以下である事がより好ましい。更に好ましくは17モル%以下であり、最も好ましくは14モル%以下である。一方、エチレン含有量が1モル%に満たない場合、樹脂組成物（C）の高湿度バリア性が不十分になるおそれがある。EVOHのエチレン含有量の下限はより好適には2モル%以上であり、さらに好適には3モル%以上であり、最適には4モル%以上である。なお、EVOHが、エチレン含有量の異なる2種類以上のEVOHからなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量とする。

【0034】

PVA系樹脂のケン化度や、EVOHのエチレン含有量は、核磁気共鳴（NMR）法により求めることができる。

【0035】

本発明において、必ずしも限定される物ではないが、膨潤性無機層状珪酸塩（B）が合成無機層状珪酸塩である事が好ましく、更に合成スメクタイトであればより好ましい。

【0036】

合成スメクタイトとしては、特に限定されるものではないが、Na型ヘクトライト、Li型ヘクトライト等が挙げられる。これらは従来公知の内熱式熔融法により得る事ができる。例えば、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 及び／またはフッ化物（ NaF 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_2SiF_6 、 Li_2SiF_6 等）を、目的とする化学組成に応じて混合配合して熔融すればよい。また、長石、かんらん石、タルク等の天然鉱物をSi、Al、Mg源として使用しても差し支えない。得られた合成スメクタイトは、ボールミル等での粉碎、あるいは遠心分級などの方法により、平均粒径および標準偏差を調整される。

【0037】

後述のように、水溶性または水分散性ポリマー（A）と膨潤性無機層状珪酸塩（B）を混合する方法として（B）の水分散液を使用する事があり、この（B）の水分散液には、発明の効果を阻害しない限り、適当な分散剤を添加する事は自由である。また発明の効果を阻害しない限り、界面活性剤、増粘剤、水溶性高分子、防腐剤等の添加物を必要に応じて用いることができる。

【0038】

本発明の目的を阻害しない範囲であれば、樹脂組成物（C）に、可塑剤、酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤、帯電防止剤、架橋剤、充填剤、各種繊維等の補強剤、等を適量添加することも可能である。

【0039】

本発明における樹脂組成物（C）は単独で使用する事も可能であるが、樹脂組成物（C）は5μm以下の薄層でも十分なバリア性を発揮する事、および5μm以下の薄層では十分な機械的強度が得られない事から、バリア性包装材料として使用するには他の基材（

10

20

30

40

50

D)と積層して使用する事が好ましい。

【0040】

基材(D)としては、紙・金属・布・プラスチックなど特に限定はされないが、包装材料としてはプラスチックが好適であり、中でもポリアミド系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマーは、これらポリマー自体が良好なガスバリア性を有するため、樹脂組成物(C)と組み合わせる事により、高いガスバリア性を有するフィルムを得る事ができるので、これらポリマーからなる群より選ばれる、少なくとも1種のポリマーからなるフィルムである事が好ましい。更にこれらポリマーの中で、ポリビニルアルコール系ポリマーであるエチレンービニルアルコール系ポリマーは、最も高いバリア性を有しており、最適である。

10

【0041】

基材(D)と積層した時の樹脂組成物(C)の厚さは特に限定されないが、0.01~50 μ mが好ましい。0.01 μ m未満では十分なガスバリア性が得られない恐れがあり、50 μ mを越える場合は樹脂組成物(C)層内の均一性が悪化する。この観点より、樹脂組成物(C)の厚みの下限は、より好適には0.05 μ m以上、更に好適には0.1 μ m以上、最も好適には0.3 μ m以上であり、厚みの上限についてはより好適には30 μ m以下、更に好適には20 μ m以下、最も好適には10 μ m以下である。

【0042】

樹脂組成物(C)と基材(D)を積層する方法としては、共押出成形・押出コーティング・溶液または水分散液のコーティングなどが例示されるが、水溶性または水分散性ポリマー(A)と膨潤性無機層状珪酸塩(B)を含有する溶液または水分散液のコーティングが、作業性や積層フィルムの性能面から好適である。コート設備としては、グラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キスコート、コンマコート、ダイコート、ナイフコート、エアナイフコートあるいはメタリングバーコートなどが例示される。

20

【0043】

溶液または水分散液のコーティングを行なう時のコート液の調整方法は、水溶性または水分散性ポリマー(A)が水分散性ポリマーである場合は、(A)の水分散液に膨潤性無機層状珪酸塩(B)を添加して、それを攪拌する事により(B)を分散させる方法や、あらかじめ膨潤性無機層状珪酸塩(B)の水分散液を準備して、それを(A)の水分散液と混合する方法などが例示される。これらの内、あらかじめ膨潤性無機層状珪酸塩(B)の水分散液を準備して、それを(A)の水分散液と混合する方法が、膨潤性無機層状珪酸塩(B)の分散状態をコントロールしやすいので、より好適である。また、水溶性または水分散性ポリマー(A)が水溶性ポリマーである場合は、(A)と(B)を同時に溶媒に投入後、加熱・攪拌して(A)の溶解と(B)の分散を同時に行なう方法、(A)の溶液を調整した後(B)を添加・攪拌して(B)を分散させる方法、(B)の水分散液を調整した後(A)を添加し、加熱・攪拌して(A)を溶解させる方法、(A)の溶液と(B)の水分散液をそれぞれ別に調整したのち混合する方法などが例示される。これらの内、(A)の溶液と(B)の水分散液をそれぞれ別に調整したのち混合する方法が、膨潤性無機層状珪酸塩(B)の分散状態をコントロールしやすいので、より好適である。

30

【0044】

このコート液には、上述のように、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、可塑剤、酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤、帯電防止剤、架橋剤、充填剤、各種繊維等の補強剤、等を適量添加することも可能である。また、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、コート液の安定性や塗布時のレベリング性などの改善のため、アルコール等の添加剤を添加しても良い。

40

【0045】

なお、樹脂組成物(C)と基材(D)の間の接着力が不十分な場合は、これらの間にアンカーコート剤などの接着剤層を設ける事は自由である。

【0046】

本発明において、樹脂組成物(C)層および／または基材(D)の少なくとも片面に、

50

金属および／または金属酸化物からなる蒸着層（E）を有する事が好適である。金属および／または金属酸化物からなる蒸着層（E）は湿度条件に依存せず良好なバリア性を有するが、変形等により容易にクラックなどの欠点を生じてバリア性が低下する欠点があり、一方、樹脂組成物（C）は、バリア性は蒸着層（E）に及ばないものの変形などに対する耐性は高く、両者を組み合わせる事でそれぞれの欠点を補う事ができる。

【0047】

本発明における金属および／または金属酸化物からなる蒸着層（E）は、金属としては特に限定されないが、空气中で安定なものが好ましく、薄膜形成後膜面が酸化安定化されるアルミなどが好ましく用いられる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛などが好ましく、またその酸化状態は種々であってよい。蒸着層（E）の厚みは、1～2000nmが好ましい。より好適には10～1500nm、更に好適には50～1000nmである。蒸着層（E）の厚みが薄すぎると十分なバリア性を得られないおそれがあり、厚すぎると変形などに対してクラックなどの欠陥を生じやすくなる。蒸着層（E）の形成方法としては、特に限定されず、一般的な真空蒸着法のほかにCVD法、スパッタリング法やゾルーゲル法などが用いられる。

【0048】

樹脂組成物（C）層、および蒸着層（E）をそれぞれ基材（D）の片面、あるいは両面に設ける事は自由であるが、樹脂組成物（C）層、蒸着層（E）それぞれ1層ずつ設ける場合、層構成は（C）／（D）／（E）、（C）／（E）／（D）、（E）／（C）／（D）の3通りが考えられる。これらの内、基材（D）上に蒸着層（E）を設け、その上に樹脂組成物（C）層をコートする（C）／（E）／（D）の構成が、樹脂組成物（C）層を蒸着層（E）の保護層として機能させる事ができるので、好ましい。

【0049】

本発明においては、必ずしも限定される物ではないが、樹脂組成物（C）からなる層表面の、直径25～100μmの範囲内のうねり数が1mm²あたり1個未満である事が好ましい。うねり数は表面の凹凸の数に対応しており、表面の凹凸が多いと、（1）樹脂組成物（C）層表面がざらついた感じとなり、外観が不良、（2）樹脂組成物（C）層表面に印刷をかける場合、凹凸部でインクがにじむなどの問題を生じやすい、（3）樹脂組成物（C）層と他の基材をラミネートする際、樹脂組成物（C）層表面と接着剤層との密着が悪く、十分な接着力が得られない場合がある、などの問題を生じやすい。

【0050】

なお、本発明におけるうねり数とは次のように定義される。光学顕微鏡等により得られた低倍率（5倍程度）のフィルム表面画像を、イメージアナライザー等を用いて画像処理する。この際、フィルム表面に存在する山及び谷の部分が像として写し出されるように画像処理する。その画像内に観察される像の一つ一つを等価円に置き換え、その直径が25～100μmの範囲内であるものの個数をカウントし1mm²当りの換算した値をうねり数と定義する。

【0051】

樹脂組成物（C）からなる層表面の、直径25～100μmの範囲内のうねり数を1mm²あたり1個未満にする方法としては、水溶性または水分散性ポリマー（A）と膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有する溶液または水分散液をコート設備で基材（D）の上にコーティングし、スージングロールにより平滑にした後、乾燥する事を特徴とする製造法が好ましい。

【0052】

コート設備については特に限定はなく、前述の各種コート設備が使用可能であるが、生産性・コート層の均一性・設備費用などのバランスから、グラビアコート、リバースコートが好適なコート設備として例示される。

【0053】

このように基材（D）上にコートされたコート液は、一般に、表面に多くの凹凸が存在している。コート液のレベリング効果により徐々にこの凹凸は緩和されるが、通常は十分

10

20

30

40

50

に凹凸が消失する前に乾燥設備内に入るため、うねり数を 1 mm^2 あたり 1 個未満にする事はできない。そこで、基材 (D) 上にコートされた塗膜表面の凹凸をスージングロールにより平らに均した後で乾燥設備に入れる事により、うねり数を 1 mm^2 あたり 1 個未満にする事が可能となる。

【0054】

上記コートフィルムの製造法において、必ずしも限定されるものではないが、スージングロールの直径は 3 mm 以上である事が好ましい。 3 mm 未満である場合、スージングロールの剛性不足によりフィルムに均一に押し当てる事が困難になったり、スージングロールの表面積が小さいため掻き落としたコート液を十分に保持できず、スージングロールから液だれを起こしたりする可能性がある。この観点より、スージングロールの直径は、より好適には 5 mm 以上、更に好適には 10 mm 以上、最も好適には 15 mm 以上である。また、スージングロールの回転速度にもよるが、直径が大きすぎるとコート液がスージングロール上で乾燥・析出する可能性があり、直径 1 m を越えるものは避けたほうが良い。

10

【0055】

スージングロールには表面にワイヤーを巻く場合があるが、上記コートフィルムの製造法においては、必ずしも限定はされるものではないが、このワイヤーは 75 番以下、あるいはワイヤーを巻かない平滑ロールである事が好ましい。ここで 75 番のワイヤーとは、巻線の直径が $75/1000$ インチ (約 1.9 mm) の意味である。ワイヤーの番手が 75 を越える場合、コート液表面の十分な平滑性が得られないおそれがある。この観点より、ワイヤーの番手はより好適には 50 番以下、更に好適には 25 番以下、最も好適にはワイヤーを巻かない平滑ロールである。

20

【0056】

上記コートフィルムの製造法において、必ずしも限定はされないが、スージングロール部のフィルムテンションが、 $1.0 \sim 15\text{ Kg/cm}$ である事が好ましい。フィルムテンションが高すぎる場合、フィルムがスージングロールに強く押し当てられすぎて、コート液の液だれを起こしやすい。また、テンションが低すぎる場合はスージングロールにフィルムが均一に当たらずに、十分な平滑性が得られない。この観点で、スージングロール部のフィルムテンションは、より好適には $2.0 \sim 10\text{ Kg/cm}$ 、更に好適には $3.0 \sim 8.0\text{ Kg/cm}$ である。

30

【0057】

スージングロールは一般的に、掻き落としたコート液を再度均一に基材に塗布するために、基材の流れ方向と逆方向、あるいは同方向に回転している。本発明のコートフィルムの製造法においては、必ずしも限定はされないが、スージングロール表面の線速度と、フィルムのライン速度が、以下の式 (3) の範囲にある事が好ましい。

$$0.5 \geq V_s / V_f \geq -1 \quad (3)$$

ここで、 V_s はスージングロール表面の線速度、 V_f はフィルムのライン速度である。 V_s / V_f が 0.5 を越える場合、あるいは -1 を下回る場合は、何れもコート液の液だれや跳ね飛びの問題を生じやすい。この観点より、 V_s / V_f の上限は、より好適には 0.1、更に好適には 0.05 であり、下限は、より好適には -0.5 、更に好適には -0.3 である。

40

【0058】

なお、コートした塗膜の乾燥方法は特に限定されず、熱ロール接触法、熱媒 (空気、オイル等) 接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等が利用できる。塗膜の代表的な乾燥条件としては、乾燥温度 $60 \sim 250^\circ\text{C}$ 、乾燥時間 $1 \sim 60$ 秒であるが、乾燥設備の熱効率などに依存するので、その装置に合った条件を選定する必要がある。

【0059】

上記の方法で得られた、樹脂組成物 (C) を基材 (D) に積層したガスバリア性フィルムを少なくとも 1 層以上、他の素材と積層した包装材料も、本発明の好適な実施形態の一つである。この包装材料の構成は必要に応じて自由に選択できるが、最外層に熱接着用の

50

シーラント層を設け、その他使用目的に応じてポリプロピレンフィルムやポリエステルフィルムなどと組み合わせるのが代表的例として挙げられる。具体的には、本ガスバリア性フィルム／二軸延伸ナイロンフィルム／無延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエステルフィルム／本ガスバリア性フィルム／直鎖状低密度ポリエチレンフィルム、無延伸ナイロンフィルム／本ガスバリア性フィルム／エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、などが例示される。積層方法は公知の方法が採用可能であり、ドライラミネーションが一般的ではあるが、その他、押出コーティング、溶液コーティング、エマルジョンコーティングなどの方法を用いることができる。

【0060】

このようにして得られた本発明のガスバリア性フィルムは、従来の技術によるガスバリア性フィルムより優れたガスバリア性を有する。

【実施例】

【0061】

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、以下「%」、「部」とあるのは特に断わりのない限り重量基準である。

【0062】

〔実施例1〕

ポリエチレンー酢酸ビニル重合体のケン化により得られたポリエチレンービニルアルコール重合体である株式会社クラレ製EXCEVAL3110（エチレン6モル%、ケン化度98モル%以上）33.75gを、イオン交換水326.5gに入れ、90℃に加熱しながら1時間攪拌して、水溶液を得た。この水溶液を室温にまで冷却した後、溶液の安定性向上のため、50%のイソプロピルアルコール水溶液を64.75g添加した。更にこの溶液にトピー工業株式会社製NHTーゾルB2（合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径3.8μm、標準偏差2.2μm）を75g添加して、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩を含む500gの液を得た。液中の固形分濃度は7.5%、固形分中の膨潤性無機層状珪酸塩の配合率は10%であった。

【0063】

この液を、株式会社クラレ製二軸延伸EVOHフィルムであるエバルEF-XL#15（厚み15μm）の上に、28番のバーコーターを用いて均一にハンドコートして、熱風乾燥機にて100℃で3分間乾燥した。乾燥後のコート層（EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物）の厚みは1.5μmであった。

【0064】

以上のようにして得られたコートフィルムを用いて、酸素透過度の評価を行なった。試料フィルムの一部を切り取り、20℃-85%RHに調整したデシケーター中に1週間放置して湿度調整した後、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-2/20）にて、20℃-85%RHの酸素透過量を測定して酸素透過度を算出した。その結果、酸素透過度は、0.9ml/m²・day・atmであった。

【0065】

また、得られたコートフィルムのコート層表面に金属アルミを蒸着し、光学顕微鏡（オリンパス光学工業株式会社製BX60）によりフィルム表面の反射光像（拡大倍率：5倍）を得た。その像をイメージアナライザーに取り込み、自動2値化（Pタイル法、10%）の画像処理を行い、その処理画像内に観察される像の一つ一つを等価円に置き換え、その直径が25~100μmの範囲内であるものの個数を測定した。この測定を、場所を変えて20回行いその平均値を計算し、1mm²当りに換算した数値をうねり数とした。その結果、本コートフィルムのうねり数は0.6個/mm²であった。

【0066】

〔比較例1〕

EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしていない、株式会社クラレ製エバルEF-XL#15の酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した。結果は1.8ml/m²・day・atmであった。

【0067】

[実施例2]

三井武田ケミカル株式会社製接着剤である、タケラックA-385を9.6gとタケネートA-50を0.8g混合し、それを酢酸エチル70gで希釈して接着剤液を準備した。この接着剤液を、東レ株式会社製二軸延伸ポリエステルフィルムであるルミラーP60の12 μ mのフィルムに、8番のバーコーターを用いて均一にハンドコートして、熱風乾燥機にて60℃で3分間乾燥した。乾燥後の接着剤層の厚みは0.3 μ mであった。この接着剤層の上に、実施例1で使用したEVOHと膨潤性無機層状珪酸塩を含む500gの液を、実施例1と同様にしてコートし、酸素透過度測定を行なった。結果は2.1ml/m²・day・atmであった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.5個/mm²であった。

10

【0068】

[比較例2]

EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしていない、東レ株式会社製二軸延伸ポリエステルフィルムであるルミラーP60の12 μ mフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した。結果は92ml/m²・day・atmであった。

【0069】

[実施例3]

水溶性または水分散性ポリマー(A)として、株式会社クラレ製ポリビニルアルコール樹脂であるPVA-110H(ケン化度98モル%以上)を用いた以外は、実施例2と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、4.1ml/m²・day・atmであった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.6個/mm²であった。

20

【0070】

[実施例4]

膨潤性無機層状珪酸塩(B)として、トピー工業株式会社製NHT-ゾルB5(合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径5.2 μ m、標準偏差2.3 μ m)を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、3.1ml/m²・day・atmであった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.7個/mm²であった。

30

【0071】

[実施例5]

膨潤性無機層状珪酸塩(B)として、トピー工業株式会社製NHT-ゾルB7(合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径7.1 μ m、標準偏差2.4 μ m)を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、4.2ml/m²・day・atmであった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.8個/mm²であった。

40

【0072】

[実施例6]

膨潤性無機層状珪酸塩(B)として、トピー工業株式会社製NTS-ゾルC(合成ナトリウム四ケイ素雲母の水分散液、固形分濃度5%、平均粒径2.8 μ m、標準偏差2.1 μ m)を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、9.7ml/m²・day・atmであった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.5個/mm²であった。

【0073】

[比較例3]

50

膨潤性無機層状珪酸塩（B）の水分散液を添加しなかった以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $53\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0074】

[実施例7]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、トピー工業株式会社製NHTーゾルB10（合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径 $10.4\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $15\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は 0.9 個/mm^2 であった。

10

【0075】

[比較例4]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、トピー工業株式会社製NTSー5（合成ナトリウム四ケイ素雲母の水分散液、固形分濃度6%、平均粒径 $11.5\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $21\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0076】

[比較例5]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、トピー工業株式会社製NTSー10（合成ナトリウム四ケイ素雲母の水分散液、固形分濃度10%、平均粒径 $14.0\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $29\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

20

【0077】

[比較例6]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、トピー工業株式会社製NHTーゾル1（合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $33\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

30

【0078】

[比較例7]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、トピー工業株式会社製NHTーゾル2（合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $30\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0079】

[比較例8]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、トピー工業株式会社製NHTーゾルB1（合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5%、平均粒径 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAをコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $38\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

40

【0080】

[比較例9]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、クニミネ工業株式会社製クニピアF（天然モンモリロナイト、平均粒径 $1.9\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ ）を脱イオン水に固形分5%にな

50

るように添加して、家庭用ミキサーで30分間攪拌して得た水分散液を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $33\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0081】

[比較例10]

膨潤性無機層状珪酸塩(B)として、コープケミカル株式会社製シマソフME-100(膨潤性フッ素マイカ系鉱物、平均粒径 $5.9\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $1.6\text{ }\mu\text{m}$)を脱イオン水に固形分5%になるように添加して、家庭用ミキサーで30分間攪拌して得た水分散液を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $28\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0082】

[比較例11]

株式会社クラレ製EXCEVAL3110の量を37.39gに、イオン交換水の量を395.61gに、トピー工業株式会社製NHT-ゾルB2の量を2.25gに変更した以外は実施例1と同様にしてEVOHと膨潤性無機層状珪酸塩を含む500gの液を得た。液中の固形分中の膨潤性無機層状珪酸塩の配合率は0.3%であった。この液を用いて、実施例1と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $42\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0083】

[比較例12]

トピー工業株式会社製NHT-ゾルB2(固形分濃度5%)450g、イオン交換水2.625g、イソプロピルアルコール32.375gの混合液を調整し、これに株式会社クラレ製EXCEVAL3110を15g添加して90℃に加熱しながら1時間攪拌し、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩を含む500gの液を得た。液中の固形分中の膨潤性無機層状珪酸塩の配合率は60%であった。この液を用いて実施例1と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成したが、わずかな屈曲によりコート層表面にクラックが発生し、外観は不良であった。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $59\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0084】

[実施例8]

基材(D)として、株式会社クラレ製エバールVM-XL#15($15\text{ }\mu\text{m}$ の二軸延伸EVOHフィルムにアルミ蒸着を施した物)を用いた以外は、実施例1と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、このフィルムの酸素透過度の評価を行なった。実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.6個/ mm^2 であった。試料フィルムの一部を切り取り、40℃で24時間真空乾燥した後、酸素透過量測定装置(GTRテック株式会社製、GTR-30XFK)にて、100℃-0%RHの酸素透過量を測定して酸素透過度を算出した。その結果、このフィルムの酸素透過度は測定限界($0.1\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)以下であった。この時、同じ条件で実施例1のコートフィルムの酸素透過度を測定した結果は、 $160\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0085】

[比較例13]

EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしていない、株式会社クラレ製エバールVM-XL#15の酸素透過度を、実施例8と同様にして測定した。結果は $1.1\text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0086】

[実施例9]

基材（D）として、株式会社クラレ製エパールEF-XL#15（15 μ mの二軸延伸EVOHフィルム）に、PVD法にて酸化ケイ素を蒸着した物を用いた以外は、実施例1と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、実施例8と同様にして酸素透過度の評価を行なった。その結果、このフィルムの酸素透過度は測定限界（0.1ml/m²・day・atm）以下であった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.5個/mm²であった。

【0087】

〔実施例10〕

実施例1と同一組成のコート液を、実施例1と同様の方法で50kg準備した。モダンマシナリー株式会社製フィルム加工試験装置のグラビアコーター（ツーロール方式）に110線のグラビアロールをセットし、株式会社クラレ製エパールVM-XL#15の600mm幅のフィルムに、ライン速度は140m/分で本コート液をコートした。フィルムがグラビアロールから離れてから約30cm下流側に設置した、直径60mmの表面を平滑に加工したスミージングロールをフィルムのコート面に押し当て、コート面を均一にした後、乾燥炉に導入して乾燥・巻取りを行なった。この時、スミージングロールはフィルムの流れ方向と逆方向に30rpmで回転させた。従って、スミージングロール表面の線速度Vsは-5.65m/分であった。また、スミージングロール部のテンションは3.3Kg/cm、乾燥温度は140℃、乾燥炉長は約9mであった。

【0088】

得られたコートフィルムの、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物層の厚みは0.8 μ mであった。実施例8と同様にしてこのフィルムの酸素透過度の評価を行なったところ、測定限界（0.1ml/m²・day・atm）以下であった。また、実施例1と同様にしてうねり数を測定した結果は0.3個/mm²であった。

【0089】

〔比較例14〕

スミージングロールを使用しなかった以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、実施例1と同様にしてうねり数の測定を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は大きな物でも30個/mm²を越えており、非常に平滑性は不良であった。

【0090】

〔実施例11〕

スミージングロールとして32番のワイヤーを巻いたロールを使用した以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は0.7個/mm²であった。

【0091】

〔実施例12〕

スミージングロールとして直径10mmの平滑ロールを使用して、フィルムの流れ方向に逆方向に30rpmで回転させた（Vs=-0.94m/分）以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は0.5個/mm²であった。

【0092】

〔比較例15〕

スミージングロールとして直径2mmの平滑ロールを使用し、それを回転させなかった以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。スミージングロールがたわむため、フィルムに均一に密着させる事ができなかった。このコートフィルムのうねり数の評価結果は、スミージングロールの当たった部分は最低0.3個/mm²であったが、スミージングロールの当たらなかった部分は30個/mm²を越えており、不良であった。

【0093】

[実施例13]

スミージングロールの回転方向を、フィルムの流れ方向に対して順方向として、30rpmで回転させた以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は0.6個/mm²であった。

【0094】

[実施例14]

スミージングロールとして直径120mmの平滑ロールを使用して、フィルムの流れ方向に逆方向に30rpmで回転させた(Vs=-11.3m/分)以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は0.1個/mm²であった。

10

【0095】

[実施例15]

ライン速度を30m/分にした以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は0.2個/mm²であった。

【0096】

[比較例16]

スミージングロールをフィルムの流れ方向に順方向に90rpmで回転させた(Vs=17.0m/分)以外は実施例15と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は2.8個/mm²であった。

20

【0097】

[比較例17]

スミージングロールをフィルムの流れ方向に逆方向に180rpmで回転させた(Vs=-33.9m/分)以外は実施例15と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成したところ、スミージングロール上のコート液がはね散って装置のガイドロールなどに付着したため、安定したコーティングが不可能であった。

30

【0098】

[比較例18]

スミージングロールとして100番のワイヤーを巻いたロールを使用した以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成し、うねり数の評価を行なった。その結果、本コートフィルムのうねり数は4.0個/mm²であった。

【0099】

[比較例19]

スミージングロール部のテンションを20Kg/cmとした以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成したところ、スミージングロールによりコート液が多くかき取られすぎて、多量のコート液がスミージングロールからしたたり落ちる状態となり、安定したコーティングが不可能であった。

40

【0100】

[比較例20]

スミージングロール部のテンションを0.5Kg/cmとした以外は実施例10と同様にして、EVOHと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成したところ、フィルムのシワのため、スミージングロールにフィルムに均一に密着させる事ができなかった。このコートフィルムのうねり数の評価結果は、スミージングロールの当たった部分は最低0.4個/mm²であったが、スミージングロールの当たらなかった部分は3

50

0 個／mm² を越えており、不良であった。

【 0 1 0 1 】

以上の評価結果を、以下の表に簡単に示す。

【 0 1 0 2 】

【表 1】

	ポリマー (A)	膨潤性無機層状珪酸塩(B)				基材(D)			酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、 20°C-85%RH)	うねり数 個/ mm^2
		膨潤性無機層状珪 酸塩 (B) の種類	(B) の固形 分中の配合率 (wt%)	(B) の対数 平均粒径 (μm)	(B) の標準 偏差 (μm)	基材	厚み (μm)	蒸着		
実施例1	EVOH	NHT-ゾルB2	10	3.8	2.2	EVOH	15	なし	0.9	0.6
実施例2	EVOH	NHT-ゾルB2	10	3.8	2.2	PET	12	なし	2.1	0.5
実施例3	PVOH	NHT-ゾルB2	10	3.8	2.2	PET	12	なし	4.1	0.6
実施例4	PVOH	NHT-ゾルB5	10	5.2	2.3	PET	12	なし	3.1	0.7
実施例5	PVOH	NHT-ゾルB7	10	7.1	2.4	PET	12	なし	4.2	0.8
実施例6	PVOH	NTS-ゾルC	10	2.8	2.1	PET	12	なし	9.7	0.5
実施例7	PVOH	NHT-ゾルB10	10	10.4	2.4	PET	12	なし	15	0.9
比較例1	なし	なし	-	-	-	EVOH	15	なし	1.8	-
比較例2	なし	なし	-	-	-	PET	12	なし	92	-
比較例3	PVOH	なし	-	-	-	PET	12	なし	53	-
比較例4	PVOH	NTS-5	10	11.5	2.4	PET	12	なし	21	1.0
比較例5	PVOH	NTS-10	10	14.0	2.5	PET	12	なし	29	1.3
比較例6	PVOH	NHT-ゾル1	10	1.1	2.1	PET	12	なし	33	0.4
比較例7	PVOH	NHT-ゾル2	10	2.2	1.6	PET	12	なし	30	0.5
比較例8	PVOH	NHT-ゾルB1	10	1.1	1.6	PET	12	なし	38	0.3
比較例9	PVOH	クニピーフ	10	1.9	1.6	PET	12	なし	33	0.5
比較例10	PVOH	ME-100	10	5.9	1.6	PET	12	なし	28	0.8
比較例11	PVOH	NHT-ゾルB2	0.3	3.8	2.2	PET	12	なし	42	0.1
比較例12	PVOH	NHT-ゾルB2	60	3.8	2.2	PET	12	なし	59	>30

【表 2】

	ポリマー (A)	膨潤性無機層状珪酸塩(B)					基材(D)		酸素透過度 (ml/m ² ·day·atm、 100°C-0%RH)	うねり数 個/mm ²
		膨潤性無機層状珪 酸塩(B)の種類	(B)の固形 分中の配合率 (wt%)	(B)の対数 平均粒径(μm)	(B)の標準 偏差(μm)	基材	厚み (μm)	蒸着		
実施例1	EVOH	NHT-ゾルB2	10	3.8	2.2	EVOH	15	なし	160	0.6
実施例8	EVOH	NHT-ゾルB2	10	3.8	2.2	EVOH	15	Al	<0.1	0.6
実施例9	EVOH	NHT-ゾルB2	10	3.8	2.2	EVOH	15	SiOx	<0.1	0.5
比較例13	なし	なし	-	-	-	EVOH	15	Al	1.1	-

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

【表 3】

	ライン速度 Vf (m/min)	スムービング条件					うねり数 (個/mm ²)	その他問題点
		スムービング あり	Vs (m/min)	Vs/Vf	スムービング ロール直径 (mm)	スムービング ロール仕様	テンジョン (Kg/cm)	
実施例10	140	あり	-5.65	-0.040	60	平滑	3.3	問題なし
実施例11	140	あり	-5.65	-0.040	60	32番	3.3	問題なし
実施例12	140	あり	-0.94	-0.007	10	平滑	3.3	問題なし
実施例13	140	あり	5.65	0.040	60	平滑	3.3	問題なし
実施例14	140	あり	-11.3	-0.081	120	平滑	3.3	問題なし
実施例15	30	あり	-5.65	-0.188	60	平滑	3.3	問題なし
比較例14	140	なし	-	-	-	-	3.3	梨地状外観
比較例15	140	あり	0	0	2	平滑	3.3	スムービンググロールが均一に当たらず
比較例16	30	あり	17	0.567	100	平滑	3.3	問題なし
比較例17	30	あり	-33.9	-1.130	100	平滑	3.3	液はねのため安定運転不可
比較例18	140	あり	-5.65	-0.040	10	100番	3.3	問題なし
比較例19	140	あり	-5.65	-0.040	10	平滑	20	液だれのため安定運転不可
比較例20	140	あり	-5.65	-0.040	10	平滑	0.5	スムービンググロールが均一に当たらず

【0105】

実施例1～2の本発明のバリア性フィルムは、水溶性または水分散性ポリマー（A）と膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有する樹脂組成物（C）をコートしていない比較例1～2、あるいは膨潤性無機層状珪酸塩（B）を含有しない水溶性または水分散性ポリマー（

10

20

30

40

50

A)のみをコートした比較例3に比べて、大幅にバリア性が改善されている事が判る。

【0106】

また、膨潤性無機層状珪酸塩(B)が式(1)、(2)を満足しない比較例4～10の場合、膨潤性無機層状珪酸塩(B)を含有しない水溶性または水分散性ポリマー(A)のみをコートした比較例3に比べればバリア性は改善されているが、膨潤性無機層状珪酸塩(B)が式(1)、(2)を満足する実施例3～7の酸素透過度はハイバリアフィルムの目安である $20\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのに対し、比較例4～10では $20\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ を超えており、その改善程度は大幅に劣る。

【0107】

更に、膨潤性無機層状珪酸塩(B)の配合率が0.5%未満である比較例11では、膨潤性無機層状珪酸塩(B)を含有しない水溶性または水分散性ポリマー(A)のみをコートした比較例3に比べて、バリア性の改善はごく僅かである。一方、膨潤性無機層状珪酸塩(B)の配合率が55%を超える比較例13ではコート層にクラックが発生しやすく、膨潤性無機層状珪酸塩(B)を含有しない水溶性または水分散性ポリマー(A)のみをコートした比較例3に比べても、バリア性は逆に悪化している。

【0108】

一方、バリア性良好なEVOH二軸延伸フィルムにアルミ蒸着した比較例13は、高温でも比較的良好なバリア性を示すが、それに水溶性または水分散性ポリマー(A)と膨潤性無機層状珪酸塩(B)を含有する樹脂組成物(C)をコートした実施例8～9は、高温でも測定限界以下の非常に良好なバリア性を示し、本発明の好適な実施形態の一つであることが判る。

【0109】

製造技術については、実施例10～15においては表面の凹凸の少ない良好なフィルムが得られたのに対し、スミージングロールを使用しない比較例14では非常に凹凸が多く、スミージングロールが細すぎる比較例15やスミージングロール部のテンションが低すぎる比較例20ではスミージングロールが均一に当たらない問題を生じた。また、式(3)の V_f/V_s が大きすぎる比較例16やスミージングロールに巻かれたワイヤーが太すぎる比較例18の場合は、コーティング自体に問題はなかったが、表面の凹凸が残り平滑性は不十分であった。式(3)の V_f/V_s が小さすぎる比較例17やスミージングロール部のテンションが高すぎる比較例19では、液はねや液だれの問題により安定運転が不可能であった。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明の膨潤性層状無機珪酸塩を分散させた樹脂組成物層を含むガスバリア性フィルムは極めて良好なガスバリア性を有し、ガスバリア性包材などに利用する事ができる。また、本発明のガスバリア性フィルム製造方法により、該樹脂組成物層表面の凹凸が極めて少ないガスバリア性フィルムの製造が可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成22年9月30日(2010.9.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本発明において、樹脂組成物(C)中の水溶性または水分散性ポリマー(A)に対する膨潤性無機層状珪酸塩(B)の混合比率は特に限定されるものではないが、固形分換算で樹脂組成物(C)に対して膨潤性無機層状珪酸塩(B)の添加量は0.5～55重量%が好ましい。添加量が0.5重量%未満では十分なバリア性が得られず、55重量%を越える場合は樹脂組成物(C)の柔軟性が低下してクラックなどの欠点を生じやすくなる。膨

潤性無機層状珪酸塩（B）のより好適な添加量は1～40重量%、更に好適には3～30重量%、最も好適には5～20重量%である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

また、本発明に用いられるPVAのビニルエステル成分のケン化度は、特に限定はされないが、好ましくは60モル%以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上であり、最適には90モル%以上である。ケン化度が60モル%未満では、バリア性が不充分となるおそれがある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

本発明における金属および／または金属酸化物からなる蒸着層（E）は、金属としては特に限定されないが、空气中で安定なものが好ましく、薄膜形成後膜面が酸化安定化されるアルミなどが好ましく用いられる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛などが好ましく、またその酸化状態は種々であってよい。蒸着層（E）の厚みは、1～2000nmが好ましい。より好適には10～1500nm、更に好適には50～1000nmである。蒸着層（E）の厚みが薄すぎると十分なバリア性を得られないおそれがあり、厚すぎると変形などに対してクラックなどの欠陥を生じやすくなる。蒸着層（E）の形成方法としては、特に限定されず、一般的な真空蒸着法のほかにCVD法やスパッタリング法などが用いられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

[比較例10]

膨潤性無機層状珪酸塩（B）として、コープケミカル株式会社製ソマシフME-100（膨潤性フッ素マイカ系鉱物、平均粒径5.9μm、標準偏差1.6μm）を脱イオン水に固形分5%になるように添加して、家庭用ミキサーで30分間攪拌して得た水分散液を用いた以外は、実施例3と同様にして、PVAと膨潤性無機層状珪酸塩の組成物をコートしたフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過度を、実施例1と同様にして測定した結果、 $28\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B27/18, B32B27/30, C08J7/04, C08K3/34, C08L29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-268183 A (Kuraray Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims; examples (Family: none)	1-6, 8, 16 7-16
Y	JP 7-251475 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 October, 1995 (03.10.95), Claims; examples & JP 7-251475 A & US 5766751 A & EP 691202 A1 & WO 1995/019887 A1 & DE 69534495 D & AU 1466595 A & CA 2158945 A & CN 1122117 A	7-16
Y	JP 10-323928 A (Toray Industries, Inc.), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims; Par. No. [0034] (Family: none)	9-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 June, 2009 (24.06.09)Date of mailing of the international search report
07 July, 2009 (07.07.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056685

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-333364 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. Nos. [0103] to [0105] (Family: none)	11-15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 6 6 8 5										
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i												
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B27/18, B32B27/30, C08J7/04, C08K3/34, C08L29/04												
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 9 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 9 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 9 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年	
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年											
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年											
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年											
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年											
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）												
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2003-268183 A（株式会社クラレ） 2003.09.25, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）</td> <td>1-6, 8, 16 7-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 7-251475 A（住友化学工業株式会社） 1995.10.03, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 7-251475 A & US 5766751 A & EP 691202 A1 & WO 1995/019887 A1 & DE 69534495 D & AU 1466595 A & CA 2158945 A & CN 1122117 A</td> <td>7-16</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y	JP 2003-268183 A（株式会社クラレ） 2003.09.25, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	1-6, 8, 16 7-16	Y	JP 7-251475 A（住友化学工業株式会社） 1995.10.03, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 7-251475 A & US 5766751 A & EP 691202 A1 & WO 1995/019887 A1 & DE 69534495 D & AU 1466595 A & CA 2158945 A & CN 1122117 A	7-16
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X Y	JP 2003-268183 A（株式会社クラレ） 2003.09.25, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	1-6, 8, 16 7-16										
Y	JP 7-251475 A（住友化学工業株式会社） 1995.10.03, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 7-251475 A & US 5766751 A & EP 691202 A1 & WO 1995/019887 A1 & DE 69534495 D & AU 1466595 A & CA 2158945 A & CN 1122117 A	7-16										
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。												
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献												
国際調査を完了した日 2 4 . 0 6 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 0 7 . 0 7 . 2 0 0 9										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 山本 昌広 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4										

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 6 6 8 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-323928 A (東レ株式会社) 1998. 12. 08, 特許請求の範囲, [0034] (ファミリーなし)	9-16
Y	JP 11-333364 A (住友化学工業株式会社) 1999. 12. 07, 特許請求の範囲, [0103]-[0105] (ファミリーなし)	11-15

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 0 8 K 3/34 (2006.01)	C 0 8 K	3/34	
C 0 8 L 29/04 (2006.01)	C 0 8 L	29/04	A
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D	65/40	D

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 伊藤 孝文
愛知県豊橋市明海町1番地 トピー工業株式会社内

Fターム(参考) 3E086 BA04 BA15 BA35 BB01
4D075 AC54 AC94 CA42 CA48 DB40 DC36 EA06 EA10 EB19 EC01
4F006 AA19 AA35 AA38 AB20 AB76 BA05 CA07
4F100 AA03B AA17C AB01C AK01B AK21A AK21B AK41A AK46A AK69A AK69B
AT00A BA02 BA03 BA07 BA10A BA10C DE02B EH46 EH66C EJ86
GB15 JB09B JD02 JD03 YY00B
4J002 BE021 BE031 DJ006 GH00 HA05

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。