(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/192500 A1

(51) 国際特許分類:
B65D 65/40 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062058

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-112135 2013 年 5 月 28 日(28.05.2013) JP

(71) 出願人: 凸版印刷株式会社(**TOPPAN PRINTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大森　望(**OMORI Noboru**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 河口　克己(**KAWAGUCHI Katsumi**); 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鈴木　史朗，外(**SUZUKI Shirou** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/192500 A1

(54) **Title**: GAS-BARRIER PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称 : ガスバリア性包装材料

(57) **Abstract**: This gas-barrier packaging material is provided with: a support body; an adhesive layer layered on the support body; a first barrier layer layered on the adhesive layer; a second barrier layer layered on the first barrier layer; and a protective layer layered on the second barrier layer and formed from a coating liquid containing a polyvalent metal compound, a polyester resin, and a dispersant which is a sodium salt of a polycarboxylic acid resin. Therein: given that the protective layer is contained in the amount of 100 wt%, the polyvalent metal compound is contained in the amount of 40-90 wt%; and when measuring the infrared absorption spectrum of the second barrier layer after separating the second barrier layer using a transmission method, the ratio (α/β) of the maximum peak height (α) in the range of 1490-1659cm^{-1} to the maximum peak height (β) in the range of 1660-1750cm^{-1} is less than 1.

(57) 要約:　ガスバリア性包装材料であって、支持体と、前記支持体上に積層された接着層と、前記接着層上に積層された第１のバリア層と、前記第１のバリア層上に積層された第２のバリア層と、多価金属化合物、ポリエステル系樹脂、及びポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩である分散剤を含有する塗液から形成され、前記第２のバリア層上に積層された保護層と、を備え、前記保護層の１００重量%に対し、前記多価金属化合物を４０～９０重量%含有し、前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１未満である。

明　細　書

発明の名称 ： ガスバリア性包装材料

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性包装材料に関する。

本願は、２０１３年５月２８日に、日本に出願された特願２０１３－１１２１３５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 食品、医薬品等の包装に用いられる包装材料に対しては、内容物の変質を防止することが求められている。例えば、食品用包装材料に対しては、タンパク質および油脂等の酸化および変質を抑制し、更に風味および鮮度を保持できることが求められ、また、無菌状態での取扱が必要とされる医薬品用包装材料に対しては、内容物の有効成分の変質を抑制し、その効能を保持できることが求められている。このような内容物の変質は、主として、包装材料を透過する酸素および水蒸気あるいは内容物と反応するような他のガスにより引き起こされている。そのため、食品および医薬品等の包装に用いられる包装材料に対しては、酸素および水蒸気などのガスを透過させない性質（ガスバリア性）を備えていることが求められている。

[0003] このような要求に対し、従来、比較的ガスバリア性が高いとされる重合体（ガスバリア性重合体）で構成されるガスバリア性フィルムおよびこれを基材フィルムとして用いた積層体が用いられている。

従来、ガスバリア性重合体としてポリ（メタ）アクリル酸およびポリビニルアルコールに代表される、分子内に親水性の高い高水素結合性基を含有する重合体が用いられてきた。しかしながら、これら重合体からなる包装材料は、乾燥条件下においては、非常に優れた酸素等のガスバリア性を有する一方で、高湿度条件下においては、その親水性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下するという問題や、前記フィルムは湿度および熱水に対する耐性が劣るという問題があった。

[0004] これらの問題を解決するために、基材上にポリカルボン酸系重合体層と多価金属化合物含有層とを隣接させて積層し、層間反応により、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩が形成されることが知られており（例えば、特許文献１～２）、このようにして得られるガスバリア性包装材料は、高湿度下でも高い酸素ガスバリア性を有することが開示されている。

また、湿度に依存せず、レトルト処理等を必要としないガスバリア性包装材料が知られている（例えば、特許文献３～５）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第４３７３７９７号公報

特許文献2：日本国特許第５０１２８９５号公報

特許文献3：日本国特許第４２００９７２号公報

特許文献4：日本国特許第４２０５８０６号公報

特許文献5：日本国特開２０１３－０１８１８８号公報

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、上記特許文献１～２に記載されているガスバリア性包装材料では、レトルト処理等による層間反応が必要であり、水蒸気バリア性に劣るといった問題点があった。

また、上記特許文献３～５に記載されているガスバリア性包装材料では、無機化合物の蒸着膜を含み、酸素バリア性および水蒸気バリア性を有するが、上記蒸着膜が割れ易いことに起因し、屈曲および延伸等の虐待（包装材料の酷使）やレトルト処理等の高温高圧処理が行われた場合、両バリア性が低下し易いといった問題点があった。

また、上記文献１～２に記載されているガスバリア性包装材料を製造する際に用いる塗液の前駆液（通常は硬化剤を添加せずに保管し、使用直前に硬化剤を添加して塗液とする）は安定性が不十分であるため凝集が生じ易く、

保存性の観点より、未だ改良の余地があった。

[0007] 本発明は上記事情を鑑みてされたものであり、レトルト処理等の工程を経ずとも、優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を有するガスバリア性包装材料を提供することを目的とする。また、耐虐待性（耐劣化特性）に優れ、レトルト処理等の高温高圧処理に耐え、かつ、レトルト処理等の高温高圧処理の後は、極めて酸素ガスバリア性に優れる、さらには保存性に優れた前駆液からなる塗液を使用することにより、生産性にも優れたガスバリア性包装材料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

[0008] 本発明の第１態様に係るガスバリア性包装材料は、支持体と、前記支持体上に積層された接着層と、前記接着層上に積層された第１のバリア層と、前記第１のバリア層上に積層された第２のバリア層と、多価金属化合物、ポリエステル系樹脂、及びポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩である分散剤を含有する塗液から形成され、前記第２のバリア層上に積層された保護層と、を備え、前記保護層の１００重量％に対し、前記多価金属化合物を４０～９０重量％含有し、前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１未満である。

本発明の第１態様においては、前記保護層を形成する前記塗液は、前記多価金属化合物の１００重量％に対して、前記分散剤を２～２０重量％含有されていてもよい。

また、本発明の第２態様におけるガスバリア性包装材料は、前記ガスバリア性包装材料にレトルト処理、ボイル処理、および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施すことにより得られるガスバリア性包装材料であって、前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範

囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１以上である。

発明の効果

[0009] 本発明の第１態様によれば、レトルト処理等の工程を経ずとも、優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を有するガスバリア性包装材料を提供することができる。また、耐虐待性（耐劣化特性）に優れ、レトルト処理等の高温高圧処理に耐え、かつ、レトルト処理等の高温高圧処理の後に極めて酸素ガスバリア性に優れたガスバリア性包装材料を提供することができる。さらには保存性に優れた塗液を使用することにより、生産性にも優れたガスバリア性包装材料を提供することができる。

本発明の第１態様によれば、酸素等の影響により劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、および電子部品等の精密金属部品などの包装に用いられる包装材料を提供することができる。さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装に用いられる包装材料として好適に使用することができるガスバリア性包装材料を提供することができる。

さらに、本発明の第１態様による塗液を使用すれば、前駆液の保管に際し、冷蔵庫のような低温保管設備および塗液作成後速やかに使用するための設備を必要とせずにガスバリア性包装材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のガスバリア性包装材料の好ましい実施形態について説明するが、これらの実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために一例として説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0011] ≪第１実施形態≫

本発明の第１実施形態のガスバリア性包装材料は、支持体と、前記支持体上に積層された接着層と、前記接着層上に積層された第１のバリア層と、前記第１のバリア層上に積層された第２のバリア層と、多価金属化合物、ポリエステル系樹脂、及びポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩である分散剤を

含有する塗液から形成され、前記第２のバリア層上に積層された保護層と、を備え、前記保護層の１００重量％に対し、前記多価金属化合物を４０～９０重量％含有し、前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１未満である。

[0012] ［支持体］

支持体の形状としては特に限定されず、例えば、フィルム、シート、ボトル、カップ、トレー、タンク、およびチューブ等の形状が挙げられる。本実施形態においては、バリア層等を積層させる観点より、フィルムおよびシートが好ましい。

支持体の厚さは、支持体の用途などにより異なるが、例えば５μｍ～５ｃｍの厚さが挙げられる。フィルムおよびシートの用途では、支持体の厚さは、５～８００μｍが好ましく、１０～５００μｍがさらに好ましい。

支持体の厚さが上記範囲内であると、各用途での作業性および生産性に優れている。

また、このような支持体の材質としては、例えば、プラスチックス類、紙類、およびゴム類が挙げられる。これらの材質の中でも、支持体とバリア層等の観点からプラスチックス類が好ましい。

[0013] プラスチックス類の材質としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ４－メチルペンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体やそれらの共重合体、およびそれらの酸変性物;ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物、およびポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体；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、ポリエチレンナフタレート、ポリε－カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、およびポリヒドロキシバリレート等のポリエステル系重合体およびそれらの共重合体；ナイロン６、ナイロン６６、ナイロ

ン１２、ナイロン６，６６共重合体、ナイロン６，１２共重合体、およびメタキシレンアジパミド・ナイロン６共重合体等のポリアミド系重合体およびそれらの共重合体；ポリエチレングリコール、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、およびポリフェニレンオキサイド等のポリエーテル系重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、およびポリフッ化ビニリデン等の塩素系およびフッ素系重合体、およびそれらの共重合体；ポリメチルアクリレート、ボリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、およびポリアクリロニトリル等のアクリル系重合体およびそれらの共重合体；ポリイミド系重合体およびその共重合体；アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、および塗料用に用いるエポキシ樹脂等の樹脂；セルロース、澱粉、プルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、およびゼラチン等の天然高分子化合物およびそれらの混合物が挙げられる。

[0014] また、このような支持体としては、支持体と接着層との接着性の観点から、基材の表面にコロナ処理、火炎処理、およびプラズマ処理等の表面活性化処理が施された基材を用いてもよい。

[0015] ［接着層］

接着層は、イソシアネート基、アミノ基、又はメルカプト基のいずれか１種を有するケイ素化合物（１）又はケイ素化合物（１）の加水分解物と、ヒドロキシル価が５～２００（ＫＯＨｍｇ／ｇ）のアクリルポリオールと、イソシアネート化合物との複合物を含む塗液から形成される。前記接着層は前記塗液を塗工し、乾燥させて形成することが好ましい。

第１の接着層の厚さは、均一に塗膜が形成することができれば特に限定しないが、一般的に０．０１～２μｍの範囲であることが好ましく、０．０５～０．５μｍの範囲であることがより好ましい。

[0016] 厚さが０．０１μｍ以上の場合、均一な塗膜が得られやすく、密着性の観点で優れている。また厚さが２μｍ以下の場合は塗膜にフレキシビリティを

保持させることができ、外的要因により塗膜に亀裂を生じる恐れがない。

[0017] ＜ケイ素化合物（１）＞

前記ケイ素化合物（１）の例としては、ビニルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ－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、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、およびγ－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あるいはその加水分解物の１種または２種以上を用いることができる。

[0018] さらにこれらのシランカップリング剤のうち、ポリオールの水酸基またはイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応する官能基を持つ化合物が特に好ましい。例えばγ－イソシアネートプロピルトリエトキシシランおよびγ－イソシアネートプロピルトリメトキシシランのようなイソシアネート基を含む化合物、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシランのようなメルカプト基を含む化合物、ならびにγ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、およびγ－フェニルアミノプロピルトリメトキシシランのようなアミノ基を含む化合物がある。

[0019] さらにγ－グリシドオキシプロピルトリメトキシシランおよびβ－（３、４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のようにエポキシ基を含む化合物や、ビニルトリメトキシシランおよびビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン等のようなシランカップリング剤にアルコール等を付加し水酸基等を付加した化合物でも良く、これら１種または２種以上を用いることができる。

[0020] これらのシランカップリング剤については、ポリオールとイソシアネート化合物からなる複合物中において、シランカップリング剤の一端に存在する有機官能基が、ポリオールとイソシアネート化合物からなる複合物と相互作用を示す。また、ポリオールの水酸基またはイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応する官能基を含むシランカップリング剤を用いることで、

ポリオールの水酸基またはイソシアネート化合物のイソシアネート基とシランカップリング剤の官能基との間に共有結合が形成されることによりさらに強固なプライマー層が形成される。さらに、シランカップリング剤の他端のアルコキシ基またはアルコキシ基の加水分解によって生成したシラノール基が、無機酸化物中の金属および無機酸化物の表面の極性の高い水酸基等と強い相互作用を示すことによって、シランカップリング剤と無機酸化物との高い密着性が発現され、目的の物性を得ることができる。よって上記プライマー層としてシランカップリング剤を金属アルコキシドとともに加水分解反応させた化合物を用いてもよい。また上記シランカップリング剤のアルコキシ基がクロロ基またはアセトキシ基等になっていてもよく、これらのシランカップリング剤のアルコキシ基、クロロ基、およびアセトキシ基等が加水分解し、シラノール基を形成する化合物であればこの複合物に用いることができる。

[0021] ＜ポリオール＞

ポリオールとは高分子末端に、２つ以上のヒドロキシル基をもつ化合物で、後に加えるイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応させる化合物である。このポリオールとして、アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られるポリオール、またはアクリル酸誘導体モノマーおよびその他のモノマーとを共重合させて得られるポリオールであるアクリルポリオールが好ましい。

[0022] ポリオールの中でもエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、およびヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸誘導体モノマーを重合させたアクリルポリオール、および前記アクリル酸誘導体とスチレン等のその他のモノマーを加え共重合させたアクリルポリオールが好ましく用いられる。

[0023] また、ポリオールとイソシアネート化合物との反応性およびポリオールとシランカップリング剤との相溶性を考慮すると、前記アクリルポリオールのヒドロキシル価が５～２００（ＫＯＨｍｇ／ｇ）の間であることが好ましい

。アクリルポリオールとシランカップリング剤との配合比（アクリルポリオール／シランカップリング剤）は、重量比で１／１～１０００／１の範囲であることが好ましく、２／１～１００／１の範囲にあることがより好ましい。溶解および希釈溶媒としては、溶解および希釈可能な溶媒であれば特に限定されず、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、およびイソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類等が単独および任意に配合された溶媒を用いることができる。しかし、シランカップリング剤を加水分解するために塩酸等の水溶液を用いる場合には、共溶媒としてイソプロピルアルコール等のアルコール類と極性溶媒である酢酸エチルとを任意に混合した溶媒を用いることが好ましい。

[0024] ＜イソシアネート化合物＞

イソシアネート化合物は、イソシアネート基と、アクリルポリオールなどのポリオールとが反応してできるウレタン結合によって、プラスチック基材と無機酸化物との密着性を高めるために添加される化合物であり、主に架橋剤または硬化剤として作用する。前記機能を発揮するイソシアネート化合物の具体例としては、芳香族系のトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）およびジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、脂肪族系のキシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）およびヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）などのモノマー類、ならびにこれらの重合体、もしくは誘導体の１種、またはこれらの２種以上を用いることができる。

[0025] ここで、アクリルポリオールとイソシアネート化合物との配合比は特に制限されないが、イソシアネート化合物が少なすぎると硬化不良になる場合があり、また、イソシアネート化合物が多すぎるとブロッキング等が発生し加工上問題がある。そこでアクリルポリオールとイソシアネート化合物との配合比としては、イソシアネート化合物由来のＮＣＯ基（イソシアネート基）がアクリルポリオール由来のＯＨ基（ヒドロキシル基）の５０倍以下である

ことが好ましく、特に好ましいのはＮＣＯ基（イソシアネート基）とＯＨ基（ヒドロキシル基）とが当量で配合される場合である。混合方法は、周知の方法が使用可能で特に限定しない。

[0026] ＜接着層の塗液Ａ＞

接着層は、塗液Ａから形成される。塗液Ａは、イソシアネート基、アミノ基、又はメルカプト基のいずれか１種を有するケイ素化合物（１）又はケイ素化合物（１）の加水分解物と、ヒドロキシル価が５～２００（ＫＯＨｍｇ／ｇ）のアクリルポリオールと、イソシアネート化合物との複合物を含む。塗液Ａに用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｎ－ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、および酢酸ブチル等の有機溶媒を挙げることができる。また、このような塗液の固形分濃度としては、塗工適性の観点から、０．５～５０質量％の範囲であることが好ましい。

[0027] ［第１のバリア層］

第１のバリア層は、厚さ５～３００ｎｍの無機酸化物からなる無機酸化物薄膜層であって、前記無機酸化物が酸化アルミニウム、酸化ケイ素、または酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素の混合物である。第１のバリア層を形成する方法としては種々あり、通常の真空蒸着法により形成することができるが、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法、イオンプレーティング法、および化学気相成長法などを用いることもできる。

[0028] 真空蒸着法による真空蒸着装置の加熱手段としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式、および誘導加熱方式が好ましく、蒸着薄膜の密着性及び蒸着薄膜の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法およびイオンビームアシスト法を用いることも可能である。また、蒸着薄膜の透明性を上げるため

に、蒸着の際に、酸素ガスなどを吹き込む反応蒸着を行ってもよい。酸化アルミニウムは、アルミニウム（ＡＩ）と酸素（Ｏ）との存在比が、ＡＩ：Ｏ＝１：１．５～１：２．０であることが好ましい。

[0029] 例えば酸化アルミニウム蒸着層は、アルミニウムを蒸発材料にして、アルミニウムと、酸素、炭酸ガス、および不活性ガスなどとの混合ガスの存在下で薄膜形成を行う反応性蒸着、反応性スパッタリング、および反応性イオンプレーティングのうち少なくとも一つの方法により形成することができる。この時アルミニウムと酸素とを反応させれば、化学量論的にはAI_2O_3となることから、ＡＩ：Ｏ＝１：１．５であると考えられる。しかし蒸着方法によって、一部アルミニウムのまま存在する化学種、または過酸化アルミニウムで存在する化学種もあり、Ｘ線光電子分光分析装置（ＥＳＣＡ）等を用いて蒸着層の元素の存在比を測定すると、一概にＡＩ：Ｏ＝１：１．５とならない場合もある。一般にＡＩ：Ｏ＝１：１．５より酸素の割合が少なくアルミニウムの割合が多い蒸着層は、級密な膜を形成するために良好なガスバリア性が得られるが、蒸着膜（蒸着層）が黒く着色し、光線透過量が低くなる傾向がある。逆にＡＩ：Ｏ＝１：１．５より酸素の割合が多くアルミニウムの割合が低い蒸着層は、疎な膜を形成し、ガスバリア性は悪いが光線透過量は高く透明な蒸着層が得られる。

[0030] ［第２のバリア層］

第２のバリア層には、ポリカルボン酸系重合体が含まれていることが好ましい。ポリカルボン酸系重合体とは、分子内に２個以上のカルボキシル基を有する重合体である。このようなポリカルボン酸系重合体としては、たとえば、エチレン性不飽和カルボン酸の（共）重合体；エチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体；アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、およびペクチン等の分子内にカルボキシル基を有する酸性多糖類が挙げられる。これらのポリカルボン酸系重合体は１種の化合物を単独で用いても、２種以上の化合物を混合して用いてもよい。

第２のバリア層の厚さは、均一に塗膜が形成することができれば特に限定

しないが、一般的に０．０１～２．０μｍの範囲であることが好ましく０．０５～１．０μｍの範囲であることがより好ましい。

[0031] また、このようなエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびクロトン酸等が挙げられる。さらに、これらのエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、エチレン、プロピレン、および酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、ならびにアルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリルアミド、およびアクリロニトリルが挙げられる。

[0032] このようなポリカルボン酸系重合体の中でも、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性の観点から、ポリカルボン酸系重合体が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、およびクロトン酸の中から選ばれる少なくとも１種の重合性単量体から誘導される構成単位を含む重合体、または前記重合体の混合物であることが好ましい。また、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、およびイタコン酸の中から選ばれる少なくとも１種の重合性単量体から誘導される構成単位を含む重合体、または前記重合体の混合物であることが特に好ましい。

前記重合体は単独重合体を用いても、共重合体を用いてもよい。前記重合体において、前記アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、およびイタコン酸の中から選ばれる少なくとも１種の重合性単量体から誘導される構成単位が８０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、９０ｍｏｌ％以上であることがより好ましい（ただし全構成単位を１００ｍｏｌ％とする）。

上記構成単位以外の構成単位が含まれる場合には、その他の構成単位としては、例えば前述のエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能なエチレン性不飽和単量体などが挙げられる。

[0033] 本実施形態に用いるポリカルボン酸系重合体は、数平均分子量が２，０００～１０，０００，０００の範囲であることが好ましい。数平均分子量が２

，０００以上の場合は、得られるガスバリア性包装材料は耐水性にすぐれ、水分によってガスバリア性および透明性が悪化せず、白化の発生が起こらない。また、数平均分子量が１０，０００，０００以下の場合、塗工によって接着層を形成する際に、粘度が高くなり塗工性が損なわれにくい。さらに、得られるガスバリア性積層体の耐水性の観点から、このようなポリカルボン酸系重合体の数平均分子量は５，０００～１，０００，０００の範囲であることが好ましい。なお、上記数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めた、ポリスチレン換算の数平均分子量である。

本実施形態に用いるポリカルボン酸系重合体としては、１種単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0034] また、本実施形態に用いるポリカルボン酸系重合体は、ポリカルボン酸系重合体の有するカルボキシル基の一部が、予め塩基性化合物で中和されていてもよい。塩基性化合物としては、多価金属化合物、一価金属化合物、およびアンモニアからなる群から選択される少なくとも１種の塩基性化合物が好ましい。

ポリカルボン酸系重合体の有するカルボキシル基の一部を予め中和することにより、第２のバリア層の耐水性を向上させることができる。これにより水系塗液からなる後述する保護層を積層させた際に第２のバリア層の膨張を防ぐことができる。カルボキシル基の中和度としては、第２のバリア層の前駆塗液の安定性の観点から、３０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、２５ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。

[0035] 前記第２のバリア層は、下記一般式（１）で表されるシランカップリング剤、その加水分解物、およびこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも１種のケイ素化合物（４）を含んでいる。

[0036] [化1]

$$Si(OR)_3Z \quad \cdots (1)$$

［式（１）中、Ｒは炭素数１～６のアルキル基であり、Ｚはグリシジルオキ

シ基またはアミノ基を含有する有機基であり、Ｒはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。]

[0037] なお、本実施形態において、「一般式（１）で表されるシランカップリング剤、その加水分解物、およびこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも１種のケイ素化合物（４）」を単に「ケイ素化合物（４）」とも記す。また、一般式（１）で表されるシランカップリング剤の加水分解物が縮合した化合物を、加水分解縮合物とも記す。

[0038] ケイ素化合物（４）は、一般式（１）で表されるシランカップリング剤自体であってもよく、前記化合物が、加水分解した加水分解物でもよく、これらの縮合物であってもよい。

ケイ素化合物（４）としては、例えばゾルゲル法を用いて、一般式（１）で表されるシランカップリング剤の加水分解および縮合反応を行った化合物を用いることができる。

なお、通常一般式（１）で表されるシランカップリング剤は、加水分解が容易におこり、また、酸またはアルカリ存在下では容易に縮合反応がおこるため、一般式（１）で表されるシランカップリング剤のみ、その加水分解物のみ、またはこれらの縮合物のみで存在することは稀である。すなわちケイ素化合物（４）は、通常一般式（１）で表されるシランカップリング剤、その加水分解物、およびこれらの縮合物が混在している。また、加水分解物には、部分加水分解物および完全加水分解物が含まれる。

[0039] ケイ素化合物（４）としては、少なくとも加水分解縮合物を含むことが好ましい。加水分解縮合物を製造する際の方法としては、一般式（１）で表されるシランカップリング剤を、上述のポリカルボン酸系重合体および水を含む液に直接混合してもよく、シランカップリング剤に水を加えることによって、加水分解および前記加水分解に続く縮合反応を行い、ポリカルボン酸系重合体と混合する前に、加水分解縮合物を得てもよい。

[0040] 一般式（１）で表されるシランカップリング剤の具体例としては、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエ

トキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、およびγ－アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられ、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびγ－アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。シランカップリング剤としては、一種で用いても、二種以上で用いてもよい。

本実施形態の第２のバリア層は前記ケイ素化合物（４）を含む。本実施形態の第２のバリア層においては、ケイ素化合物（４）の使用量が少量でも優れた効果を発揮するため、コストの観点から前記ケイ素化合物（４）を少量含むことが好ましい。

前記ケイ素化合物（４）として、加水分解縮合物を含む場合には、一般式（１）で表されるシランカップリング剤の有するアルコキシ基（ＯＲ）の少なくとも一部が、水酸基に置換され加水分解物となる。さらに前記加水分解物が縮合することによって、ケイ素原子（Ｓｉ）が酸素を介して結合した化合物が形成される。この縮合が繰り返されることにより、加水分解縮合物が得られる。

[0041] 第２のバリア層に含まれる前記ケイ素化合物（４）の量は、ポリカルボン酸系重合体の重量とケイ素化合物（４）の重量との比（ポリカルボン酸系重合体：ケイ素化合物（４））が９９．５：０．５～８０．０：２０．０であることが好ましい。ただし、一般式（１）で表されるシランカップリング剤以外のケイ素化合物（４）の重量は、一般式（１）で表されるシランカップリング剤換算の重量である。つまり、ケイ素化合物（４）は、一般式（１）で表されるシランカップリング剤、その加水分解物、およびこれらの縮合物が混在するが、本実施形態においてケイ素化合物（４）の重量は、一般式（１）で表されるシランカップリング剤に換算した値、すなわち一般式（１）で表されるシランカップリング剤の仕込み量である。

[0042] なお、一般式（１）で表されるシランカップリング剤として、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、およびγ－グリシドキシプロピルトリエトキシシランのうち少なくとも一つを用いる場合には、ポリカルボン酸系重合体の重量とケイ素化合物（４）の重量との比が、９９．５：０．５～９

０：１０であることが好ましく、９９：１～９５：５であることが特に好ましい。また、一般式（１）で表されるシランカップリング剤として、γ－アミノプロピルトリメトキシシランおよびγ－アミノプロピルトリエトキシシランのうち少なくとも一つを用いる場合には、ポリカルボン酸系重合体の重量とケイ素化合物（４）の重量との比が、９９：１～８０：２０であることが好ましく、９５：５～８０：２０であることが特に好ましい。

[0043] 上記範囲では、本実施形態における第２のバリア層はバリア性にすぐれ、第２のバリア層上に、水系塗液からなる保護層を積層させた際における第２のバリア層の膨張を効率よく防ぐことができる。

また、本実施形態の第２のバリア層は、上記範囲でケイ素化合物（４）を含有させることができるため、相分離のない均一な層とすることができると考えられる。さらに、ケイ素化合物（４）を含有させることができるため、本実施形態の第２のバリア層は、酸に対する耐性を有すると考えられる。

[0044] ＜亜鉛化合物＞

本実施形態において、第２のバリア層は亜鉛化合物を含有することができる。

ポリカルボン酸系重合体の有するカルボキシル基の一部を予め亜鉛で中和する（カルボキシル基の一部と亜鉛化合物（亜鉛イオン等）とを反応させる）ことにより、第２のバリア層の耐水性を向上させることができる。これにより、後述する水系塗液からなる保護層を第２のバリア層上に積層させた際における第２のバリア層の膨張を防ぐことができる。亜鉛によるカルボキシル基の中和度としては、第２のバリア層の塗液Ｅの安定性の観点から、３０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、２５ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。

[0045] 亜鉛化合物としては、例えば亜鉛の単体、酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩（例えば、酢酸塩）、無機酸塩、アンモニウム錯体、または２～４級アミン錯体、あるいはそれらの炭酸塩または有機酸塩が挙げられる。

これらの亜鉛化合物の中でも、工業的生産性の観点から、酸化亜鉛および

酢酸亜鉛がより好ましく、酸化亜鉛を用いることが特に好ましい。

[0046] ＜添加剤＞

第２のバリア層には、各種の添加剤が含まれていてもよい。

添加剤としては可塑剤、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、膜形成剤、粘着剤、および酸素吸収剤等が挙げられる。

例えば可塑剤としては、公知の可塑剤から適宜選択して使用することが可能である。前記可塑剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、１，３－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、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、ポリエチレンオキサイド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、エリトリトール、グリセリン、乳酸、脂肪酸、澱粉、およびフタル酸エステルなどを例示することができる。これらは必要に応じて、単体で用いても、混合物で用いてもよい。

[0047] またこれらの中でも、ポリエチレングリコール、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、グリセリン、および澱粉が、第２のバリア層の延伸性とガスバリア性の観点から好ましい。

このような可塑剤が含まれる場合には、第２のバリア層の延伸性が向上するため、第２のバリア層の耐虐待性（耐劣化特性）をさらに向上させることができる。

第２のバリア層に添加剤が含まれている場合には、ポリカルボン酸系重合体の重量と添加剤の重量との比（ポリカルボン酸系重合体：添加剤）は通常は７０：３０～９９．９：０．１の範囲であり、８０：２０～９８：２であることが好ましい。

[0048] ＜第２のバリア層の塗液Ｅ＞

第２のバリア層は、塗液Ｅから形成される。塗液Ｅは、上述のポリカルボ

ン酸系重合体と、一般式（１）で表されるシランカップリング剤、その加水分解物、およびこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも１種のケイ素化合物（４）とから形成されるコーティング液であり、必要に応じて上述した添加剤を含んでいてもよい。

塗液Ｅに用いる溶媒としては、特に限定が無く、水および水と有機溶媒との混合溶媒等を用いることができ、ポリカルボン酸系重合体の溶解性の点で水が最も好ましい。アルコール等の有機溶媒は、一般式（１）で表されるシランカップリング剤の溶解性および塗液Ｅの塗工性を向上させる点で好ましい。

[0049] 有機溶媒としては、炭素数１～５の低級アルコールおよび炭素数３～５の低級ケトンからなる群から選択される少なくとも１種の有機溶媒等を用いることが好ましい。

有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、２－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、アセトン、およびメチルエチルケトン等が挙げられる。水としては、精製された水が好ましく、例えば蒸留水およびイオン交換水などを用いることができる。

また、水と有機溶媒との混合溶媒としては、上述した水および有機溶媒を用いた混合溶媒が好ましく、水と炭素数１～５の低級アルコールとの混合溶媒がより好ましい。

なお、混合溶媒としては、通常は水が２０～９５重量％の割合で存在し、前記有機溶媒が８０～５重量％の割合で存在する（ただし、水と有機溶媒との合計を１００重量％とする）。

[0050] ［保護層］

保護層は、多価金属化合物、ポリエステル系樹脂、分散剤、及び硬化剤を含有する塗液から形成される。前記保護層は、前記塗液を塗工して、乾燥させることにより形成することが好ましい。前記保護層は、前記保護層の１００重量％に対し、前記多価金属化合物を４０～９０重量％含有する。前記分

散剤はポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩である。

[0051] 多価金属化合物とは、金属イオンの価数が２以上の金属（多価金属）の化合物である。

多価金属の具体例としては、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅および亜鉛などの遷移金属、ならびにアルミニウム等が挙げられる。

多価金属化合物の具体例としては、たとえば、前記多価金属の酸化物、水酸化物、および炭酸塩等が挙げられる。

本実施形態においては、前記保護層は、前記保護層の１００重量％に対し、多価金属化合物を４０～９０重量％含有することが好ましく、５０～９０重量％含有することがより好ましく、６０～９０重量％含有することが特に好ましい。

上記範囲とすることにより、包装材料のガスバリア性及び密着性を向上させることができると考えられる。

本実施形態において、多価金属化合物は酸化亜鉛であることが好ましい。

酸化亜鉛粒子の平均粒子径は特に限定されないが、バリア性およびコーティング適性の観点から、平均粒子径が５μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以下であることがより好ましく、０．１μｍ以下であることが特に好ましい。

[0052] ＜ポリエステル樹脂＞

ポリエステル樹脂は、特に限定されないが、密着性の観点から、ポリエステルポリオールからなる樹脂とジイソシアネートからなる硬化剤とを反応させた樹脂である事が好ましい。

本実施形態においてポリエステル樹脂は、前記保護層の１００重量％に対し、５～３０重量％となるように前記保護層に含有されることが好ましい。

[0053] ＜分散剤＞

本実施形態において保護層に用いられる塗液は分散剤としてポリカルボン酸系樹脂のナトリウムを含む。ポリカルボン酸系樹脂とは、分子内に２個以

上のカルボキシル基を有する樹脂である。

[0054] ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、およびクロトン酸等の不飽和カルボン酸の単独重合体のナトリウム塩、ならびにこれらの不飽和カルボン酸のうち少なくとも１種を用いて共重合を行うことにより得られる共重合体のナトリウム塩が挙げられる。

また、前記不飽和カルボン酸のナトリウム塩の単独重合体および前記不飽和カルボン酸のナトリウム塩のうち少なくとも１種を用いて共重合を行うことにより得られる共重合体を用いることもできる。すなわち、本実施形態に用いるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩としては、不飽和カルボン酸を重合（共重合）することにより得たポリカルボン酸が有するカルボキシル基を、ナトリウムで中和することにより得られるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩でもよい。また、本実施形態に用いるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩としては、不飽和カルボン酸のナトリウム塩を重合（共重合）することにより得られるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩でもよい。

[0055] 前記不飽和カルボン酸のうち少なくとも１種を用いて共重合を行うことにより得られる共重合体のナトリウム塩としては、前記不飽和カルボン酸を２種以上用いて共重合を行うことにより得られる共重合体のナトリウム塩であることが好ましい。また、前記不飽和カルボン酸のナトリウム塩のうち少なくとも１種を用いて共重合を行うことにより得られる共重合体としては、前記不飽和カルボン酸のナトリウム塩を２種以上用いて共重合を行うことにより得られる共重合体であることが好ましい。また、前記不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸のナトリウム塩以外のモノマーを共重合してもよい。

[0056] ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩としては、酸化亜鉛の分散性の観点から、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリマレイン酸ナトリウム塩、およびアクリル酸・マレイン酸共重合体ナトリウム塩からなる群から選択される少なくとも１種のポリカルボン酸ナトリウム塩であることが好ましい。

[0057] ＜保護層の塗液Ｆ＞

保護層は、塗液Ｆから形成され、塗液Ｆは前駆液Ｆ－Ｂに硬化剤を添加して調整される。前駆液Ｆ－Ｂは、ポリウレタン樹脂またはポリエステル樹脂、酸化亜鉛、および分散剤を含んでいる。

前駆液Ｆ－Ｂに用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｎ－ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、および酢酸ブチル等の有機溶媒を挙げることができる。

また、このような塗液の固形分濃度としては、塗工適性の観点から、１～５０質量％の範囲であることが好ましく、２～３０質量％の範囲であることがより好ましい。

[0058] 本実施形態のガスバリア性包装材料は、第２のバリア層を包装材料（包装材料の保護層）より分離し、透過法により測定される分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルにおける１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと、１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１未満である。

前記赤外線吸収スペクトルは、例えば以下の方法により測定することができる。

まず、第２のバリア層を包装材料より分離する。分離方法としては、例えば、第２のバリア層を直接、包装材料の保護層から剥離する方法が挙げられる。

次に、分離された第２のバリア層について、Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ社製ＦＴ－ＪＲ１７１０を用いて、透過法によって赤外線吸収スペクトルを測定する。このようにして得られた赤外線吸収スペクトルにおいて、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内に出現するピークの中の最大ピーク高さαと、１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内に出現するピークの最大ピーク高さβとの

比α／βを算出する。

[0059] 本実施形態に用いるポリカルボン酸系重合体が多価金属イオンとイオン架橋を形成すると、１５６０ｃｍ$^{-1}$付近にカルボキシル基の塩（－ＣＯＯ－）のＣ＝Ｏ伸縮振動に由来する吸収極大を示し、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαは、カルボキシル基と多価金属イオンとのイオン架橋がどの程度形成されているかの尺度となる。

一方、多価金属イオンとイオン架橋を形成する前のカルボキシル基は、１７２０ｃｍ$^{-1}$付近にカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）のＣ＝Ｏ伸縮振動に由来する吸収極大を示し、１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβは、多価金属イオンとイオン架橋を形成していないカルボキシル基の存在量の尺度となる。

本実施形態の第２のバリア層は、この赤外線吸収スペクトル（ＩＲ）ピークの比α／βが１未満である。赤外線吸収スペクトルピークの比α／βが１未満であれば、第２のバリア層中のポリカルボン酸系重合体のカルボキシル基の多くは、多価金属イオンとイオン架橋を形成しておらず、柔軟性がある。この状態では包装材料に延伸等の虐待が加えられても（包装材料に負荷が加えられても）、第２のバリア層に欠陥が生じることはない。

[0060] ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩は、ポリカルボン酸系樹脂のアルキル基に起因して、多価金属化合物、特に酸化亜鉛に対する吸着能が高いと考えられる。また、ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩は、ポリカルボン酸系樹脂のカルボキシル基に起因して、多価金属化合物、特に酸化亜鉛表面に吸着した後の電離による電気的斥力が生じやすいと考えられる。このため、ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩は、酸化亜鉛を好適に分散させるために寄与できると考えられる。

本実施形態によれば、分散剤に上記の性質を有するポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩を用いることにより保護層の塗液に硬化剤を添加する前の前駆液中において、酸化亜鉛等の多価金属化合物の凝集および沈殿物の発生を防止でき、十分に安定な塗液が得られると考えられる。

前駆液に十分な安定性を付与することにより、冷蔵庫のような低温保管設備、および塗液作製後速やかに使用するための設備を必要とせずとも、前駆液中の成分の好適な分散状態を維持し、塗工することができると考えられる。

さらに、前駆液Ｆ－Ｂの凝集が少ないことで、これを用いた塗液Ｆによる保護層が均一に形成され、ガスバリア性包装材料のヘイズの上昇防止に寄与する。また、保護層が均一であることで、ポリアクリル酸と多価金属イオンとのイオン架橋も均一となり、十分なバリア性を得ることができると推察される。

[0061] 本実施形態において、分散剤は多価金属化合物１００重量％に対して２～２０重量％含有することが好ましい。

分散剤の配合比を上記の範囲とすることにより、凝集物および沈殿物が生じにくい塗液を得ることができると考えられる。

本実施形態の前駆液Ｆ－Ｂは、使用直前に硬化剤を添加することで塗液Ｆとして調製され、この塗液を塗工して、乾燥させることにより保護層を形成することができる。

硬化剤としては、特に限定されないが、イソシアネート化合物が適している。

[0062] ≪第２実施形態≫

本発明の第２実施形態のガスバリア性包装材料は、上述した第１実施形態のガスバリア性包装材料に、レトルト処理、ボイル処理、および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施すことにより得られるガスバリア性包装材料であって、前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１以上である。

[0063] ［レトルト処理、ボイル処理、および調湿処理］

本実施形態のガスバリア性包装材料は、上記ガスバリア性包装材料に、レ

トルト処理、ボイル処理、および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施す。

レトルト処理とは、一般に食品等を保存するために、カビ、酵母、および細菌などの微生物を加圧殺菌する方法である。レトルト処理としては、食品を包装したガスバリア性包装材料を、１０５～１４０℃および０．１５～０．３ＭＰａの条件で、１０～１２０分間加圧殺菌処理する方法が挙げられる。

レトルト装置は、加熱蒸気を利用する蒸気式と加圧過熱水を利用する熱水式等があり、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。

[0064] ボイル処理は、食品等を保存するため湿熱で殺菌する方法である。ボイル処理としては、内容物にもよるが、食品等を包装したガスバリア性包装材料を６０～１００℃および大気圧下の条件で、１０～１２０分間殺菌処理を行う方法が挙げられる。

ボイル処理としては、熱水槽を用いて行い、一定温度の熱水槽の中に浸漬し、一定時間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殺菌する連続式とがある。

[0065] 調湿処理とは、通常はガスバリア性包装材料を、１０～９９℃、大気圧下、および相対湿度２０～９９％の条件下に置くことである。調湿時間は、温度と湿度とによってその最適な範囲が異なり、低温低湿度であるほど長時間の調湿を必要とし、高温高湿度であるほど短時間で処理を終えることができる。例えば、２０℃で相対湿度８０％の条件下では１０時間以上、４０℃で相対湿度９０％の条件下では３時間以上、６０℃で相対湿度９０％の条件下では３０分以上調湿処理を行えば、充分なガスバリア性を有する積層体を得ることができる。また、ガスバリア性包装材料に接着剤を介して他の基材をラミネートした場合は、ラミネートしていない場合に比べて充分なガスバリア性を発現するために必要な調湿時間は長くなる。

[0066] 本実施形態のガスバリア性包装材料は、包装材料（包装材料の保護層）より第２のバリア層を分離し、透過法により測定される分離後の第２のバリア

層の赤外線吸収スペクトルにおける１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと、１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１以上である。

前記赤外線吸収スペクトルは、例えば以下の方法により測定することができる。

まず、第２のバリア層を包装材料（包装材料の保護層）より分離する。分離方法としては、例えば、第２のバリア層を直接、保護層から剥離する方法が挙げられる。

次に、分離された第２のバリア層について、Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ社製ＦＴ－ＪＲ１７１０を用いて、透過法によって赤外線吸収スペクトルを測定する。このようにして得られた赤外線吸収スペクトルにおいて、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内に出現するピークの中の最大ピーク高さαと、１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内に出現するピークの最大ピーク高さβとの比α／βを算出する。

[0067] 本実施形態に用いるポリカルボン酸系重合体が多価金属イオンとイオン架橋を形成すると、１５６０ｃｍ$^{-1}$付近にカルボキシル基の塩（－ＣＯＯ－）のＣ＝Ｏ伸縮振動に由来する吸収極大を示し、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαはカルボキシル基と多価金属イオンとのイオン架橋がどの程度形成されているかの尺度となる。

一方、多価金属イオンとイオン架橋を形成する前のカルボキシル基は、１７２０ｃｍ$^{-1}$付近にカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）のＣ＝Ｏ伸縮振動に由来する吸収極大を示し、１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβは、多価金属イオンとイオン架橋を形成していないカルボキシル基の存在量の尺度となる。

本実施形態の第２のバリア層は、この赤外線吸収スペクトル（ＩＲ）ピークの比α／βが１以上である。赤外線吸収スペクトルピークの比α／βが１以上であれば、第２のバリア層中のポリカルボン酸系重合体のカルボキシル基の多くは、多価金属イオンとのイオン架橋を形成していることを示す。カ

ルボキシル基と多価金属イオンとのイオン架橋が形成されれば、充分な酸素ガスバリア性を有する包装材料を得ることができる。

[0068] 第１実施形態のガスバリア性包装材料は、包装材料にレトルト処理等をせず、前記比α／βが１未満であるため、柔軟性を有する。また、第２実施形態のガスバリア性包装材料は、包装材料にレトルト処理等を行い、前記比α／βが１以上であるため、ポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基の多くが多価金属イオンとイオン架橋を形成し、十分な酸素バリア性を得ることができる。

[0069] 第１実施形態によれば、レトルト処理等の工程を経ずとも、優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を有するガスバリア性包装材料を提供することができる。また、第２実施形態におけるガスバリア性包装材料は、耐虐待性（耐劣化特性）に優れ、レトルト処理等の高温高圧処理に耐え、かつ、レトルト処理等の高温高圧処理の後には、極めて優れた酸素ガスバリア性を有する。

その理由としては、支持体上に、第１の接着層および第１のバリア層が積層されているため、レトルト処理等の工程を経ない場合でも、第１のバリア層に起因する優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を有することができるためと考えられる。

また、第１のバリア層は有機物質に比較して割れやすく、物理的負荷により割れを生じ、酸素バリア性および水蒸気バリア性を低下させることがある。

しかしながら、第１実施形態においては、第２のバリア層および保護層が積層されていることにより、レトルト処理前は柔軟性に富んだガスバリア性包装材料とすることができ、屈曲や引張等の物理的負荷を受けても第２のバリア層と保護層は物性を維持でき、優れた耐虐待性（耐劣化特性）を有すると考えられる。

さらに、第２実施形態のように、レトルト処理等の高温高圧処理の後には、第２のバリア層と保護層に起因する酸素バリア性が発現するため、極めて

酸素ガスバリア性に優れた包装材料が得られると推察される。

[0070] ＜コーティング＞

接着層、第１のバリア層、第２のバリア層、および保護層の形成工程における塗液Ａ、塗液Ｅ、および塗液Ｆの塗工方法としては、特に限定されず、例えばキャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キットコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、およびカーテンコート法等が挙げられる。また、塗工および乾燥は連続的に行われるが、例えば塗液Ｅの乾燥および塗液Ｆの塗工は連続的であっても、巻取り工程および養生（エージング）工程を経ても良い。

[0071] ＜乾燥＞

塗液Ａ、塗液Ｅ、および塗液Ｆは、それぞれ、塗工後に、乾燥により溶媒を除去することによって、それぞれ接着層、第２のバリア層、および保護層を形成する。

乾燥の方法としては特に限定されず、例えば熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、およびマイクロ波加熱法等の方法が挙げられ、前記乾燥方法は単独または組み合わせて行ってもよい。乾燥温度としては特に限定されないが、溶媒として上述した水、および水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合には通常は５０～１６０℃が好ましい。また、乾燥の際の圧力は通常は常圧または減圧下で行うことが好ましく、設備の簡便性の観点から常圧で行うことが好ましい。

[0072] ＜酸素透過度の範囲＞

本実施形態のガスバリア性包装材料は、温度３０℃および相対湿度７０％における酸素透過度が通常は３００ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることが好ましく、２００ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることがより好ましく、１００ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることが特に好ましく、１０ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることが最も好ましい。また、本実施形態のガスバリア性包

装材料は、前記のレトルト処理、ボイル処理および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施す以前の時点で、延伸および屈曲等の応力がかかり、包装材料に虐待が加えられた場合（包装材料に負荷が加えられた場合）においても、前記のレトルト処理、ボイル処理および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施すことによって、充分なガスバリア性を有する。包装材料に虐待が加えられた後に（包装材料に負荷が加えられた後に）前記のレトルト処理、ボイル処理、および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施した場合において、温度３０℃および相対湿度７０％の条件における包装材料の酸素透過度が通常は３００ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることが好ましく、２００ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることがより好ましく、１００ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下あることが特に好ましく、３０ｃｍ^3（ＳＴＰ）／ｍ^2・ｄａｙ・ＭＰａ以下であることが最も好ましい。

[0073] ＜水蒸気透過度の範囲＞

本実施形態のガスバリア性包装材料は、温度４０℃および相対湿度９０％の条件における水蒸気透過度が通常は５０ｇ／ｍ^2－ｄａｙ以下であることが好ましく、２０ｇ／ｍ^2－ｄａｙ以下であることがより好ましく、１０ｇ／ｍ^2－ｄａｙ以下であることが特に好ましく、５ｇ／ｍ^2－ｄａｙ以下であることが最も好ましい。

[0074] ＜応用（ラミネーション）＞

本実施形態のガスバリア性包装材料は強度付与、シール性付与およびシール時の易開封性付与、意匠性付与、ならびに光遮断性付与等の目的で、ガスバリア性包装材料に、さらに他の基材が積層されていてもよい。また、ガスバリア性包装材料に他の基材を積層した後に、レトルト処理、ボイル処理、および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施してもよい。他の基材としては目的に応じて適宜選択されるが、通常はプラスチックフィルム類および紙類が好ましい。また、このようなプラスチックフィル

ムおよび紙は、1種の材料を単独で用いても、２種以上の材料を積層しても、プラスチックフィルムと紙とを積層して用いてもよい。基材の形状としては特に限定されず、例えば、フィルム、シート、ボトル、カップ、トレー、タンク、チューブ等の形状が挙げられ、ガスバリア性包装材料を積層させる観点より、フィルムおよびシートが好ましく、また、カップ成型前のシートおよび扁平にしたチューブも好ましい。積層方法としては、接着剤を用いてラミネート法により積層する方法が挙げられる。具体的なラミネート法としては、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、および押出しラミネート法が挙げられる。これら他の基材の積層態様は特に限定されないが、製品としての取扱性の観点から、例えば、［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン］、［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン(チューブ状)／ガスバリア性包装材料］、［ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン］、［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン／紙／ポリオレフィン］、［ポリオレフィン／ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン］、［ポリオレフィン／ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン］、および［ポリエチレンテレフタレート／ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン］等が挙げられる。また、これらを繰り返し積層させることもできる。

なお、［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン］の表記は、ガスバリア性包装材料上にポリオレフィンを積層した積層体を意味する。また、［ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン］の表記は、ガスバリア性包装材料と、ナイロンと、ポリオレフィンと、を順次積層した積層体を意味する。以下、積層構造の積層順については、上記の積層体の例と同様に記載する。

各積層体は意匠性付与、光遮断性付与、および防湿性付与等の観点より、印刷層、ならびに金属およびケイ素化合物の蒸着層が積層されていても良い。ガスバリア性包装材料における、バリア層等の積層面は、バリア性の観点より、最外層に配置されていないことが好ましい。バリア層等が最外層に配置されると、バリア層等が削られ、バリア性が低下する要因となる。

実施例

[0075] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0076] ＜評価方法説明＞

＜ラミネーション＞

得られたバリア性包装材料は、接着剤を用い、ＨＩＲＡＮＯ　ＴＥＣＳＥＤ製マルチコーターＴＭ－ＭＣにて、Ｎｙ（延伸ナイロンフィルム）とＣＰＰ（ポリプロピレンフィルム）とを順次貼り合わせ、［バリア性包装材料／接着剤／Ｎｙ／接着剤／ＣＰＰ］のラミネートフィルムを作製した。バリア性包装材料におけるバリア層等の積層面は接着剤と接するように配置した。接着剤は三井化学ポリウレタン製２液硬化型接着剤である［タケラックＡ６２０（主剤）／タケネートＡ６５（硬化剤）］を使用し、Ｎｙはユニチカ製延伸ナイロンフィルムであるエンブレムＯＮＭＢ（１５μｍ）、ＣＰＰは東レフィルム加工製ポリプロピレンフィルムであるトレファンＺＫ９３ＫＭ（６０μｍ）を使用した。得られたラミネートフィルムは貼り合わせた後、４０℃にて３日間養生（エージング）した。

[0077] ＜屈曲による虐待試験（加速劣化試験）＞

得られたラミネートフィルムに、テスター産業製ゲルボフレックステスターにて、５０回の屈曲を与えた。

＜製袋および水充填＞

得られたラミネートフィルムのＣＰＰ層どうし、または、５０回の屈曲を与えたラミネートフィルムのＣＰＰ層どうしを、インパルスシーラーで貼り合わせることにより１００ｍｍ×１４０ｍｍの三方パウチを作製し、水１００ｇを充填した。

＜レトルト処理＞

得られたパウチはレトルト処理(日阪製作所（株）製貯湯式レトルト釜：ＲＣＳ－６０／１０ＴＧ、処理温度１２０℃、処理時間３０分、および処理槽圧力２ｋｇ）を実施し、その後、水蒸気透過度・酸素透過度を測定した。

＜酸素ガス透過度の測定＞

包装材料の酸素透過度は、Ｍｏｄｅｒｎ　Ｃｏｎｔｒｏｌ社製酸素透過試験器ＯＸＴＲＡＮ™２／２０を用いて、温度３０℃および相対湿度７０％の条件下で測定した。測定方法は、ＡＳＴＭ　Ｆ１９２７－９８（２００４）に準拠し、測定値は、単位ｃｍ^3（ＳＴＰ）／（ｍ^2－ｄａｙ－ＭＰａ）で表記した。ここで（ＳＴＰ）は酸素の体積を規定するための標準条件（０℃、１気圧）を意味する。

＜水蒸気透過度の測定＞

包装材料の水蒸気透過度は、Ｍｏｄｅｒｎ　Ｃｏｎｔｒｏｌ社製のＰＥＲＭＡＴＲＡＮ－Ｗ　３／３１を用いて、温度４０℃および相対湿度９０％の条件における透湿度を測定した（ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９－０１）。測定値は、単位ｇ／（ｍ^2－ｄａｙ）で表記した。

＜塗液Ｆの前駆液Ｆ－Ｂの分散性＞

保護層の塗液Ｆの前駆液Ｆ－Ｂの分散性は、前駆液Ｆ－Ｂを金属製の一斗缶に封入した後、３０℃の環境で１ヶ月保管した後、前記前駆液Ｆ－Ｂ中の凝集物および沈殿の有無を目視にて観察した。

評価は３段階で行い、Ａ：凝集物および沈殿が生じていない、Ｂ：塗液中に凝集物が見られる、Ｃ：凝集物が見られ、かつ、缶底部に沈殿が生じている、とした。

＜ヘイズの測定＞

包装材料のヘイズは日本電色工業製ヘイズメーターＨａｚｅＭｅｔｅｒＮＤＨ２０００を用いて測定した。

[0078] 塗液Ａ：以下の手順で塗液Ａを調製した。

ポリオール、Ｓｉ剤、硬化剤、および酢酸エチルを表１の配合で混合し、塗液Ａを調製した。

ポリオールとしては、三菱レイヨン製ダイヤナールＬＲ２０９（アクリルポリオール）を用いた。Ｓｉ剤としては、信越シリコーン製ＫＢＥ９００７（３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン）を用いた。硬化剤とし

ては、三井化学ポリウレタン製タケネートＡ５６（ＩＰＤＩ・ＸＤＩ）を用いた。酢酸エチルとしては、東京化成工業製酢酸エチルを用いた。

[0079] [表1]

	重量 (固形分濃度)
ポリオール	10 (50%)
Si剤	1 (100%)
硬化剤	6.25 (56.25%)
酢酸エチル	300 (-)
合計	317.25 (3%)

[0080] 塗液Ｅ：以下の手順で塗液Ｅを調製した。

ポリカルボン酸、酸化亜鉛、Ｓｉ剤、蒸留水、及び２－プロパノールを表２の配合で混合し、塗液Ｅを調製した。

ポリカルボン酸としては、東亞合成製アロンＡ１０－Ｈ（ポリアクリル酸）を用いた。酸化亜鉛としては、東京化成工業製酸化亜鉛を用いた。

Ｓｉ剤としては、信越シリコーン製ＫＢＭ４０３（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）を用いた。２－プロパノールとしては、東京化成工業製２－プロパノールを用いた。

[0081]

[表2]

	重量 (固形分濃度)
ポリカルボン酸	20 (25%)
酸化亜鉛	0.6
Si剤	0.1 (100%)
蒸留水	56.0 (-)
2-プロパノール	37.3 (-)
合計	114 (5%)

[0082] 塗液Ｆ－Ａ：以下の手順で塗液Ｆ－Ａを調製した。

酸化亜鉛、ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩、および水を表３の配合で混合し、塗液Ｆ－Ａを調製した。

酸化亜鉛としては、堺化学工業製ＦＩＮＥＸ５０（酸化亜鉛超微粒子）を用いた。ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩としては、東亞合成製アロンＴ－５０（ポリアクリル酸ナトリウム）を用いた。塗液Ｆ－Ａの攪拌には、プライミクス製Ｔ．Ｋフィルミックス（高速攪拌機）を使用した。

[0083] [表3]

	重量 (固形分濃度)
酸化亜鉛	30.0 (100%)
ポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩	3.0 (40%)
水	67.0 (-)
合計	100.0 (31.2%)

[0084] 得られたＦ－Ａ、ポリエステル樹脂、２－プロパノール、および水を表４の配合で混合し、塗液Ｆ－Ｂを調製した。

ポリエステル樹脂としては、ユニチカ製エリーテルＫＴ－８８０３を用いた。

２－プロパノールとしては、東京化成工業製２－プロパノールを用いた。

[0085] [表4]

	重量 (固形分濃度)
F-A	25.0 (31.2%)
ポリエステル樹脂	4.1 (30%)
2-プロパノール	10.3 (-)
水	55.1 (-)
合計	94.5 (9.6%)

[0086] 塗液Ｆ：以下の手順で塗液Ｆを調製した。

得られたＦ－Ｂおよびイソシアネート化合物を表５の配合比率で混合し、塗液Ｆを調製した。

イソシアネート化合物としては、Ｈｅｎｋｅｌ製Ｌｉｏｆｏｌ Ｈａｒｄｅｎｅｒ ＵＲ５８８９－２１を用いた。

[0087] [表5]

	重量 (固形分濃度)
F-B	94.5 (9.6%)
イソシアネート化合物	0.5 (100%)
合計	95.0 (10.0%)

[0088] 以下、実施例および比較例を示す。なお、特別の記述がない限り、得られたガスバリア性包装材料は、前述の＜評価方法説明＞（＜ラミネーション＞～＜ヘイズの測定＞）に従って加工し、評価を行った。

[0089] ［実施例１］

延伸ＰＥＴフィルムを基材とし、上記塗液Ａを乾燥後の厚さが０．２μｍになるように、バーコーターを用いて基材上に塗布し、乾燥させ、［基材／接着層］を得た。延伸ＰＥＴフィルムとしては、東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルムであるルミラーＰ６０（１２μｍ）を使用した。

この［基材／接着層］における接着層上に、電子線加熱方式による真空蒸

着装置により、金属アルミニウムを蒸発させ、気化したアルミニウムに酸素ガスを導入し、酸化アルミニウムを接着層上に蒸着して厚さ２０ｎｍの無機蒸着層を形成させることによって、［基材／接着層／第１のバリア層］を得た。

このようにして得られた［基材／接着層／第１のバリア層］における第１のバリア層上に、上記塗液Ｅの乾燥後の厚さが０．３μｍとなり、上記塗液Ｆの乾燥後の厚さが０．３μｍとなるように、バーコートを用いて、上記塗液Ｅおよび上記塗液Ｆを基材に順次、塗布し、乾燥させ、［基材／接着層／第１のバリア層／第２のバリア層／保護層］の積層体を得た。

また、塗液Ｆの前駆液Ｆ－Ｂの分散性を評価した。

[0090] ［実施例２］

［実施例１］に記載の塗液Ｅ、塗液Ｆの塗布および乾燥をグラビア１０色テスト機（富士機械工業製）により行った。

[0091] ［実施例３］

ラミネート構成を＜ラミネーション＞に記載のＮｙおよびＣＰＰに変えて、扁平なチューブを用い、［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン（チューブ状）／ガスバリア性包装材料］を得た。また、レトルト処理を上記＜レトルト処理＞の項に記載のレトルト処理に変えて、４０℃および相対湿度９０％の条件下で１日の調湿処理を実施した以外は［実施例１］に記載と同様にした。酸素透過度測定および水蒸気透過度測定は、得られた［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン（チューブ状）／ガスバリア性包装材料］のチューブを切り開くことにより得られた［ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン］の積層体に対して行った。

[0092] 扁平なチューブは、以下のように成型した。ＬＤＰＥ樹脂を二軸押出機にて吐出させチューブ状に成型した。得られたチューブを水浴にて冷却固化させた後、巻き取ることで扁平なチューブを得た。ＬＤＰＥとしては、日本ポリケム製ノバテックＬＤ　ＬＦ４２０Ｍ、二軸押出機は東芝機械製ＴＥＭ－２６ＳＳ（スクリュー直径：２６ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝６０）を使用した。

[0093] ［実施例４］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩として、日本触媒製アクアリックＤＬ４０Ｓ（ポリアクリル酸ナトリウム固形分濃度４０％）を使用した以外は［実施例１］と同様にした。

[0094] ［実施例５］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩として、東亞合成製アロンＡ－６３３０（アクリル酸－マレイン酸共重合体ナトリウム固形分濃度４０％）を使用した以外は［実施例１］と同様にした。

[0095] ［実施例６］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩として、花王製ポイズ５２０（アクリル酸－マレイン酸共重合体ナトリウム固形分濃度４０％）を使用した以外は［実施例１］と同様にした。

[0096] ［実施例７］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩３ｇをポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩１．５ｇおよび水１．５ｇに変更した以外は［実施例１］と同様にした。

[0097] ［実施例８］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩３ｇをポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩１５ｇとし、塗液Ｆ－Ａにおける水を５５ｇに変更した以外は［実施例１］と同様にした。

[0098] ［比較例１］

延伸ＰＥＴフィルムを基材とし、上記塗液Ｅの乾燥後の厚さが０．３μｍとなり、上記塗液Ｆの乾燥後の厚さが０．３μｍとなるように、バーコートを用いて、上記塗液Ｅおよび上記塗液Ｆを基材に順次、塗布し、乾燥させ、［基材／バリア層／保護層］の積層体を得た。延伸ＰＥＴフィルムとしては、東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルムであるルミラーＰ６０（１２μｍ）を使用した。

[0099] ［比較例２］

延伸ＰＥＴフィルムを基材とし、上記塗液Ａの乾燥後の厚さが０．２μｍになるように、バーコーターを用いて塗液Ａを基材に塗布し、乾燥させ、［基材／接着層］を得た。延伸ＰＥＴフィルムとしては、東レ製ポリエチレンテレフタレートフィルムであるルミラーＰ６０（１２μｍ）を使用した。

この［基材／接着層］における接着層上に電子線加熱方式による真空蒸着装置により、金属アルミニウムを蒸発させ、気化したアルミニウムに酸素ガスを導入し、前記接着層上に酸化アルミニウムを蒸着して厚さ２０ｎｍの無機蒸着層を形成させることによって、［基材／接着層／第１のバリア層］を得た。

このようにして得られた［基材／接着層／第１のバリア層］における第１のバリア層上に、上記塗液Ｆを乾燥後の厚さが０．２μｍとなるようにバーコートを用いて、塗布し、乾燥させ、［基材／接着層／第１のバリア層／保護層］を得た。

[0100] ［比較例３］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩に代えて、東亞合成製アロンＡ－６０１２（スルホン酸系共重合体ナトリウム固形分濃度４０％）を使用した以外は［実施例１］と同様にした。

[0101] ［比較例４］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩に代えて、花王製エマールＯ（ラウリル酸ナトリウム固形分濃度１００％）１．２ｇおよび水１．８を使用した以外は［実施例１］と同様にした。

[0102] ［比較例５］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおけるポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩に代わり、花王製コータミン２４Ｐ（第４級アンモニウム塩固形分濃度２０％）を使用した以外は［実施例１］と同様にした。

[0103] ［比較例６］

［実施例１］記載の塗液Ｆ－Ａにおいて、ポリカルボン酸系樹脂のナトリ

ウム塩を使用せず、酸化亜鉛３０ｇおよび水７０ｇにより塗液Ｆ－Ａを得た以外は［実施例１］と同様にした。

[0104] 得られた包装材料のラミネートフィルムのレトルト処理前後における、酸素透過度および水蒸気透過度、ならびに包装材料のヘイズ、塗液Ｆの前駆液Ｆ－Ｂの分散性を表６に示す。

以下の表中、

Ａ ： 凝集物および沈殿なし、

Ｂ ： 凝集物あり、

Ｃ ： 凝集物および沈殿あり、

を示す。

[0105]

[表6]

	酸素透過度 30℃70%RH (cm^3(STP)/m^2-day-MPa)			水蒸気透過度 40℃90%RH (g/m^2-day)		ヘイズ (%)	前駆液Ｆ－Ｂの分散性
	レトルト処理前	レトルト処理後	屈曲後にレトルト処理	レトルト処理前	レトルト処理後		
実施例 1	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 2	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 3	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 4	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 5	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 6	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 7	5	1	7	1	1.5	3	A
実施例 8	5	1	7	1	1.5	4	A
比較例 1	1000	5	5	50	50	3	A
比較例 2	10	100	200	1	10	3	A
比較例 3	5	1	7	1	1.5	6	B
比較例 4	5	3	15	1	5.0	9	C
比較例 5	5	3	15	1	5.0	9	C
比較例 6	5	5	20	1	6.0	15	C

[0106] 実施例１～８は、包装材料のレトルト処理前後、及び屈曲による虐待試験（加速劣化試験）を包装材料に行った後に包装材料にレトルト処理を行った場合において、酸素透過度が非常に低く、バリア性に優れていた。また、包装材料のレトルト処理前後で水蒸気透過度も非常に低く、バリア性に優れていた。

さらに実施例１～８における塗液Ｆの前駆液Ｆ－Ｂは、３０℃の環境で１カ月保管した後も凝集物および沈殿が生じておらず、保存安定性に優れていた。

請求の範囲

[請求項1] ガスバリア性包装材料であって、

支持体と、

前記支持体上に積層された接着層と、

前記接着層上に積層された第１のバリア層と、

前記第１のバリア層上に積層された第２のバリア層と、

多価金属化合物、ポリエステル系樹脂、及びポリカルボン酸系樹脂のナトリウム塩である分散剤を含有する塗液から形成され、前記第２のバリア層上に積層された保護層と、を備え、

前記保護層の１００重量％に対し、前記多価金属化合物を４０～９０重量％含有し、

前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１未満である

ガスバリア性包装材料。

[請求項2] 前記保護層を形成する前記塗液は、前記多価金属化合物の１００重量％に対して、前記分散剤を２～２０重量％含有する請求項１に記載のガスバリア性包装材料。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のガスバリア性包装材料に、レトルト処理、ボイル処理、および調湿処理からなる群から選択される少なくとも１種の処理を施すことにより得られるガスバリア性包装材料であって、

前記第２のバリア層を分離し、透過法によって分離後の第２のバリア層の赤外線吸収スペクトルを測定した際における、１４９０～１６５９ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さαと１６６０～１７５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内の最大ピーク高さβとの比α／βが１以上である

ガスバリア性包装材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B65D65/40(2006.01)i, *B32B27/36*(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)
B65D65/40, B32B27/36

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2009-6707 A (Kureha Corp.), 15 January 2009 (15.01.2009), paragraphs [0001] to [0169] & US 2010/0136350 A1 & EP 2151320 A1 & WO 2008/146706 A1 & CN 101678655 A & AU 2008255926 A1	1-3
Y	JP 4200972 B2 (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 December 2008 (24.12.2008), paragraphs [0001] to [0093]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3
Y	JP 2009-62060 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraphs [0001] to [0036]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-3

☒ 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 29 July, 2014 (29.07.14)	Date of mailing of the international search report 12 August, 2014 (12.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062058

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 2012-82372 A (Nitto Denko Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), paragraph [0061] (Family: none)	1-3
Y	JP 2008-68574 A (Kureha Corp.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0008] to [0010], [0044] to [0049] (Family: none)	1-3
A	JP 5012895 B2 (Toppan Printing Co., Ltd.), 29 August 2012 (29.08.2012), paragraphs [0001] to [0244] (Family: none)	1-3
A	JP 2008-178988 A (Kureha Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0046] to [0050] (Family: none)	1-3
A	JP 4373797 B2 (Kureha Corp.), 25 November 2009 (25.11.2009), page 37, line 23 to page 38, line 14; page 41, lines 9 to 43 (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６２０５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B65D65/40(2006.01)i, B32B27/36(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B65D65/40, B32B27/36

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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

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 2009-6707 A (株式会社クレハ) 2009.01.15, 段落【0001】-【0169】 & US 2010/0136350 A1 & EP 2151320 A1 & WO 2008/146706 A1 & CN 101678655 A & AU 2008255926 A1	1-3
Y	JP 4200972 B2 (凸版印刷株式会社) 2008.12.24, 段落【0001】-【0093】, 【図1】-【図4】 (ファミリーなし)	1-3

☑　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の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	国際調査報告の発送日
２９．０７．２０１４	１２．０８．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　３Ｎ　５２７３
長谷川　一郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６１

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 2009-62060 A (凸版印刷株式会社) 2009.03.26, 段落【0001】-【0036】,【図1】,【図2】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2012-82372 A (日東電工株式会社) 2012.04.26, 段落【0061】（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2008-68574 A (株式会社クレハ) 2008.03.27, 段落【0008】-【0010】,【0044】-【0049】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 5012895 B2 (凸版印刷株式会社) 2012.08.29, 段落【0001】-【0244】(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-178988 A (株式会社クレハ) 2008.08.07, 段落【0046】-【0050】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 4373797 B2 (株式会社クレハ) 2009.11.25, 第37ページ第23行-第38ページ第14行,第41ページ第9行-第43行(ファミリーなし)	1-3