

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074683 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039725

(22) 国際出願日: 2022年10月25日(25.10.2022)

(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 2021-176227 2021年10月28日(28.10.2021) JP

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

(72) 発明者: 福上 美季 (FUKUGAMI Miki);
〒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). 西川 健
(NISHIKAWA Takeshi); 〒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). 田中 歩実 (TANAKA Ayumi);
〒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).

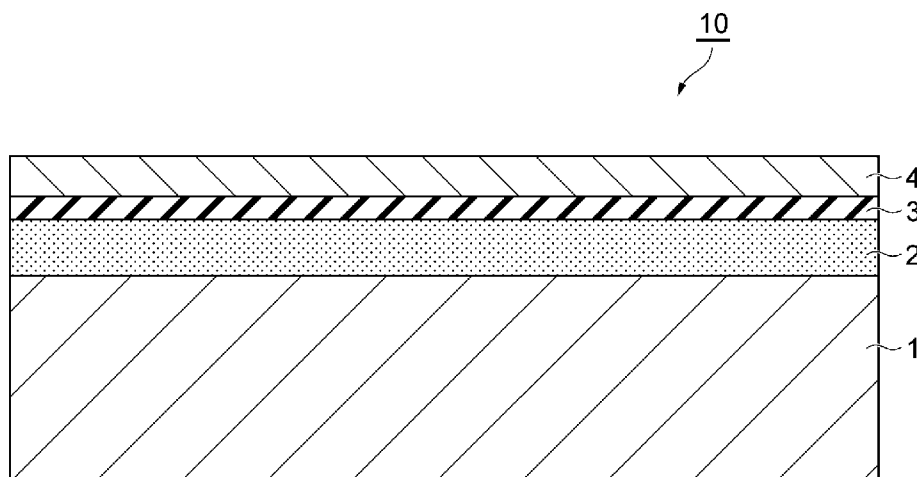
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: GAS-BARRIER FILM AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: ガスバリアフィルム及び包装材料

[図1]



(57) Abstract: A gas-barrier film comprising, in the following order, a base layer comprising a polypropylene resin, a resin layer comprising a copolymer of propylene and another monomer, an anchor coat layer, and a vapor-deposited layer of an inorganic oxide, wherein the anchor coat layer comprises an acrylic resin and has a thickness of 0.1-0.7 μm ; and a packaging material comprising the gas-barrier film and a sealant layer comprising a polypropylene resin.

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: ポリプロピレン樹脂を含有する基材層と、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含有する樹脂層と、アンカーコート層と、無機酸化物の蒸着層と、をこの順に備え、アンカーコート層がアクリル樹脂を含有し、アンカーコート層の厚さが0.1~0.7 μ mである、ガスバリアフィルム。当該ガスバリアフィルムと、ポリプロピレン樹脂を含有するシーラント層と、を備える、包装材料。

明 細 書

発明の名称： ガスバリアフィルム及び包装材料

技術分野

[0001] 本開示は、ガスバリアフィルム及び包装材料に関する。

背景技術

[0002] ガスバリアフィルムは主に、ボイル処理、レトルト処理等の加熱殺菌を含む食品、医薬品等の包装材料として広く用いられている。近年、環境問題への意識の高まりから、包装材料にリサイクル適性を持たせるために、単一素材を使用した包装材料、いわゆるモノマテリアル包材への関心が高まっている。包装材料のラミネートフィルムとしては、一般的にポリプロピレン等が使用されているため、そのようなフィルムを使用してモノマテリアル包材を作製するためには、ガスバリアフィルムにもポリプロピレン等を基材として使用することが求められている。

[0003] また、ポリプロピレンフィルムは、透明性、機械的強度、耐熱性に優れるが、金属蒸着性、他の樹脂との接着性、印刷性等の二次加工性が他の材料のフィルムに劣る。これらの問題点を解決するため、種々の方法が提案されており、例えば、下記特許文献1では、ポリプロピレンフィルムにエチレン- α -オレフィン共重合体をブレンドする方法、特許文献2、3では、エチレン- α -オレフィン共重合体等を積層する方法などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭63-291929号公報

特許文献2：特開昭63-290743号公報

特許文献3：特開平3-49952号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来のガスバリアフィルムでは、包装材料からパウチ等の

包装材を作製した後、加熱殺菌処理時において酸素透過率を十分に低く保ちつつ、優れたラミネート強度を有することは困難であった。

[0006] そこで、本開示の一側面は、加熱殺菌処理後においても酸素透過率が十分に低く且つ優れたラミネート強度を有する包装材を作製することができるガスバリアフィルムを提供することを目的とする。本開示の他の一側面は、このようなガスバリアフィルムを用いた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

[0007] 本開示の一側面は、ポリプロピレン樹脂を含有する基材層と、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含有する樹脂層と、アンカーコート層と、無機酸化物の蒸着層と、をこの順に備え、アンカーコート層が（メタ）アクリル樹脂を含有し、アンカーコート層の厚さが $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である、ガスバリアフィルムである。

[0008] 上記のガスバリアフィルムは、アンカーコート層の厚さが特定の数値範囲内であり、基材層とアンカーコート層との間に樹脂層を有することにより、樹脂層と蒸着層の界面が安定するため、ガスバリアフィルムを包装材に用いて加熱殺菌処理をした後においてもガスバリア性及び密着性を維持することができる。そのため、このバリアフィルムを用いた包装材は、加熱殺菌処理後においても酸素透過率が十分に低く且つ優れたラミネート強度を有する。

[0009] 上記ガスバリアフィルムは、樹脂層の蒸着層側の表面を観察倍率50倍で $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ の範囲をレーザー顕微鏡により観察したときに、最大山高さ S_p が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ、 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の範囲を原子間力顕微鏡（AFM）により観察したときに、算術平均粗さ S_a が5 nm以上であってもよい。

[0010] 上記ガスバリアフィルムは、蒸着層に対してアンカーコート層とは反対側にガスバリア被覆層を更に備えもよい。

[0011] 本開示の他の一側面は、上記ガスバリアフィルムと、ポリプロピレン樹脂を含有するシーラント層と、を備える、包装材料である。

発明の効果

[0012] 本開示の一側面によれば、加熱殺菌処理後においても酸素透過率が十分に低く且つ優れたラミネート強度を有する包装材を作製することができるガスバリアフィルムを提供することが可能である。本開示の他の一側面によれば、このようなガスバリアフィルムを用いた包装材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本開示の一実施形態に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、場合により図面を参照しながら、本開示の実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0015] <ガスバリアフィルム>

図1は、一実施形態に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。図1に示すように、本実施形態に係るガスバリアフィルム10は、基材層1と、樹脂層2と、アンカーコート層3と、蒸着層4と、をこの順に備える。

[0016] [基材層]

基材層は、支持体となるフィルム（ベースフィルム）であり、ポリプロピレン樹脂を含有する。基材層は、例えば、ポリプロピレン樹脂をシート化した後、延伸し、一軸又は二軸に配向したフィルムであってもよい。

[0017] ポリプロピレン樹脂は、結晶性ポリプロピレン樹脂であってもよい。ポリプロピレン樹脂は、耐熱性を向上させる観点から、プロピレンの単独重合体であるホモポリプロピレン樹脂であってもよい。ポリプロピレン樹脂は、例えば、プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体を含有してもよい。

[0018] ポリプロピレン樹脂の含有量は、基材層の全質量を基準として、90質量%以上、95質量%以上、又は99質量%以上であってもよい。ポリプロピレン樹脂の含有量は、基材層の全質量を基準として、実質的に100質量%

(基材層がポリプロピレン樹脂からなる態様)であってもよい。

[0019] 基材層は、例えば、酸化防止剤、安定剤、滑剤、帯電防止剤等の有機添加剤を含有してもよく、シリカ、ゼオライト、ハイドロタルサイト、シリコン粒子、サイロイド等の無機添加剤を含有してもよい。

[0020] 基材層の厚さは、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。これらの観点から、基材層の厚さは、 $3\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $15\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。

[0021] 基材層に用いられるポリプロピレンは、化石燃料から重合された樹脂であってもよく、リサイクルされた樹脂であってもよく、植物等のバイオマス由来の原料を重合して得られた樹脂であってもよい。これらの樹脂を使用する場合、単独で使用してもよく、化石燃料から重合された樹脂とリサイクルされた樹脂又は植物等のバイオマス由来の原料を重合して得られた樹脂とを混合して使用してもよい。

[0022] [樹脂層]

樹脂層は、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含有する。樹脂層は、基材層の表面上に直接形成されていてもよい。ガスバリアフィルムが樹脂層を備えることで、加熱殺菌後の基材層の収縮に伴う蒸着層にかかる応力を緩和することができ、蒸着層の破壊を抑制することができる。

[0023] 共重合体の含有量は、樹脂層の全質量を基準として、 $90\text{ 質量}\%$ 以上、 $95\text{ 質量}\%$ 以上、又は $99\text{ 質量}\%$ 以上であってもよい。共重合体の含有量は、樹脂層の全質量を基準として、実質的に $100\text{ 質量}\%$ （樹脂層が共重合体からなる態様）であってもよい。

[0024] 共重合体におけるプロピレン単位の含有量は、モノマー単位の全量を基準として、 $80\text{ モル}\%$ 以上、 $90\text{ モル}\%$ 以上、 $95\text{ モル}\%$ 以上、又は $96\text{ モル}\%$ 以上であってもよく、 $99.5\text{ モル}\%$ 以下、 $99\text{ モル}\%$ 以下、 $98\text{ モル}\%$ 以下、又は $97\text{ モル}\%$ 以下であってもよい。共重合体におけるプロピレン単

位の含有量は、モノマー単位の全量を基準として、80～99.5モル%、90～99モル%、95～98モル%、又は96～97モル%であってもよい。

[0025] 他のモノマーは、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィンであってよい。共重合体は、他のモノマーとしてエチレン単位を有するものであってもよい。共重合体は、プロピレンと複数の他のモノマー単位との共重合体であってもよい。

[0026] 共重合体における他のモノマー単位の含有量は、蒸着層との密着性が優れる観点から、モノマー単位の全量を基準として、0.5モル%以上、1モル%以上、2モル%以上、又は3モル%以上であってもよい。共重合体における他のモノマー単位の含有量は、耐熱性を向上させる観点から、モノマー単位の全量を基準として、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、又は4モル%以下であってもよい。共重合体における他のモノマー単位の含有量は、モノマー単位の全量を基準として、0.5～20モル%、1～10モル%、2～5モル%、又は3～4モル%であってもよい。

[0027] 樹脂層に用いられる共重合体は、化石燃料から重合された樹脂であってよく、リサイクルされた樹脂であってよく、植物等のバイオマス由来の原料を重合して得られた樹脂であってよい。これらの樹脂を使用する場合、単独で使用してもよく、化石燃料から重合された樹脂とリサイクルされた樹脂又は植物等のバイオマス由来の原料を重合して得られた樹脂とを混合して使用してもよい。

[0028] 樹脂層は、加熱殺菌処理後においても包装材の酸素透過率を十分に低くしやすい観点から、蒸着層側の表面を観察倍率50倍で $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ の範囲をレーザー顕微鏡により観察したときに、最大山高さ S_p が $1.5\mu\text{m}$ 以下、 $1.2\mu\text{m}$ 以下、又は $1.1\mu\text{m}$ 以下であってもよい。最大山高さ S_p は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上又は $0.5\mu\text{m}$ 以上であってもよい。最大山高さ S_p は、 $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ 、又は $0.5 \sim 1.2\mu\text{m}$ であってもよい。

[0029] 樹脂層は、加熱殺菌処理後においても包装材の酸素透過率を十分に低くし

やすい観点から、蒸着層側の表面を $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の範囲を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察したときに、算術平均粗さ S_a が $5\ \text{nm}$ 以上、 $5.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $6\ \text{nm}$ 以上、 $6.5\ \text{nm}$ 以上、又は $7\ \text{nm}$ 以上であってもよい。算術平均粗さ S_a は、加熱殺菌処理後においても包装材の酸素透過率を十分に低くしやすい観点から、 $20\ \text{nm}$ 以下、 $15\ \text{nm}$ 以下、 $10\ \text{nm}$ 以下、 $8\ \text{nm}$ 以下、又は $7.5\ \text{nm}$ 以下であってもよい。算術平均粗さ S_a は、 $5 \sim 20\ \text{nm}$ 、 $5.5 \sim 15\ \text{nm}$ 、 $6 \sim 10\ \text{nm}$ 、 $6.5 \sim 8\ \text{nm}$ 、又は $7 \sim 7.5\ \text{nm}$ であってもよい。

[0030] 樹脂層の厚さは、加熱殺菌後の基材層の収縮に伴う蒸着層にかかる応力を緩和しやすい観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、又は $0.7\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。樹脂層の厚みは、耐熱性を向上させる観点から、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $1.8\ \mu\text{m}$ 以下、又は $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。これらの観点から、樹脂層の厚さは、 $0.3 \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 1.8\ \mu\text{m}$ 、又は $0.7 \sim 1.5\ \mu\text{m}$ であってよい。

[0031] 樹脂層は、例えば、基材層を形成するポリプロピレン樹脂と、樹脂層を形成するプロピレンと他のモノマーとの共重合体とを共押出することにより、基材層上に形成することができる。樹脂層は、基材層の片面のみに形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。

[0032] [アンカーコート層]

アンカーコート層は、(メタ)アクリル樹脂を含有し、厚さが $0.1 \sim 0.7\ \mu\text{m}$ である。ガスバリアフィルムがアンカーコート層を備えることで、蒸着層との密着性を向上させることができる。なお、「(メタ)アクリル樹脂」とは、「アクリル樹脂」、及び、それに対応する「メタクリル樹脂」の少なくとも一方を意味する。

[0033] (メタ)アクリル樹脂としては、例えば(メタ)アクリル系モノマーを含む重合性モノマーを重合した(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。(メタ)アクリル系重合体は、単独重合体であってもよく、(メタ)アクリル系モノマー以外の重合性モノマーとの共重合体であってもよい。(メタ)アク

リル樹脂は、ウレタン硬化やエポキシ硬化等の熱架橋が可能な樹脂であってもよい。(メタ)アクリル樹脂は、後述する硬化剤として使用されるイソシアネート化合物との反応性の観点から、一分子中に水酸基を2つ以上有するポリオールであってもよく、中でも(メタ)アクリルポリオールであってもよい。

[0034] (メタ)アクリルポリオールは、炭化水素系(メタ)アクリレートと水酸基含有モノマーとを共重合した(メタ)アクリル系共重合体、又は炭化水素系(メタ)アクリレートと水酸基含有モノマーとこれら以外のモノマー成分(その他のモノマー成分)とを共重合した(メタ)アクリル系共重合体であってもよい。上記のモノマーを共重合することにより、複数の水酸基を含有する(メタ)アクリルポリオールを得ることができる。

[0035] アンカーコート層は、硬化剤を含有してもよい。硬化剤としては、(メタ)アクリル樹脂との反応性が優れる観点から、分子中に2個以上のNCO基を有するイソシアネート系化合物であってもよい。

[0036] イソシアネート化合物は、モノマー系イソシアネートであってもよい。モノマー系イソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)等の芳香族系又は芳香脂肪族系イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン(H6 XD I)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)等の脂肪族系イソシアネート等が挙げられる。

[0037] イソシアネート系化合物は、上記のモノマー系イソシアネートの重合体又は誘導体であってもよい。イソシアネート化合物は、例えば、3量体のヌレート型、1, 1, 1-トリメチロールプロパン等と反応させたアダクト型、又はビウレットと反応させたビウレット型等の構造を有するイソシアネートであってもよい。イソシアネート化合物は、(メタ)アクリル樹脂との反応

性が優れる観点から、芳香環を有するイソシアネートであってもよい。

[0038] (メタ) アクリル樹脂が (メタ) アクリルポリオールである場合、イソシアネート化合物の含有量は、アクリルポリオールのOH基の数と、イソシアネート化合物のNCO基の数とが等量となる量であってもよい。

[0039] アンカーコート層は、蒸着層との密着性を更に向上させる観点から、シランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するエポキシ系シランカップリング剤；3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するアミノ系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するメルカプト系シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のNCO基を有するイソシアネート系シランカップリング剤などが挙げられる。これらのシランカップリング剤を1種類又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

[0040] アンカーコート層の厚さは、加熱殺菌後において包装材の酸素透過率を十分に低くしやすい観点及び加熱殺菌後において包装材のラミネート強度が優れる観点から、0.7 μm 未満、0.65 μm 以下、0.6 μm 以下、0.4 μm 以下、0.2 μm 以下、0.18 μm 以下、0.16 μm 以下、又は0.14 μm 以下であってもよい。アンカーコート層の厚さは、0.11 μm 以上、0.12 μm 以上、又は0.13 μm 以上であってもよい。これらの観点から、アンカーコート層の厚さは、0.1 μm 以上0.7 μm 未満、0.1~0.65 μm 、0.11~0.6 μm 、0.12~0.4 μm 、又は0.13~0.2 μm であってもよい。

[0041] アンカーコート層は、例えば、(メタ) アクリル樹脂等を含有する(メタ) アクリル系プライマー溶液をグラビアコート、ロールコート、バーコート等の方法により、樹脂層上に塗布し、乾燥させることで形成することができる。

[0042] [蒸着層]

蒸着層は、無機酸化物を含有する。蒸着層は、水蒸気、酸素等に対するガ

スバリア性を向上させる観点から、アンカーコート層上に直接形成されていてもよい。蒸着層は、透明性を有するものであってもよい。

[0043] 無機酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化錫、酸化マグネシウム、及びこれらの混合物を用いることができる。無機酸化物は、殺菌耐性が優れる観点から、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0044] 蒸着層の厚さは、膜厚が均一となり、ガスバリア性が優れる観点から、5 nm以上、10 nm以上、又は15 nm以上であってよく、成膜後に外力が加わっても蒸着層に亀裂が生じにくくなる観点から、300 nm以下、150 nm以下、又は100 nm以下であってもよい。これらの観点から、蒸着層の厚さは、5～300 nm、10～150 nm、又は15～100 nmであってもよい。

[0045] 蒸着層は、例えば、真空蒸着法、プラズマアシスト法、イオンビームアシスト法、スパッタリング法、反応性蒸着法等により形成することができる。蒸着層は、生産性が優れる観点から、真空蒸着法により形成してもよく、蒸着層と樹脂層との密着性が優れる観点、及び蒸着層の緻密性を向上させる観点から、プラズマアシスト法、イオンビームアシスト法で形成してもよく、蒸着膜の透明性が優れる観点から、酸素等の各種ガスを吹き込む反応性蒸着法により形成してもよい。

[0046] 真空蒸着法の加熱手段としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式等が挙げられる。真空蒸着法の加熱手段は、蒸発材料の選択性の幅広さが優れる観点から、電子線加熱方式であってもよい。

[0047] [ガスバリア被覆層]

ガスバリアフィルムは、蒸着層に対してアンカーコート層とは反対側にガスバリア被覆層を更に備えてもよい。ガスバリアフィルムが、ガスバリア被覆層を備えることで、蒸着層を保護することができ、ガスバリア性が更に向上する。

[0048] ガスバリア被覆層は、ケイ素化合物又はその加水分解物と、水酸基を有す

る水溶性高分子と、を含有してもよい。

[0049] ケイ素化合物としては、例えば、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ から選ばれる少なくとも1種であってもよい。 OR^1 及び OR^3 は、それぞれ独立に加水分解性基であり、 R^2 は有機官能基である。 R^2 としては、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、ウレイド基、イソシアネート基等が挙げられる。 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ は、加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定である観点から、テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) であってもよい。

[0050] 水酸基を有する水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。水酸基を有する水溶性高分子は、ガスバリア性が優れる観点から、ポリビニルアルコールであってもよい。

[0051] ガスバリア被覆層は、イソシアネート化合物、シランカップリング剤、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤等の添加剤を更に含有してもよい。

[0052] ガスバリア被覆層の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上又は $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下又は $1\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。ガスバリア被覆層の厚さは、 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 又は $0.3\sim 1\ \mu\text{m}$ であってもよい。

[0053] ガスバリア被覆層は、例えば、水溶性高分子を水又は水／アルコール混合溶媒で溶解させた後、ケイ素化合物又はその加水分解物を混合し、この混合溶液をグラビアコート、ロールコート、バーコート等の方法により、蒸着層上に塗布し、乾燥させることで形成することができる。

[0054] 水溶性高分子がポリビニルアルコールである場合、混合溶液中のポリビニルアルコールの含有量は、ガスバリア被覆層を形成しやすい観点から、混合溶液の全固形分量を基準として、 20 質量% 以上又は 25 質量% 以上であってもよく、ガスバリア性が優れる観点から、 50 質量% 以下又は 40 質量% 以下であってもよい。混合溶液中のポリビニルアルコールの含有量は、混合溶液の全固形分量を基準として、 $20\sim 50$ 質量% 又は $25\sim 40$ 質量% で

あってもよい。

[0055] <包装材料>

本開示の他の実施形態は、上記のガスバリアフィルムと、ポリプロピレン樹脂を含有するシーラント層と、を備える包装材料である。シーラント層は、例えば、延伸又は未延伸のポリプロピレンフィルムであってもよい。

[0056] シーラント層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上又は $20\mu\text{m}$ 以上であってよく、 $200\mu\text{m}$ 以下又は $100\mu\text{m}$ 以下であってよい。シーラント層の厚さは、 $10\sim 200\mu\text{m}$ 又は $20\sim 100\mu\text{m}$ であってよい。

[0057] 包装材料は、ガスバリアフィルムとシーラント層との間に接着層を設けてもよい。接着層は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオール等に対して、二官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン樹脂で形成されていてもよい。

[0058] 接着層は、接着性を向上させる観点から、ポリウレタン樹脂に加えて、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤等を含有してもよい。

[0059] 上記のガスバリアフィルムを用いた包装材料であれば、加熱殺菌処理後においても酸素透過率を十分に低く且つ優れたラミネート強度を有する包装材を作製することができる。そのため、このような包装材料から作製される包装材は、食品、医薬品等を収容することができる。包装材料は、1つの包装材料をシーラント層が対向するように二つ折りにした後、折り曲げた箇所以外の3辺をヒートシールすることによって袋状の包装材（包装袋）としてもよく、2つの包装材料をシーラント層が対向するように重ねた後、4辺をヒートシールすることによって袋状の包装材としてもよい。

[0060] 包装材は、口栓付きであってもよい。口栓付きの包装材は、包装袋を形成する2枚のガスバリアフィルムで口栓を挟み込んで固定してもよく、包装材の一面に穴をあけて注出口を接着して固定してもよい。注出口は、包装材の上面に設けてもよく、包装材の側面、底面、斜め上方に設けてもよい。内容

物が液状又はゲル状である場合には、直接口をつけて吸出し可能なように、注出口栓（いわゆるスパウト）に加え、包装材の底部に届くストローを備えてもよい。

[0061] 口栓付き包装材の他の形態としては、清涼飲料、アルコール飲料等の液体を収容するバッグ（内袋）をカートン（外箱）に収めたバッグインボックスが挙げられる。すなわち、本実施形態に係る包装材料は、バッグインボックスのバッグ、特に注出用の口栓（チューブ）を備えたバッグに使用することができる。

[0062] 包装材料を口栓付き包装材として用いる場合、リサイクル性を向上させる観点から、口栓部分及びキャップの口栓全体が、ガスバリアフィルムの基材層と同じ樹脂で形成されていてもよい。

実施例

[0063] 以下、実施例により本開示を更に詳細に説明するが、本開示はこれらの例に限定されるものではない。

[0064] <実施例 1>

ホモポリプロピレン樹脂とエチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂（エチレン単位の含有量：3.2モル%、プロピレン単位の含有量：96.8モル%）を共押出して、ホモポリプロピレンを含む基材層と、エチレン-プロピレンランダム共重合体を含む樹脂層との積層体を作製した。基材層の厚さは19 μm であり、樹脂層の厚さは0.8 μm であった。

[0065] （最大山高さ S_p の測定）

樹脂層の蒸着層を形成する側の表面を以下の条件で観察し、最大山高さ S_p を測定したところ1.1 μm であった。

装置名：LEXTECHOLS4000（Olympus製）

観察条件：観察倍率50倍

観察面積：250 μm ×250 μm の範囲

フィルタ：表面補正

モード：表面粗さ

[0066] (算術平均粗さ S_a の測定)

樹脂層の蒸着層を形成する側の表面を以下の条件で観察し、算術平均粗さ S_a を測定したところ 7.5 nm であった。

装置名: AFM5400L (日立ハイテク製)

使用針: MPP-11100-10

測定面積: $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の範囲

試料凹凸: 標準

軟らかさ: 軟らかい

周波数: 0.6

傾き補正: 3 次

[0067] 次いで、アクリルポリオールとトリレンジイソシアネートを、アクリルポリオールの OH 基に対して NCO 基が等量となるように加え、全固形分が $5 \text{ wt} \%$ になるよう酢酸エチルで希釈した。これに 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを全固形分に対して $5 \text{ wt} \%$ 添加して混合し、アクリル系プライマー溶液を得た。このアクリル系プライマー溶液をグラビアコート法により作製した積層体の樹脂層側の表面に塗布し、乾燥させることで、アンカーコート層を形成した。アンカーコート層の厚さを以下の方法で測定したところ、 $0.13 \mu\text{m}$ であった。次いで、アンカーコート層上に、減圧下の酸素雰囲気中で高周波励起イオンプレーティングによる反応性蒸着法により、酸化ケイ素を蒸着させることで、厚さ 30 nm の無機酸化物の蒸着層を形成した。次いで、蒸着層上に、下記に示す A 液と B 液と C 液を配合比 (質量%) で $70/20/10$ に混合した溶液をグラビアコート法により塗布し、 80°C 20 秒の条件下で乾燥させることで、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のガスバリア被覆層を形成し、ガスバリアフィルムを作製した。

A 液: テトラエトキシシラン 17.9 g とメタノール 10 g との混合溶液に塩酸 (0.1 N) 72.1 g を加え、 30 分間攪拌し加水分解させた加水分解溶液 (固形分 $5 \text{ 質量} \%$ (SiO_2 換算))。

B 液: ポリビニルアルコールの含有量が $5 \text{ 質量} \%$ である水/メタノール溶

液（水／メタノール重量比＝95／5）。

C液： β －（3，4エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシランとイソプロピルアルコール（IPA溶液）との混合溶液に塩酸（1N）を徐々に加え、30分間攪拌し、水／IPA溶液（水／IPA重量比＝1／1）で加水分解させた加水分解溶液（固形分5質量%（ $R^2Si(OH)_3$ 換算））。

[0068] ＜実施例2＞

アンカーコート層の厚さを0.6 μm とした以外は、実施例1と同様にしてガスバリアフィルムを作製した。

[0069] ＜比較例1＞

アンカーコート層の厚さを0.05 μm とした以外は、実施例1と同様にしてガスバリアフィルムを作製した。

[0070] ＜比較例2＞

ホモポリプロピレンを含む基材層と、エチレン－プロピレンランダム共重合体を含む樹脂層との積層体に代えて、ホモポリプロピレンを含む厚さ20 μm の基材層を用いた以外は、実施例1と同様にしてガスバリアフィルムを作製した。

[0071] ＜比較例3＞

アンカーコート層の厚さを1.0 μm とした以外は、実施例1と同様にしてガスバリアフィルムを作製した。

[0072] ＜実施例3＞

樹脂層の厚さ0.3 μm とした以外は、実施例1と同様にしてガスバリアフィルムを作製した。樹脂層の蒸着層側の表面の最大山高さは S_p 1.0 μm であり、算術平均粗さ S_a は7.8 nmであった。

[0073] [評価]

[0074] （アンカーコート層の厚さの測定方法）

作製したガスバリアフィルムを、光硬化性樹脂を用いて包埋し、ブロック片を作製した。次いで、ウルトラミクロトーム（ライカマイクロシステムズ製EM UC7）のダイヤモンドナイフによりブロック片の断面出しを行っ

た。ブロック片の断面出し部を走査電子顕微鏡（株式会社日立ハイテク製 S U 8 0 2 0）により観察倍率 2 0 0 0 0 倍で観察し、観察画像からアンカーコート層の厚さを測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0075] （レトルト処理）

作製したバリアフィルムのガスバリア被覆層側に、2 液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により厚さ 6 0 μ m の未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、ラミネートフィルム（包装材料）を作製した。作製したラミネートフィルムの 3 辺を 1 9 0 °C、1 秒の条件でヒートシールして、内容物として水を充填した後、残った 1 辺をヒートシールして包装材（パウチ）を作製した。次いで、1 3 0 °C 3 0 分の条件で加熱殺菌処理（レトルト処理）を行った。

[0076] （酸素透過率の測定）

レトルト処理後のパウチに対して、酸素透過度測定装置（M o d e r n C o n t r o l 社製、O X T R A N 2 / 2 0）を用いて、温度 3 0 °C、相対湿度 7 0 % の条件で、J I S K - 7 1 2 6、B 法（等圧法）、及び A S T M D 3 9 8 5 - 8 1 に準拠して、酸素透過率の測定を行った。酸素透過率が 2 . 0 c m ³ (S T P) / m ² · d a y · a t m 以下であれば、パウチはレトルト処理後であっても低い酸素透過率を有すると判断した。測定結果を表 1 に示す。

[0077] （ラミネート強度の測定）

レトルト処理後のパウチに対して、パウチのバリアフィルムと未延伸ポリプロピレンフィルムとの間のラミネート強度を J I S Z - 1 7 0 7 に準拠して、測定した。ラミネート強度の測定は、試験幅 1 5 m m、剥離速度 3 0 0 m m / m i n、剥離角度 1 8 0 度にて行った。ラミネート強度が 3 . 0 N / 1 5 m m 以上であれば、パウチはレトルト処理後であっても優れたラミネート強度を有すると判断した。測定結果を表 1 に示す。

[0078]

[表1]

	アンカーコート層の厚さ (μm)	酸素透過率 ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$)	ラミネート強度 ($\text{N}/15\text{mm}$)
実施例 1	0.13	0.8	3.5
実施例 2	0.6	1.2	3.4
実施例 3	0.13	1.0	3.5
比較例 1	0.05	3.5	3.4
比較例 2	0.13	6.2	0.6
比較例 3	1.2	2.7	0.9

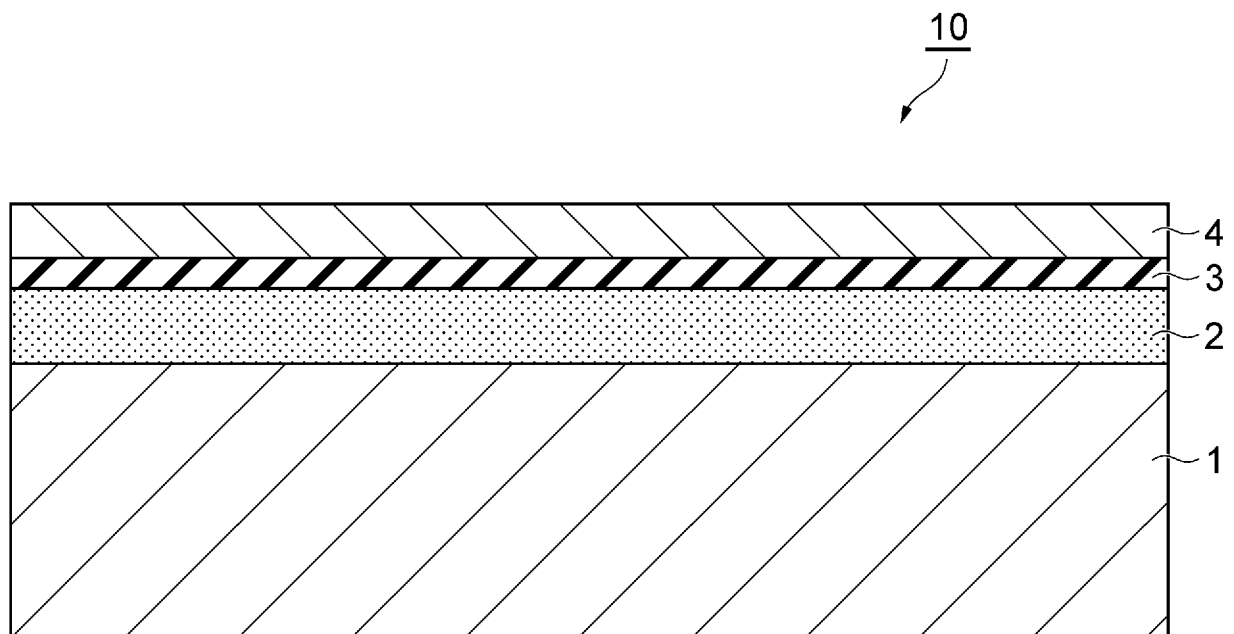
符号の説明

[0079] 1…基材層、2…樹脂層、3…アンカーコート層、4…蒸着層、10…ガスバリアフィルム。

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン樹脂を含有する基材層と、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含有する樹脂層と、アンカーコート層と、無機酸化物の蒸着層と、をこの順に備え、
- 前記アンカーコート層が（メタ）アクリル樹脂を含有し、
- 前記アンカーコート層の厚さが0.1～0.7 μm である、ガスバリアフィルム。
- [請求項2] 前記樹脂層の前記蒸着層側の表面を観察倍率50倍で250 μm ×250 μm の範囲をレーザー顕微鏡により観察したときに、最大山高さ S_p が1.5 μm 以下であり、且つ、10 μm ×10 μm の範囲を原子間力顕微鏡（AFM）により観察したときに、算術平均粗さ S_a が5 nm以上である、請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項3] 前記蒸着層に対して前記アンカーコート層とは反対側にガスバリア被覆層を更に備える、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリアフィルムと、ポリプロピレン樹脂を含有するシーラント層と、を備える、包装材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 9/00**(2006.01)i; **B32B 27/32**(2006.01)i; **B65D 65/40**(2006.01)i

FI: B32B27/32 E; B32B9/00 A; B65D65/40 D

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)

B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2021/125100 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) paragraphs [0004], [0010], [0022]-[0028], [0042], claims, drawings	1-4
A	JP 2001-47552 A (TORAY IND., INC.) 20 February 2001 (2001-02-20) entire text	1-4
A	JP 7-329258 A (TORAY IND., INC.) 19 December 1995 (1995-12-19) entire text	1-4
A	JP 61-58734 A (TORAY IND., INC.) 26 March 1986 (1986-03-26) entire text	1-4

☐ 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

06 January 2023

Date of mailing of the international search report

17 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/039725

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/125100	A1	24 June 2021	(Family: none)	
JP	2001-47552	A	20 February 2001	(Family: none)	
JP	7-329258	A	19 December 1995	(Family: none)	
JP	61-58734	A	26 March 1986	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B27/32 E; B32B9/00 A; B65D65/40 D										
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）） B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40										
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>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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								
X	WO 2021/125100 A1（凸版印刷株式会社）24.06.2021（2021-06-24） 0004, 0010, 0022-0028, 0042, 請求の範囲, 図面	1-4								
A	JP 2001-47552 A（東レ株式会社）20.02.2001（2001-02-20） 全文	1-4								
A	JP 7-329258 A（東レ株式会社）19.12.1995（1995-12-19） 全文	1-4								
A	JP 61-58734 A（東レ株式会社）26.03.1986（1986-03-26） 全文	1-4								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 06.01.2023	国際調査報告の発送日 17.01.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/039725

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/125100	A1	24.06.2021	(ファミリーなし)	
JP	2001-47552	A	20.02.2001	(ファミリーなし)	
JP	7-329258	A	19.12.1995	(ファミリーなし)	
JP	61-58734	A	26.03.1986	(ファミリーなし)	