(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
2007 年3 月8 日 (08.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/026751 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317080

(22) 国際出願日: 2006 年8 月30 日 (30.08.2006)

(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2005-250609 2005 年8 月31 日 (31.08.2005) JP
特願2006-097222 2006 年3 月31 日 (31.03.2006) JP
特願2006-210823 2006 年8 月2 日 (02.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川原 千春 (OKAWARA, Chiharu) [JP/JP]; 〒3001201 茨城県牛久市東猯穴町１０００番地 三菱樹脂株式会社 筑波製造所内 Ibaraki (JP). 吉田 重信 (YOSHIDA, Shigenobu) [JP/JP]; 〒3001201 茨城県牛久市東猯穴町１０００番地 三菱樹脂株式会社 筑波製造所内 Ibaraki (JP). 蜂須賀 亨 (HACHISUKA, Tooru) [JP/JP]; 〒3001201 茨城県牛久市東猯穴町１０００番地 三菱樹脂株式会社 筑波製造所内 Ibaraki (JP). 竹村 元良 (TAKEMURA, Motoyoshi) [JP/JP]; 〒3001201 茨城県牛久市東猯穴町１０００番地 三菱樹脂株式会社 筑波製造所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 大谷特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** GAS BARRIER MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリア性積層フィルム

(57) **Abstract:** Disclosed is a film which can be industrially coated easily and exhibits excellent gas barrier property without being subjected to a high-temperature heat treatment. This film exhibits good gas barrier property right after production, and maintains the excellent gas barrier property while exhibiting excellent hot water resistance and printing resistance. Specifically disclosed is a gas barrier multilayer film having a resin layer on an inorganic thin film formed on at least one surface of a base film. The resin layer is formed by applying (1) an aqueous dispersion containing a polyvinyl alcohol (a), an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (b) and inorganic particles (c); (2) an aqueous dispersion containing an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (b), inorganic particles (c) and/or a crosslinking agent (d); or (3) an aqueous dispersion containing a polyvinyl alcohol (a), an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (b), inorganic particles (c) and a crosslinking agent (d), onto the inorganic thin film surface. Also specifically disclosed is a method for producing such a gas barrier multilayer film.

(57) 要約: 工業的コーティングが容易であり、高温加熱処理を行わなくとも優れたガスバリア性を発現し、優れたガスバリア性を維持しつつ、製造直後から高いガスバリア性を示し、優れた耐熱水性、耐印刷性を有するフィルムを提供する。 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、（１）（ａ）ポリビニルアルコール、（ｂ）エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び（ｃ）無機粒子を含有する水性分散液、（２）（ｂ）エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、（ｃ）無機粒子及び／又は（ｄ）架橋剤とを含有する水性分散液、又は（３）（ａ）ポリビニルアルコール、（ｂ）エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、（ｃ）無機粒子、及び（ｄ）架橋剤を含有する水性分散液、を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム、及びその製造方法。

WO 2007/026751 A1

明 細 書

ガスバリア性積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、各種の包装材等として好適に使用できる、ガスバリア性に優れた積層フィルム、積層体及びその製造方法に関する。

従来より、プラスチックフィルムを基材とし、その表面に酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機薄膜を形成したガスバリア性プラスチックフィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装に広く利用されている。また、このガスバリア性プラスチックフィルムについては、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートや真空断熱材としての新しい用途にも注目されている。

[0002] このような無機薄膜を形成してなるガスバリア性プラスチックフィルムに関しては、ガスバリア性の低下防止あるいは更にガスバリア性を高めることを目的として種々の改良が検討されており、例えば、セラミックの蒸着層面に、ポリビニルアルコールと、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の水性分散液をコーティングする方法(特許文献1参照)、無機材料の蒸着膜上に、ポリビニルアルコールとポリカルボン酸またはその部分中和物を含有する混合物から形成された耐水性フィルムが積層された複合蒸着フィルム(特許文献2参照)、また、金属酸化物蒸着プラスチックフィルムの蒸着面上に、金属酸化物ゾルをコーティングし、更に該コーティング層上にシーラント層を積層した積層構造体(特許文献3参照)、更には、蒸着面上にポリビニルアルコールのコーティング層を設ける方法(特許文献4参照)、蒸着面にエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の水性分散体をコーティングする方法(特許文献5参照)等が開示されている。

[0003] しかしながら、上記方法やフィルム等においては、ガスバリア性はある程度改善されるものの、例えば、高温長時間の加熱処理を行わないとガスバリア性が発現しない点や、ボイル処理やレトルト処理などに代表される過酷な熱水処理条件の下でのガスバリア性や、接着強度あるいは機械的強度、無機薄膜面側に印刷した後のガスバリ

ア性(耐印刷性)については未だ不十分であり、また、高速グラビアコーティングなどに対する適性もまた十分ではなく、その改善が望まれていた。

[0004] 特許文献1:特開2003－49035号公報

特許文献2:特開平8－39716号公報

特許文献3:特開平5－9317号公報

特許文献4:特開2000－185375号公報

特許文献5:特開2002－361777号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、優れたガスバリア性を維持しつつ、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れた耐熱水性を有するフィルムを提供することにある。

また、本発明の課題は、工業的コーティングが容易であり、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れた耐熱水性を有する積層フィルムを提供することにある。

更に、本発明の課題は、工業的コーティングが容易であり、高温加熱処理を行わなくとも優れたガスバリア性を発現し、更に製造直後から高いガスバリア性を示し、また優れた耐熱水性、耐印刷性を有するフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は、

(1)基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子を含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム(以下、「第1発明」という)、

(2)基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)無機粒子及び(d)架橋剤から選ばれる少なくとも一種とを含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム(以下、「第2発明」という)、

(3)基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子、及び(d)架橋

剤を含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム(以下、「第3発明」という)、及び

(4)上記(1)～(3)の各々のガスバリア性積層フィルムの製造方法(以下、まとめて「第4発明」という)、

に関する。

発明の効果

[0007] 第1発明によれば、優れたガスバリア性を維持しつつ、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れた耐熱水性を有することにより、例えばボイル後のガスバリア性、接着強度に優れるとともに、機械的強度、特に易裂性に優れたガスバリア性積層フィルムを提供することができる。

第2発明によれば、工業的にコーティングが容易であり、製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ優れた耐熱水性を有することにより、例えばボイル後のガスバリア性、接着強度に優れるとともに、易裂性などの機械的強度に優れたガスバリア性積層フィルムを提供することができる。

また、第3発明によれば、高速グラビアコーティングなどの工業的コーティングが容易であり、高温加熱処理を行わなくとも優れたガスバリア性を発現し、更に製造直後から高いガスバリア性を示し、かつ耐印刷性に優れ、また優れた耐熱水性を有することにより、ボイル後やレトルト後のガスバリア性、接着強度に優れたガスバリア性積層フィルムを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明を詳細に説明する。

第1～3発明(以下、まとめて「本発明」ということがある)の各々ガスバリア性積層フィルムの基材フィルムとしては熱可塑性高分子フィルムが好ましく、その原料としては、通常の包装材料に使用しうる樹脂であれば特に制限なく用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン－2，6－ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレン－酢酸ビニル共重

合体部分加水分解物（EVOH）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などが挙げられる。これらの中では、フィルム強度、コストなどの点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコールが好ましい。

また、上記基材フィルムは、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を含有することができる。

[0009] 基材フィルムとして用いられる熱可塑性高分子フィルムは、上記の原料を用いて成形してなるものであるが、基材として用いる際は、未延伸であってもよいし延伸したものであってもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかる基材フィルムは、従来公知の方法により製造することができ、例えば、原料樹脂を押出機により溶融し、環状ダイやTダイにより押出して、急冷するなどの方法により実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、フィルムの流れ（縦軸）方向及び／又はフィルムの流れ方向とそれに直角な（横軸）方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。

基材フィルムの厚さは、本発明のガスバリア性積層フィルムの基材としての機械強度、可撓性、透明性等の点から、その用途に応じ、通常5～500μm、好ましくは10～200μmの範囲で選択され、厚さが大きいシート状のものも含む。また、フィルムの幅や長さについては特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

[0010] なお、上記基材フィルムには、無機薄膜との密着性向上のため、アンカーコート剤を塗布することが好ましい。アンカーコート剤としては、溶剤性又は水性のポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、イソシアネート基含有樹脂、アルコキシル基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独、あるいは2種以上

組み合わせて使用することができる。中でも、密着性、耐熱水性の点から、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、イソシアネート含有樹脂及びこれらの共重合体から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、更には、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂の1種類以上と、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、イソシアネート基含有樹脂の1種類以上を組み合わせたものが好ましい。

[0011] アンカーコート層の厚さは0．005～5μm、更に0．01～1μmであることが好ましい。上記範囲内であれば、滑り性が良好であり、アンカーコート層自体の内部応力による基材フィルムからの剥離もほとんどなく、また、均一な厚さを保つことができ好ましい。

また、基材フィルムへのアンカーコート剤の塗布性、接着性を改良するため、アンカーコート剤の塗布前にフィルムに通常の化学処理、放電処理などの表面処理を施してもよい。

[0012] 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成する無機薄膜を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、炭化水素等、あるいはこれらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられるが、好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、炭化水素（例えば、ダイアモンドライクカーボンなどの炭化水素を主体とした物質）である。特に、酸化珪素又は酸化アルミニウムは、高いガスバリア性が安定に維持できる点で好ましい。

無機薄膜の形成方法としては、蒸着法、コーティング法などの方法がいずれも使用できるが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。この蒸着法は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどのPVD（物理的気相蒸着）、CVD（化学的気相蒸着）等の方法を含む。

無機薄膜の厚さは、一般に0．1～500nmであるが、好ましくは0．5～40nmである。上記範囲内であれば、十分なガスバリア性が得られ、また、無機薄膜に亀裂や剥離を発生させることなく、透明性にも優れている。

[0013] 上記の無機薄膜上に設ける樹脂層は、「(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・

不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子を含有する水性分散液」(以下、「本発明の水性分散液1」ということがある)、「(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)無機粒子及び(d)架橋剤から選ばれる少なくとも一種とを含有する水性分散液」(以下、「本発明の水性分散液2」ということがある)、又は「(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子、及び(d)架橋剤を含有する水性分散液」(以下、「本発明の水性分散液3」ということがある)(以上、まとめて「本発明の水性(分散)液」ということがある)を塗布してなる。本発明の水性(分散)液及び該水性(分散)液を塗布してなる樹脂層について、以下に説明する。

[0014] 第1発明について

本発明の水性分散液1は、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子を含有する。

(a)ポリビニルアルコール(PVA)

ポリビニルアルコールは公知の方法で得ることができ、通常は、酢酸ビニルの重合体をケン化することで得ることができる。ケン化度は80%以上のものが使用でき、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上であることがガスバリア性の点から好ましい。

その平均重合度は、通常200～3500であり、ガスバリア性、強度、塗工性の点で、好ましくは300～2000、より好ましくは500～1500である。また、ポリビニルアルコールとしては、40%以下の割合でエチレンを共重合したものも用いることができ、カルボキシル等の変性を行ったものも用いることができる。ケン化度、平均重合度は、JIS K 6726(ポリビニルアルコール試験方法)に従い測定することができる。

ポリビニルアルコールの水性液は、例えば、ポリビニルアルコール樹脂を常温水中で攪拌しながら供給して昇温し、80～95℃で30～60分攪拌することで調製することができる。

[0015] (b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸との共重合体であ

り、中でも汎用性の点からエチレンとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体が好ましい。このエチレン－不飽和カルボン酸共重合体は任意の他の単量体を含んでいてもよい。

[0016] エチレン・不飽和カルボン酸共重合体における、エチレン成分は汎用性、柔軟性の点から好ましくは65～90質量%、更に好ましくは70～85質量%であり、不飽和カルボン酸成分は好ましくは10～35質量%、更に好ましくは15～30質量%である。上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の、JIS K 7210(プラスチック－熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト及びメルトボリュームフローレイトの試験方法)に規定される190℃、2．16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、フィルムの耐屈曲性の点から、好ましくは30～2000g／10分、より好ましくは60～1500g／10分、更に好ましく80～1200g／10分である。数平均分子量は、2000～250000の範囲が好ましい。

[0017] 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体に含まれていてもよい他の単量体成分としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素、二酸化硫黄等由来のものを挙げることができ、これらの単量体成分は0～50質量%の割合で含有することができる。このようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、公知の方法、例えば、高温、高圧下でのラジカル重合などの方法によって得ることができる。

[0018] 本発明においては、ガスバリア性、層間密着性などの点から、上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、その中和物を含むことが好ましく、該エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の中和度はガスバリア性の点から、好ましくは10～100%、更に好ましくは20～100%、特に好ましくは40～100%である。なお、中和度は、下記の式により求めることができる。

中和度＝(A／B)×100(%)

A:中和されたエチレン・不飽和カルボン酸共重合体1g中の中和されたカルボキシル基のモル数

B:中和する前のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体1g中のカルボキシル基のモル数

水性分散液の場合は、簡便的に、上記Aを(溶媒中の金属イオン数)x(その金属イオンの価数)とし、Bを中和する前のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の数として、算出することができる。

[0019] エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の部分中和物としては、ポリビニルアルコールや無機粒子への影響の点から、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアルカリ金属塩が好ましく、該アルカリ金属塩としては、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが挙げられる。

本発明のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、ガスバリア性の点から、上記共重合体とアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の中から選ばれる少なくとも1種を含む分散媒とからなる水性分散液として用いることが好ましく、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の有するカルボキシル基の全モル数に対して、中和度が上記値となるように上記分散媒を用いたものが用いられる。

[0020] エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と上記分散媒から水性分散液を製造するには、例えば、撹拌可能な容器に、所定量の水と上記両原料を供給し、90～150℃の温度で10分ないし2時間程度攪拌することによって得ることができる。このようにして得られた水性分散液は、安定性に優れており、長期に保存しても粒径や粘度が大幅に変化することがない。

本発明においては、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、更に2価あるいは3価の金属を含有してもよい。このような2価あるいは3価の金属は分散媒と共に水性分散液を製造する際に酸化物として添加することで分散が可能である。また、酸化物以外に炭酸金属塩、硫酸金属塩の形で導入することもできる。その配合量は、エチレン－不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基のモル数に対して0～60モル%の割合で導入できる。

本発明においては、上記エチレン－不飽和カルボン酸共重合体は、1種で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0021] (c)無機粒子

本発明に使用する無機粒子には特に制限はなく、例えば無機フィラーや無機層状化合物、金属酸化物ゾル等の公知のものをいずれも使用することができる。

無機フィラーの例としては、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、チタン、亜鉛、鉄などの酸化物、水酸化物、水和物、炭酸化物及びこれらの混合物、複合物等が挙げられる。

無機層状化合物の例としては、カオリナイト族、スメクタイト族、マイカ族等に代表される粘土鉱物が挙げられ、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト等を用いることができる。

金属酸化物ゾルの例としては、ケイ素、アンチモン、ジルコニウム、アルミニウム、セリウム、チタン等の金属酸化物またはそれらの混合物が挙げられる。中でも、耐熱水性、ガスバリア性などの点から、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の加水分解縮合可能な反応性官能基を有するものが好ましく、特に反応性官能基中、シラノール基を10～100モル%、更に20～100モル%含有するものが好ましく用いられる。

本発明においては、上記無機粒子としては、汎用性、安定性の点からシリカ粒子が好ましく用いられる。上記無機粒子は、1種で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0022] 無機粒子は、その平均粒子径は、耐熱水性、耐凝集破壊性の点から、その下限値が、好ましくは0．5nm、より好ましくは1nmであり、また、その上限値は好ましくは2μm、より好ましくは200nm、より好ましくは100nm、より好ましくは25nm、より好ましくは10nm、更に好ましくは5nmである。具体的には、上記平均粒子径は、0．5～2μmであることが好ましく、より好ましくは0．5～200nm、より好ましくは0．5～100nm、より好ましくは0．5～25nm、より好ましくは1～20nm、より好ましくは1～10nm、更に好ましくは1～5nmである。

[0023] 上記無機粒子の平均粒子径は、例えば、窒素ガス吸着（BET）法、電子顕微鏡観察法、小角X線散乱分析法、動的光散乱法などの方法により測定することができるが、本発明においては、動的光散乱法により測定した値を用いる。

耐ボイル性、耐レトルト性などの耐熱水性と易裂性を持たせるには、樹脂との分子レベルの高い混和性、適度な凝集性が必要であり、そのためには、無機成分が粒子

形状であり、かつ小粒子径であり、水酸基を持つことが好ましい。上記観点から、水酸基を有する、平均粒子径0．5～200nm、更に1～200nm、更に1～100nmの無機粒子が好ましい。

[0024] 無機粒子の調製方法は特に限定はされないが、例えば、国際公開パンフレットWO95／17349号の第2頁16行～10頁26行、あるいは特開平6－16414号公報の段落[0012]～[0031]に記載された方法、具体的には、アルコキシシランを加水分解し熟成する方法や、水ガラスを溶解しイオン交換し濃縮するなどの方法により調製することができる。前者調製方法の場合の官能基比率の算出は、例えば上記国際公開パンフレットの第15頁19行～16頁8行に記載された方法で行うことができ、後者調製方法の場合はシラノール基100モル%と見積もることができる。

一般に、アルコキシシランの使用については、樹脂にアルコキシシランまたはその加水分解物を混合した塗布液を無機薄膜フィルムに塗布することが知られているが、アルコキシシランやその加水分解物は、凝集応力が大変強いため、むしろ無機薄膜を損傷し、ガスバリア性を低下させてしまう。特に熱水下においてはその傾向は甚だしい。本発明では、アルコキシシランを加水分解縮合し熟成させ部分架橋反応を十分進ませることにより、シリカを粒子形状とし且つ好ましくはシラノール基を含有させたものを用いることにより、塗布層の樹脂成分との相互作用や凝集力を調整することが出来る。

[0025] 第1発明においては、(a)ポリビニルアルコール，(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子を含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層中、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計固形分量に対し、ガスバリア性、耐印刷性の点から(a)ポリビニルアルコールを10～95質量%含有することが好ましく、20～90質量%含有することが更に好ましい。また、ガスバリア性、耐熱水密着性の点から、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体を3～80質量%含有することが好ましく、5～40質量%含有することが更に好ましく、耐熱水性、易裂性の点から(c)無機粒子を2～80質量%含有することが好ましく、2～50質量%含有することが更に好ましい。水性分散液中における各成分含有量についても、上記樹脂層中の量となるような量であればよく、上記と同様の含有量であることが好ましい。

[0026] 本発明の水性分散液1においては、(a)ポリビニルアルコールと(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の含有割合[(a)／(b)]を、固形分質量比で95／5ないし25／75、更に80／20ないし50／50とすることが好ましく、これによって、この水性分散液を無機薄膜蒸着面に塗布した際には、蒸着面の保護機能を有し、且つ製造直後から高いガスバリア性を発揮し、接着剤や、接着性樹脂層との接着性に優れる積層蒸着フィルムを得ることができる。

[0027] 本発明の水性分散液の調製方法は特に限定はされないが、例えば、各ポリマーを水に溶解させて、これに無機粒子あるいはその水性液を添加する方法、各ポリマーの水性液及び無機粒子あるいはその水性液を混合する方法、ポリビニルアルコール水溶液中で各モノマーを重合させ、その後に無機粒子あるいはその水性液を添加する方法、ポリビニルアルコール水溶液中で各モノマーを重合させた後、アルカリで中和し、これに無機粒子あるいはその水性液を添加する方法などの方法により調製することができる。上記の場合においては、アルコール類などの水以外の溶剤を用いて混合物を調製してもよい。

[0028] 第2発明について

本発明の水性分散液2は、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)無機粒子及び(d)架橋剤から選ばれる少なくとも一種とを含有する。

(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子については、上記第1発明について述べたものと同様のものを使用することができる。

[0029] (d)架橋剤

架橋剤としては、前記(b)成分のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の反応性官能基と反応して、これらを架橋し得る化合物であればよく、特に制限されず、上記反応性官能基に対応した様々な基を有する化合物を挙げることができる。

上記(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の反応性官能基としては、カルボキシル基や塩型カルボン酸基を始め、所望によりさらに共重合される他の成分によって、その他の活性水素をもつ様々な官能基が挙げられる。当該架橋剤における架橋性官能基としては、上記のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の反応性官能基と反応し得る基、例えばカルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基、エポキシ基

、メチロール基、アルデヒド基、酸無水物基、アジリジニル基などが挙げられるが、混合した水性分散液の安定性の点から、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基又はエポキシ基が好ましい。これらの架橋性官能基は、1分子中に1種導入されていてもよく、2種以上導入されていてもよいが、架橋性の点から、上記架橋性官能基は、1分子中に2個以上導入されていることが肝要である。

[0030] 当該架橋剤としては、上記の架橋性官能基を有する水性重合体が好ましく、特にエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基や塩型カルボン酸基との反応性に優れ、所望の性能を有する架橋樹脂膜を与えるオキサゾリン基、カルボジイミド基、エポキシ基、イソシアネート基などを分子内に2個以上有する水性重合体が好適である。

前記分子内にオキサゾリン基を2個以上有する水性重合体としては、(イ)オキサゾリン基含有単量体及び必要に応じて用いられる(ロ)エチレン性不飽和単量体を重合してなるものを用いることができる。

ここで、(イ)成分のオキサゾリン基含有単量体としては、例えば2－ビニル－2－オキサゾリン、2－ビニル－4－メチル－2－オキサゾリン、2－ビニル－5－メチル－2－オキサゾリン、2－イソプロペニル－2－オキサゾリン、2－イソプロペニル－4－メチル－2－オキサゾリン、2－イソプロペニル－5－エチル－2－オキサゾリンなどを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、中でも2－イソプロペニル－2－オキサゾリンが工業的に入手しやすく、好適である。

[0031] 一方、必要に応じて用いられる(ロ)成分のエチレン性不飽和単量体としては、オキサゾリン基と反応せず、前記(イ)成分と共重合可能な単量体であればよく、特に制限されず、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2－エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2－ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2－アミノエチル及びその塩等の(メタ)アクリル酸エステル類;(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類;(メタ)アクリルアミド、N－メチロール(メタ)アクリルアミド、N－(2－ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類;メチルビニ

ルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類;エチレン、プロピレン等のα－オレフィン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲンα，β－不飽和単量体類;スチレン、α－メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等のα，β－不飽和芳香族単量体類が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0032] 分子内にオキサゾリン基を2個以上有する水性重合体は、前記(イ)成分のオキサゾリン基含有単量体と、必要に応じて用いられる前記(ロ)成分のエチレン性不飽和単量体とを、従来公知の重合法によって、水性媒体中で溶液重合を行うことにより製造することができる。この際、水性媒体としては、水、又は水と、それに対して混和性を有する有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ターシャリーブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン等との混合溶液が挙げられる。

[0033] 前記(イ)成分のオキサゾリン基含有単量体の使用量は特に制限はないが、単量体全量に基づき、5質量%以上であることが好ましい。この量が5質量%以上であれば重合体中の架橋性官能基の含有量が十分となり、架橋剤としての効果が良好に発揮される。

また、この重合体に水性を付与するために、全単量体中の親水性単量体の割合は50質量%以上であることが好ましく、特に70質量%以上であることが好ましい。該親水性単量体としては、(イ)成分のオキサゾリン基含有単量体及び(ロ)成分のエチレン性不飽和単量体の中の(メタ)アクリル酸2－ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2－アミノエチル及びその塩、(メタ)アクリルアミド、N－メチロール(メタ)アクリルアミド、N－(2－ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明においては、分子内にオキサゾリン基を2個以上有する水性重合体として、ポリマーの後変性でオキサゾリン基を導入したものも使用することができる。オキサゾリン基の導入には、例えばニトリル基とアミノエタノール基との反応、ヒドロキシルアルキルアミド基の脱水反応などが利用可能である。

[0034] 次に、分子内にカルボジイミド基を2個以上有する水性重合体を製造するには、例えば、まずジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応により、イソシアネート末端カルボジイミド基含有重合体を製造する。

前記ジイソシアネート化合物としては、例えば1，5－ナフチレンジイソシアネート、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、4，4’－ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1，4－フェニレンジイソシアネート、2，4－トリレンジイソシアネート、2，6－トリレンジイソシアネート、ヘキサンメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－1，4－ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－4，4’－ジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] 前記ジイソシアネート化合物と共に、モノイソシアネート化合物などの末端イソシアネート基と反応する化合物を用いて、分子を適当な重合度に制御することもできる。末端を封止し重合度を制御するためのモノイソシアネート化合物としては、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が挙げられる。また、この他にも末端封止剤として、イソシアネート基と反応しうる活性水素含有化合物として、水酸基、イミノ基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、エポキシ基等を有する脂肪族、脂環式あるいは芳香族の化合物を使用することもできる。

前記ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応においては、カルボジドイミド化触媒を用いることができる。この触媒としては、例えば1－フェニル－2－ホスホレン－1－オキシド、3－メチル－2－ホスホレン－1－オキシド、1－エチル－2－ホスホレン－1－オキシドや、これらの3－ホスホレン異性体等のホスホレンオキシド等を使用することができる。

[0036] 次に、カルボジイミド基含有重合体を水性にするために、カルボジイミド基含有重合体の分子構造内に親水性セグメントを付与する。例えばイソシアネート基と反応性を有する官能基をもつ親水性セグメントを付与することにより、カルボジイミド基含有水性重合体を得ることができる。該親水性セグメントとしては、ジアルキルアミノアルコー

ルの四級アンモニウム塩(例えば2－ジメチルアミノエタノールの四級塩等)、ジアルキルアミノアルキルアミンの四級塩(例えば3－ジメチルアミノ－n－プロピルアミン等)、反応性ヒドロキシル基を少なくとも1個以上有するアルキルスルホン酸塩(例えばヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム等)、アルコキシ基で末端封鎖されたポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとの混合物(例えばメトキシ基またはエトキシ基で末端封鎖されたポリエチレンオキサイド等)などを用いることができる。

[0037] エポキシ基を含む水性架橋剤としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、フェノールエチレンオキサイドグリシジルエーテル、ラウリルアルコールエチレンオキサイドグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、ポリオキシエチレンポリオール化合物と酸無水物化合物とを反応させて得られるカルボキシル基含有化合物と、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とを、反応せしめて得られる水溶性エポキシ樹脂や、該水溶性エポキシ樹脂と分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とを混合して得られる自己乳化性エポキシ樹脂組成物も挙げられる。

ポリオキシエチレンポリオール化合物としては、例えば一般式$R[(OCH_2CH_2)_mOH]_n$ (Rは、n個の活性水素基を有する、多価アルコール残基、多核多価フェノール残基、多価カルボン酸残基)で示されるポリオキシエチレンポリオールがある。

上記酸無水物化合物は特に限定されるべきものではないが、好ましくは、芳香族酸無水物、例えば、無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメッリット酸;環状脂肪族酸無水物、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等を挙げることができ、最も好ましくはヘキサヒドロ無水フタル酸である。

[0038] 分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂も特に限定されるべきものではなく、公知のエポキシ樹脂を全て使用することができるが、好ましいものとして次の

ものを例示することができる。例えば、エピクロルヒドリンもしくはβ－メチルエピクロルヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールFもしくは、ビスフェノールスルホンから得られるエポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール、1，6－ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のような多価アルコールのポリグリシジルエーテル、アジピン酸、フタル酸、ダイマー酸などのポリカルボン酸のポリグリシジルエステル及びポリグリシジルアミン等である。更に、上記のエポキシ樹脂をビスフェノールAやビスフェノールFのようなポリフェノール類、あるいは、アジピン酸やセバチン酸のようなポリカルボン酸で変性したエポキシ樹脂も好ましく利用できる。

[0039] また、イソシアネート基を含む水性架橋剤としては、例えば、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート及び／又はイソホロンジイソシアネートをそれぞれ原料とした、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレタン基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、ビュレット基含有ポリイソシアネート、カルボジイミド基含有ポリイソシアネート、及びウレトンイミン基含有ポリイソシアネートからなる群から選ばれた1種以上を主体成分とするポリイソシアネート;イソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個以上有する親水性界面活性剤、または少なくとも3個のポリエチレンオキシドユニットを含有するポリエチレンエーテルアルコール、及び原料となる脂肪酸とヒドロキシル基含有化合物の炭素数の和が8以上でイソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個以上有する脂肪酸エステル、を反応させて得られる自己乳化型ポリイソシアネート等が挙げられる。

また、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート及び／又はイソホロンジイソシアネートと活性水素基含有化合物との反応によるウレタン基含有ポリイソシアネート、あるいはこれらジイソシアネート化合物のアロファネート化反応、カルボジイミド化反応、ウレトンイミン化反応、ビウレット化反応によるポリイソシアネート(イソシアネート変性体)を挙げることができる。

[0040] 第2発明における本発明の水性分散液2には、水性分散液2－1として、(b)エチレ

ン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)無機粒子とを含有するものを包含し、それらの含有割合は、(b)／(c)固形分質量比で、95／5～25／75であることが好ましい。すなわち、形成される樹脂層中に、(b)成分と(c)成分の合計固形分量に対し、(c)無機粒子を5～75質量%の割合で含有することが好ましい。これにより、無機薄膜面に、所望の物性をもつ樹脂層を形成することができ、本発明の目的が達せられる。前記(b)／(c)固形分質量比は、90／10～30／70であることがより好ましい。

また、本発明の水性分散液2は、水性分散液2－2として、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(d)架橋剤とを含有するものを包含し、それらの含有割合は、(b)／(d)固形分質量比で97／3～50／50であることが好ましい。すなわち、形成される樹脂層中に、(b)成分と(d)成分の合計固形分量に対し、(d)架橋剤を3～50質量%の割合で含有することが好ましい。これにより、無機薄膜面に、所望の物性を持つ樹脂層を形成することができ、本発明の目的が達せられる。前記(b)／(d)固形分質量比は、90／10～60／40であることがより好ましい。

[0041] 一方、本発明の水性分散液2は、水性分散液2－3として、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c) 無機粒子と、(d)架橋剤とを含有するものを包含し、それらの含有割合は、(b)成分と(c)成分と(d)成分の合計固形分量に対し(形成される樹脂層中に)、(c)成分の無機粒子が5～75質量%及び(d)成分の架橋剤が3～50質量%の割合で含有することが好ましい。その場合、(c)成分無機粒子の(d)成分架橋剤に対する固形分量比[(d)／(c)]は0．1～10であることが好ましく、0．1～5であることがより好ましい。これにより、無機薄膜面に、所望の物性をもつ樹脂層を形成することができ、本発明の目的が達せられる。該合計固形分量に対し、無機粒子が10～65質量%及び／又は架橋剤が5～40質量%割合で含有することがより好ましい。

[0042] 本発明の水性分散液2の調製方法については特に制限はなく、例えば、以下に示す方法によって調製することができる。

まず、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、アンモニア及び／又はアルカリ金属水酸化物を含む分散媒とからなる水性分散液(z)を調製し、水性分散液2－1の場合は、前記水性分散液(z)と無機粒子又はその水性分散液とを均質に混合することにより、調製することができる。水性分散液2－2の場合は、前記水性分散液(z)と、

分子内に架橋性官能基2個以上を有する水溶性重合体からなる架橋剤又はその水性液とを均質に混合することにより調製することができる。

水性分散液2－3の場合は、前記水性分散液(z)と、無機粒子又はその水性液と、架橋性官能基2個以上を有する水溶性重合体からなる架橋剤又はその水性液とを均質に混合することにより調製することができる。

[0043] 第3発明について

本発明の水性分散液3は、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子、及び(d)架橋剤を含有する。

(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子、及び(d)架橋剤については、いずれも上記第1発明又は第2発明において述べたものと同様のものを使用することができる。なお、(d)架橋剤については、前記(a)成分のポリビニルアルコール及び／又は(b)成分のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の反応性官能基と反応して、これらを架橋し得る化合物が特に制限されず使用でき、前記第2発明と同様の上記反応性官能基に対応した様々な基を有する化合物を挙げることができる。

[0044] 第3発明においては、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子、及び(d)架橋剤を含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するが、該樹脂層中、ガスバリア性、耐印刷性の点から、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(d)成分の合計固形分量に対し、(a)ポリビニルアルコールを5～70質量%含有することが好ましく、10～30質量%含有することが更に好ましい。また、ガスバリア性、高速グラビアコーティング性、耐熱水密着性の点から、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体を10～70質量%含有することが好ましく、20～60質量%含有することが更に好ましく、高速グラビアコーティング性、耐印刷性、耐熱水密着性の点から、(c)無機粒子を20～70質量%含有することが好ましく、30～60質量%含有することが更に好ましい。また、耐熱水性の点から、(d)架橋剤を2～30質量%含有することが好ましく、3～10質量%含有することが更に好ましい。水性分散液中における各成分含有量は、上記樹脂層中の含有量となる量であればよく、同様の観点から、上記と同様の量であることが好ましい。

[0045] 上記観点から、本発明においては、(a)ポリビニルアルコールと(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の含有割合[(a)／(b)]は、印刷後及び又は熱水処理後のバリア性や密着性、高速コーティング性の点から、固形分質量比で90／10ないし5／95であることが好ましく、より好ましくは80／20ないし10／90であり、更に好ましくは60／40ないし20／80である。

また、(a)ポリビニルアルコールと(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の合計量に対する(c)無機粒子の含有割合[((a)＋(b))／(c)]は、印刷後及び又は熱水処理後の密着性、高速コーティング性の点から、固形分質量比で25／75ないし90／10であることが好ましく、より好ましくは40／60ないし85／15であり、更に好ましくは50／50ないし75／25である。

また、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体に対する(d)架橋剤の含有割合(b)／(d)は、熱水処理後のバリア性、高速コーティング性の点から、固形分質量比で98／2ないし40／60であり、より好ましくは95／5ないし70／30であり、更に好ましくは93／7ないし80／20である。

[0046] 本発明の水性分散液3の調製方法は特に限定はされないが、例えば、各樹脂を水に溶解させて、これに無機粒子あるいはその水性液、架橋性官能基2個以上を有する水性重合体からなる架橋剤又はその水性液を添加する方法、各樹脂の水性液及び無機粒子あるいはその水性液、架橋性官能基2個以上を有する水性重合体からなる架橋剤又はその水性液を混合する方法、ポリビニルアルコール水溶液中で各モノマーを重合させ、その後に無機粒子あるいはその水性液、架橋性官能基2個以上を有する水性重合体からなる架橋剤又はその水性液を添加する方法、ポリビニルアルコール水溶液中で各モノマーを重合させた後、アルカリで中和し、これに無機粒子あるいはその水性液、架橋性官能基2個以上を有する水性重合体からなる架橋剤又はその水性液を添加する方法などの方法により調製することができる。上記の場合においては、アルコール類などの水以外の溶剤を用いて混合物を調製してもよい。

[0047] 第1～3全ての発明について

本発明の水性(分散)液には、必要に応じて、公知の各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコ

ール、ポリプロピレングリコールなどの多価アルコール、シランカップリング剤、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノアセテート等のエステル類、酸化防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、染料、抗菌剤、滑剤、無機充填剤、ブロッキング防止剤、接着剤等を挙げる事ができる。

[0048] さらに、本発明の水性(分散)液は、他の樹脂の水性分散液と混合して使用する事もできる。そのような樹脂水性分散液としては、ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂、メタクリルアミド樹脂、アクリロニトリル樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、ポリウレタン樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、ハイインパクトポリスチレン樹脂、ブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、ポリエチレン樹脂、酸化ポリエチレン樹脂、プロピレン－エチレン共重合体、無水マレイン酸グラフト－プロピレン－エチレン共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、EPDM、フェノール系樹脂、シリコーン樹脂等の水性分散液の単独または2種以上を挙げることができる。

[0049] 無機薄膜面への本発明の水性(分散)液の塗布は、公知のコーティング方法が適宜採択される。例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーター、スプレイあるいは刷毛を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。また、蒸着フィルムを本発明の水性分散体に浸漬して行ってもよい。本発明においては、高速グラビアコーティングにおいても、良好な塗布性を得ることができる。塗布後は、80～200℃程度の温度での熱風乾燥、熱ロール乾燥などの加熱乾燥や、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法を用いて水分を蒸発させることができる。これにより、均一なコーティング樹脂層を有する積層フィルムが得られる。

本発明の積層フィルムにおいて、樹脂層の厚みは特に限定されるものではないが、通常、0．05～20μmであるが、印刷諧調性、コストなどの点から、0．05～10μm

が好ましく、より好ましくは0．1～2μmである。この樹脂層には、耐水性、耐久性を高めるために、電子線照射による架橋処理を行う事もできる。

[0050] 本発明のガスバリア性積層フィルムとしては、上述の構成層に必要に応じ更に追加の構成層を積層した各種ガスバリア性積層フィルムあるいは積層体が用途に応じて使用できる。追加の構成層としては、プラスチックフィルム及び／又は紙が好ましく挙げられる。

通常の実施態様としては、上記樹脂層面及び／又は基材フィルム面上にプラスチックフィルムを設けたガスバリア性積層体が各種用途に使用される。上記プラスチックフィルムの厚さは、積層フィルムあるいは積層体の基材としての機械強度、可撓性、透明性等の点から、通常5～500μm、好ましくは10～200μmの範囲で用途に応じて選択される。また、その幅や長さは特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。例えば、樹脂層面又は基材フィルム上にヒートシールが可能な樹脂を使用することにより、ヒートシールが可能となり、種々の容器として使用できる。ヒートシールが可能な樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、アクリル系樹脂、生分解性樹脂等の公知の樹脂が例示される。

[0051] また、上記以外のガスバリア性積層フィルムの実施態様としては、樹脂層面上に印刷層を形成し、更にその上にヒートシール層やプラスチックフィルムを積層する積層体が挙げられる。印刷層を形成する印刷インクとしては、水性及び溶媒系の樹脂含有印刷インクが使用できる。ここで、印刷インクに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂又はこれらの混合物が例示される。更に、印刷インクには、帯電防止剤、光線遮光剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を添加してもよい。

[0052] 印刷層を設けるための印刷方法としては特に限定されないが、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等の公知の乾燥方法が使用

できる。

また、印刷層と、ヒートシール層やプラスチックフィルムとの間に紙又は他のプラスチックフィルムを少なくとも1層積層することが可能である。プラスチックフィルムとしては、本発明のガスバリア性積層フィルムに用いられる基材フィルムとしての熱可塑性高分子フィルムと同様のものが使用できる。中でも、十分な積層体の剛性及び強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール又は生分解性樹脂が好ましい。

[0053] 積層体構成の例としては、基材フィルムにポリエステルフィルムを用いた場合は、積層フィルムの樹脂層側にヒートシール層を積層した積層体などが挙げられ、その間に印刷層やポリアミドフィルム等を設ける態様も挙げられる。その場合、ポリアミドフィルムの127℃の熱水収縮率が15%以下であると、積層体の熱水処理時の寸法変化による応力が低く抑えられ、熱水処理後のガズバリア性が良好となる。

また、基材フィルムにポリアミドフィルム又はポリビニルアルコールフィルムを用いた場合は、積層フィルムの樹脂層側に印刷層やポリエステルフィルム、基材フィルム面側にヒートシール層を積層した積層体などが挙げられる。

[0054] 上記積層体の具体的態様としては、(ア)基材フィルムに二軸延伸ポリエステルフィルムを用い、(ア－1)積層フィルムの樹脂層面に厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層してなる積層体、又は、(アー2)積層フィルムの樹脂層面に厚さ5～100μmの二軸延伸ナイロン6フィルムと厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを順次積層してなる積層体、又は、(イ)基材フィルムに二軸延伸ポリアミドフィルムを用い、積層フィルムの樹脂層面に厚さ5～100μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを積層し、且つ積層フィルムの基材フィルム面に厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層して成る積層体であって、95℃あるいは120℃30分間の熱水処理を行った後の積層体の酸素透過率が、好ましくは30cc／m^2／24hr／MPa以下、より好ましくは20cc／m^2／24hr／MPa以下、更に好ましくは10cc／m^2／24hr／MPa以下のものが挙げられる。

[0055] 本発明においては、無機薄膜を形成した後、或いは樹脂層を形成した後、又は該樹脂層上に、あるいは基材フィルム上に、更に印刷層、プラスチックフィルム及び／

又は紙を積層した後に、ガスバリア性、膜質及び塗布層質の安定化等の点から加熱処理を施すことが好ましい。この加熱処理は、上記各段階のうち任意の2つ以上の段階で行ってもよい。

加熱処理は、ガスバリア性積層フィルム又は積層体を構成する要素の種類や厚さなどによりその条件が異なるが、必要な温度、時間を維持できる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオーブンや恒温室で保管する方法、熱風を吹き付ける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光を照射する方法、熱ロールや熱版と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが使用できる。また、取り扱いが容易な大きさにフィルムを切断してから加熱処理しても、フィルムロールのままで加熱処理してもよい。更に必要な時間と温度が得られる限りにおいては、コーター、スリッター等のフィルム製造装置の一部分に加熱装置を組み込み、製造過程で加熱を行うこともできる。

[0056] 加熱処理の温度は、使用する基材、プラスチックフィルム等の融点以下の温度であれば特に限定されないが、加熱処理の効果が発現するために必要な処理時間を適度に設定できることから60℃以上であることが好ましく、更に70℃以上で行うことが好ましい。加熱処理温度の上限は、ガスバリア性積層フィルム又は積層体を構成する要素の熱分解によるガスバリア性の低下を防止する観点から、通常200℃、好ましくは160℃である。処理時間は、加熱処理温度に依存し、処理温度が高い程、短くすることが好ましい。例えば、加熱処理温度が60℃の場合、処理時間は3日～6ヶ月程度、80℃の場合、処理時間は3時間～10日程度、120℃の場合、処理時間は1時間から1日程度、150℃の場合、処理時間は3～60分程度であるが、これらは単なる目安であって、ガスバリア性積層フィルム又は積層体を構成する要素の種類や厚さ等により適宜調整することができる。

[0057] 第4発明について

第1発明のガスバリア性積層フィルムの製造方法は、少なくとも、(A)基材フィルムの少なくとも一方の面に、蒸着法により無機薄膜を形成する工程、及び(B)該無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子を混合して得られた水性分散液を塗布する工程、を有するものであ

る。

第2発明のガスバリア性積層フィルムの製造方法は、(A)基材フィルムの少なくとも一方の面に、蒸着法により無機薄膜を形成する工程、及び(B)該無機薄膜面上に、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)無機粒子及び(d)架橋剤から選ばれる少なくとも一種とを含有する水性分散液を塗布する工程、を有するものである。

第3発明のガスバリア性積層フィルムの製造方法は、(A)基材フィルムの少なくとも一方の面に、蒸着法により無機薄膜を形成する工程、及び(B)該無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子及び(d)架橋剤を混合して得られた水性分散液を塗布する工程、を有するものである。

[0058] (A)基材フィルムの少なくとも一方の面に蒸着法等により無機薄膜を形成する工程により、前述のように、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得ることができる。この蒸着法としては、前述の無機薄膜の形成方法に用いた方法がいずれも用いられる。

また、(B)該無機薄膜面上に、本発明の水性(分散)液を塗布する工程としては、前述の(a)成分～(d)成分の各成分を使用することができ、このような水性分散液それぞれを前述の方法により調製し、これを上記無機薄膜面上に塗布する。

実施例

[0059] 以下に、本発明を実施例等を挙げて更に具体的に示すが、本発明は以下の実施例、比較例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例におけるフィルムの処理方法及び評価方法は、次の通りである。

＜ボイル処理＞

積層体をオートクレーブにて、熱水95℃、30分間処理し、積層体の周りに付着した水を拭き取り風乾させ、酸素透過率測定及びラミネート強度測定に供した。

＜レトルト処理＞

積層体をオートクレーブにて、熱水120℃、30分間処理し、積層体の周りに付着した水を拭き取り風乾させ、酸素透過率測定及びラミネート強度測定に供した。

[0060] ＜水蒸気透過率＞

JIS Z0222「防湿包装容器の透湿度試験方法」、JIS Z0208「防湿包装材量の透

湿度試験方法(カップ法)」の諸条件に準じ、次の手法で評価した。

透湿面積10．0cm×10．0cm角の各積層フィルム又は積層体を2枚用い、吸湿剤として無水塩化カルシウム約20gを入れ四辺を封じた袋を作製し、その袋を温度40℃相対湿度90%の恒温恒湿装置に入れ、48時間以上間隔で質量増加がほぼ一定になる目安として14日間まで、質量測定(0．1mg単位)し、水蒸気透過率を下記式から算出した。なお、表1には、3日目における水蒸気透過率の値を示す。

水蒸気透過率(g／m^2／24hr)＝(m／s)／t

m; 試験期間最後2回の秤量間隔の増加質量(g)

s; 透湿面積(m^2)

t; 試験期間最後2回の秤量間隔の時間(h)／24(hr)

[0061] ＜酸素透過率＞

酸素透過率測定装置(モダンコントロールズ社製「OX－TRN100型酸素透過率測定装置」)により、積層フィルム又は積層体を温度25℃、湿度80%RHの条件下で酸素透過率(cc／m^2／24hr／MPa)を測定した。

また、前述のように、試料を95℃でボイル処理したもの、及び120℃でレトルト処理したものの酸素透過率も上記と同様に行った。

[0062] ＜ラミネート強度＞

JIS Z1707に準じ、積層体を幅15mmの短冊状に切り出し、前述のように、95℃でボイル処理したもの、及び120℃でレトルト処理したのものの端部を一部剥離させ、剥離面に水を付着させながら剥離試験機(島津製作所製、製品名EZ－TEST)により100mm／分の速度でT型剥離を行い、ラミネート強度(g／15mm)を測定した。

＜易裂性＞

積層フィルム又は積層体に3mmのノッチを入れ、その両端を手で持ち前後に引き裂いた時に、積層フィルム又は積層体が伸びることなく、軽く引き裂けたか否かを○×評価した。

[0063] ＜印刷諧調性＞

積層フィルムの樹脂層面にグラビア印刷において20%諧調印刷を行い、200倍光学顕微鏡観察し、真円度(長径／短径)が1．5未満であり、網点の抜けの無い状態

を良好、そうでない場合を不良と判断した。

＜無機粒子の平均粒子径＞

MALVERN製「Zetasizer Nano」を用いて測定した。

[0064] なお、各水性(分散)液の調製方法は以下の通りである。

＜ポリビニルアルコール(PVA)水性液(a－1)の調製＞

ポリビニルアルコール(PVA、日本合成化学工業(株)製「ポバールN－300」、鹸化度98%以上)とイオン交換水を用い、固形分濃度10%水性液(a－1)を調製した。

＜ポリビニルアルコール(PVA)水性液(a－2)の調製＞

ポリビニルアルコール(PVA、日本合成化学工業(株)製「ゴーセノールNM－14」、ケン化度99モル%以上、重合度1400)をイオン交換水に攪拌しながら入れ、95℃で60分間溶解し、固形分濃度10%のPVA水性液(a－2)を得た。

＜ポリビニルアルコール(PVA)水性液(a－3)の調製＞

ポリビニルアルコール(PVA、日本合成化学工業(株)製「ゴーセノールNL－05」、ケン化度98．5モル%、重合度500)をイオン交換水に攪拌しながら入れ、95℃で60分間溶解し、固形分濃度10質量%のPVA水性液(a－3)を得た。

[0065] ＜エチレン・不飽和カルボン酸共重合体水性液(b－1)の調製＞

エチレン・アクリル酸共重合体(EAA)(アクリル酸20重量%、MFR：300g／10分)、アンモニア及びイオン交換水を95℃2時間攪拌混合して、中和度50%、固形分20%水性液(b－1)を調製した。

＜エチレン・不飽和カルボン酸共重合体水性液(b－2)の調製＞

エチレン・メタクリル酸共重合体(EMAA)(メタクリル酸20重量%、MFR：300g／10分)、水酸化ナトリウム、イオン交換水を95℃で2時間攪拌混合して、中和度60%、固形分20%水性液(b－2)を調製した。

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のMFRは、JIS K 7210(プラスチック－熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト及びメルトボリュームフローレイトの試験方法)に従い、190℃、2．16kg荷重下で測定した。

[0066] ＜無機粒子水性液(c－1)の調製＞

国際公開パンフレットWO95／17349号の第2頁16行～10頁26行の記載に準じて無機粒子水性液(c－1)を調製した。すなわち、テトラメトキシシラン(TMOS)とメタノールと希塩酸を用い、加水分解縮合反応を行い、次いでメタノールを留去させ、部分加水分解縮合物、重合度10未満のオリゴマーを得た後、イナートガス吹込み法でオリゴマー中のモノマーを除去した。その後、該オリゴマーに、加水分解率113%に相当するエタノールとイオン交換水の混合液と、触媒としてマレイン酸を加え、室温下で攪拌1時間の後、更に水を加え、2週間保持し、反応性官能基のうちシラノール基含有割合40モル%、平均粒子径1nmのシリカ粒子水性液(c－1)を得た。

[0067] ＜無機粒子水性液(c－2)の調製＞

特開平6－16414号公報の段落[0012]～[0031]の記載に準じてシリカ粒子水性液(c－2)を調製した。すなわち、ナトリウム水ガラスJIS3号を硝酸ナトリウム水溶液に溶解し、珪酸ナトリウム水溶液を作製し、水素型カチオン交換樹脂カラム、水酸基型アニオン交換樹脂カラム、再度水素型カチオン交換樹脂カラムと順に通した後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、珪酸水溶液を得た。次いで、該珪酸水溶液の20%量を減圧蒸留し蒸発水を除去すると共に、残りの珪酸水溶液を連続的に徐々に供給することにより、減圧蒸留を連続的に行い、コロイダルシリカゾルを作製した。更に、該コロイダルシリカゾルを水素型カチオン交換樹脂カラム、水酸基型アニオン交換樹脂カラム、再度水素型カチオン交換樹脂カラムと順に通し、その直後に特級アンモニア水を添加し、pH9、平均粒子径4nm、各種金属酸化物濃度が500ppm未満の水性シリカゾル(c－2)(反応性官能基はシラノール基割合:100モル%)を得た。

[0068] ＜無機粒子水性液(c－3)の調製＞

上記無機粒子液(c－2)の作製において、珪酸水溶液の5質量%量を減圧蒸留し、残りの珪酸水溶液を連続的に供給しながら減圧蒸留を行うことにより、シリカ粒子径を調節した他は、同様にして水性シリカゾル(c－3)を得た。水性シリカゾル(c－3)は、pH9、平均粒子径20nm、各種金属酸化物濃度500ppm未満(反応性官能基はシラノール基割合:100モル%)であった。

＜アルコキシシリカ加水分解物液(c－4)の調製＞

テトラエトキシシランに希塩酸を加え、30分攪拌し、加水分解液を得た。粒子は計測

されなかった。

[0069] ＜カルボジイミド基含有架橋剤水性液(d－1)の調製＞

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート130質量部とポリエチレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量400)170質量部とを入れ、120℃で1時間撹拌し、更に4，4'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート20質量部とカルボジイミド化触媒である3－メチル－1－フェニル－2－フォスフォレン－1－オキシド3質量部を加え、窒素気流下185℃で更に5時間撹拌した。反応終了後、60℃まで放冷し、蒸留水を加え、固形分濃度40質量%のカルボジイミド基含有架橋剤水性液(d－1)を得た。

[0070] ＜オキサゾリン基含有架橋剤水性液(d－2)の調製＞

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水179質量部及び重合開始剤である2，2'－アゾビス(2－アミジノプロパン)二塩酸塩1質量部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを流しながら60℃に加熱した。そこへ予め調製しておいた、アクリル酸エチル2質量部、メタクリル酸メチル2質量部及び2－イソプロペニル－2－オキサゾリン16質量部からなる単量体混合物を滴下ロートより1時間で滴下した。その後、窒素気流下、60℃で10時間反応を行った。反応後、冷却し、固形分濃度10質量%の2－オキサゾリン基含有樹脂水性液(d－2)を得た。

[0071] ＜エポキシ基含有架橋剤(d－3)＞

エポキシ基含有架橋剤(d－3)として、グリセロールポリグリシジルエーテルを用いた。

＜イソシアネート基含有架橋剤(d－4)＞

イソシアネート基含有架橋剤(d－4)として、日本ポリウレタン工業製アクアネート100を用いた。

[0072] また、アンカーコート液の調製は以下の通りである。

＜アンカーコート液(A－1)＞

イソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業製「コロネートL」)と飽和ポリエステル(東洋紡績製「バイロン300」)とを1：1重量比で配合して用いた。

[0073] ＜アンカーコート液（A－2）＞

下記アクリル樹脂水性液20重量%、下記ウレタン樹脂水性液20%、オキサゾリン基含有ポリマー（日本触媒製エポクロスWS－500）60重量%を混合して用いた。

アクリル樹脂水性液： アクリル酸エチル40重量部、メタクリル酸メチル30重量部、メタクリル酸20重量部、グリシジルメタクリレート10重量部の混合物をエチルアルコール中で溶液重合し、重合後水を加えつつ加熱しエチルアルコールを除去した。アンモニア水でpH7．5に調節し、アクリル樹脂水性液を得た。

ウレタン樹脂水性液： まず、テレフタル酸664部、イソフタル酸631部、1，4－ブタンジオール472部、ネオペンチルグリコール447部からなるポリエステルポリオールを得た。次いで、得られたポリエステルポリオールに、アジピン酸321部、ジメチロールプロピオン酸268部を加え、ペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールAを得た。更に、該ポリエステルポリオールA1880部にヘキサメチレンジイソシアネート160部を加え、ウレタン樹脂水性液を得た。

[0074] 実施例1～5及び比較例1～5

ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下PETと略す。三菱化学（株）製「ノバペックス」）を溶融押出してシートを形成し、延伸温度95℃、延伸比3．3で長手方向に延伸した後、延伸温度110℃、延伸比3．3で横方向に延伸することにより、厚さ12μmの二軸延伸PETフィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、アンカーコート液（A－1）を塗布乾燥して厚さ0．1μmのアンカーコート層を形成した。

次いで、真空蒸着装置を使用して1×10^{-5}Torrの真空下でSiOを高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に薄膜厚さ約20nmの無機薄膜フィルムを形成した。一方、上記調製した各水性液を表1、表2に示す配合割合で混合し、各種塗布液を調製した。

[0075] この塗布液を、得られた無機薄膜フィルムの無機薄膜面上に、バーコーターで乾燥厚0．1μmとなるように塗布し、80℃2分間送風乾燥させ、ガスバリア性フィルムを得た。透明性は、未塗布の無機薄膜フィルムと同等であった。

更に、該ガスバリア性フィルムの塗布面側に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「AD900」と「CAT－RT85」とを10：1．5の割合で配合）を塗布、乾燥し、厚さ約3

μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、未延伸ポリプロピレンフィルム厚さ60μm(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム－CT P1146」)をラミネートし、40℃3日間エージングを行い、積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0076] 実施例6

実施例1の無機薄膜フィルム形成において、酸化珪素(シリカ)を蒸着することに代えて、アルミニウムを蒸発させ、ガス流量制御装置を使用して酸素ガスを供給し、1×10^{-4}Torrで蒸着を行い、厚さ約20nmの酸化アルミニウム(アルミナ)薄膜を形成させた以外は、同様にして積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表1に示す。

[0077] 実施例7及び8

ナイロン6(三菱化学(株)製「ノバミッド1020CA」)を280℃で押出機より押出し、冷却ドラムで急冷、固定してシートを得た。このシートを縦方向に50℃で3倍、横方向に80℃で3倍に延伸し、215℃で熱固定処理を行い、厚さ15μm の二軸延伸ナイロンフィルム(以下、ONYという)を得た。その後、実施例1と同様にアンカーコート層、無機薄膜フィルムを作製し、その上に表1に示す配合割合で調製した各水性液を塗布し、同様にしてガスバリア性フィルムを得た。続いて、該ガスバリア性フィルムの樹脂層面に、実施例1と同様にして接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「H100C」)をラミネートし、更に、該ナイロンフィルム面に上記と同様の接着樹脂層を形成し、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム－CT P1146」)をラミネートし、40℃で3日間エージングを行い積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表1に示す。

[0078] 実施例9及び10

平均重合度2600、ケン化度99．5モル%のポリビニルアルコール樹脂を水で溶解し48質量%の含水ポリビニルアルコールを得た。この含水ポリビニルアルコールを押出機にて押出し、シートを得た。このシートを縦方向に90℃で3倍、横方向に110℃で3倍に延伸し、200℃で熱固定処理を行い、厚さ12μmの二軸延伸ポリビニルア

ルコールフィルム(以下、OPVAという)を得た。その後、実施例1と同様にアンカーコート層、無機薄膜フィルムを作製し、その上に表2に示す配合割合で調製した各水性液を塗布し、同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

続いて、厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「H100C」)に、ウレタン系接着剤(東洋モートン社製「AD900」と「CAT－RT85」とを質量比10:1.5の割合で配合)を塗布、80℃で1分乾燥し、厚さ約3μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、上記ガスバリア性フィルムの樹脂層面側をラミネートし、更に、該ポリビニルアルコールフィルム面に接着樹脂層を形成し、厚さ50μmのエチレン酢酸ビニル共重合フィルム(タマポリ(株)製「SB－7」)をラミネートし、40℃で3日間エージングを行い積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表2に示す。

[0079] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
基材フィルム	PET	PET	PET	PET	PET	PET	ONY	ONY
無機薄膜	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	アルミナ	シリカ	シリカ
水性分散液	(a-1)+(b-1)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-2)	(a-1)+(b-2)+(c-3)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-2)	(a-1)+(b-2)+(c-1)
	PVA +EAA +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ	PVA +EMAA+Na+ +シリカ
シリカ粒子								
粒子径(nm)	1	1	4	20	1	1	4	1
官能基	シラノール基 アルコキシ基	シラノール基 アルコキシ基	シラノール基	シラノール基	シラノール基 アルコキシ基	シラノール基 アルコキシ基	シラノール基	シラノール基 アルコキシ基
(a)/(b)/(c)重量比	80/10/10	80/10/10	80/10/10	80/10/10	30/30/40	80/10/10	80/10/10	30/30/40
水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4
酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)	1	1	1	1	2	1	3	4
95℃ボイル後 酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)	8	6	10	19	20	7	10	11
95℃ボイル後 ラミネート強度 (g/15mm幅)	530	620	500	480	560	600	500	550
易裂性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0080] [表2]

表 2

	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基材フィルム	OPVA	OPVA	PET	PET	PET	PET	PET
無機薄膜	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ
水性分散液	(a-1)+(b-2)+(c-2) PVA+EMAA+Na+ +シリカ	(a-1)+(b-2)+(c-1) PVA+EMAA+Na+ +シリカ	なし	(a-1)+(b-1) PVA+EAA	(a-1)+(b-2) PVA+EMAA+Na^+	(a-1)+(b-2) PVA+EMAA+Na^+	(a-1)+(b-2)+(c-4) PVA+EMAA+Na^+ +シリカ
シリカ粒子 粒子径(nm) 官能基	4 シラノール基	1 シラノール基 アルコキシ基	なし	なし	なし	なし	粒子検出せず シラノール基 アルコキシ基
(a)/(b)/(c)重量比	80/10/10	30/30/40	なし	80/20/0	80/20/0	30/70/0	30/30/40
水蒸気透過率 (g/m^2/24hr)	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	5.0
酸素透過率 (cc/m^2/24hr/MPa)	1	1	5	1	1	2	60
95℃ボイル後 酸素透過率 (cc/m^2/24hr/MPa)	-	-	40	45	38	35	100以上
95℃ボイル後 ラミネート強度 (g/15mm幅)	-	-	400	50	10	120	90
易裂性	○	○	×	×	△	△	×

[0081] 実施例11～15、17～20及び比較例6～11

ポリエチレンテレフタレート樹脂(以下PETと略す。三菱化学(株)製「ノバペックス」)を溶融押出してシートを形成し、延伸温度95℃、延伸比3．3で長手方向に延伸した後、延伸温度110℃、延伸比3．3で横方向に延伸することにより、厚さ12μmの二軸延伸PETフィルムを得た。そのフィルムの片側表面に、アンカーコート液(A－1)を塗布乾燥して厚さ0．1μmのアンカーコート層を形成した。

次いで、真空蒸着装置を使用して、$1．33\times10^{-3}$Paの真空下でSiOを高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に薄膜厚さ約20nmの無機薄膜フィルムを形成した。

[0082] 一方、上記調製した各水性液を、溶媒としてイオン交換水と塗布液の10質量%となるイソプロピルアルコールを用い、表3～表5、表7及び8に示す固形分配合割合で混合し各種塗布液を調製した。

この塗布液を用い、得られた無機薄膜フィルムの無機薄膜面上に、グラビアロールコーティング方式でwet厚2．9g／m^2、フィルム走行速度200m／分で塗布し、コーティング層（樹脂層）厚0．4μmのガスバリア性フィルムを得た。透明性は、未塗布の無機薄膜フィルムと同等であった。

[0083] その後、ガスバリア性フィルムの樹脂層面にグラビアロール印刷機で印刷（東洋インキ製「ニューLPスーパー白」と「SL302」を質量比75：25の割合で配合）し、続いて、該ガスバリア性フィルムの印刷面側に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製「AD900」と「CAT－RT85」とを質量比10：1．5の割合で配合）を塗布、乾燥し、厚さ約3μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡績（株）製「パイレンフィルム－CT P1146」）をラミネートし、40℃3日間エージングを行い、積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。その結果を表3～表5、表7及び8に示す。

なお、比較例7は、無機薄膜面上にコーティング層を形成させない他は、実施例11と同様にして得られた積層フィルム及び積層体であり、比較例10～12は、無機薄膜面上への塗布液のグラビアコーティングにおいて、フィルム走行速度を50m／分まで低下させないと、厚0．4μm厚のコーティング層を形成することができなかった。

[0084] 実施例16

実施例11の無機薄膜フィルム形成において、酸化珪素（シリカ）を蒸着することに代えて、アルミニウムを蒸発させ、ガス流量制御装置を使用して酸素ガスを供給し、1．33×10^{-2}Paで蒸着を行い、厚さ約20nmの酸化アルミニウム（アルミナ）薄膜を形成させ、かつ(b)／(c)質量比を90／10に変えた以外は、同様にして積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表4に示す。

[0085] 実施例21

実施例20の無機薄膜フィルム形成において、酸化珪素（シリカ）を蒸着することに代えて、アルミニウムを蒸発させ、ガス流量制御装置を使用して酸素ガスを供給し、1．33×10^{-2}Paで蒸着を行い、厚さ約20nmの酸化アルミニウム（アルミナ）薄膜を形成させた以外は、同様にして積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体につ

いて、前記の評価を行った。結果を表5に示す。

[0086] 実施例22～24

ナイロン6(三菱化学(株)製「ノバミッド1020CA」)を280℃で押出機より押出し、冷却ドラムで急冷、固定してシートを得た。このシートを縦方向に50℃で3倍、横方向に80℃で3倍に延伸し、215℃で熱固定処理を行い、厚さ15μmの二軸延伸ナイロンフィルム(以下、ONYという)を得た。その後、実施例11と同様にアンカーコート層、無機薄膜フィルムを作製し、その上に表5に示す配合割合で調製した各水性液を塗布し、同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

続いて、実施例11と同様に印刷し、続いて、該ガスバリア性フィルムの印刷面側に、実施例11と同様にして接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「H100C」)をラミネートし、更に、該ナイロンフィルム面に上記と同様の接着樹脂層を形成し、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム－CT P1146」)をラミネートし、40℃で3日間エージングを行い、積層体を得た後、得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表5に示す。

[0087] 実施例25～27

平均重合度2600、ケン化度99．5モル%のポリビニルアルコール樹脂を水で溶解し48質量%の含水ポリビニルアルコールを得た。この含水ポリビニルアルコールを押出機にて押出し、シートを得た。このシートを縦方向に90℃で3倍、横方向に110℃で3倍に延伸し、200℃で熱固定処理を行い、厚さ12μmの二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム(以下、OPVAという)を得た。その後、実施例1と同様にアンカーコート層、無機薄膜フィルムを作製し、その上に表6に示す配合割合で調製した各水性液を塗布し、同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0088] 続いて、実施例11と同様に印刷し、続いて、厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「 H100C」)に、ウレタン系接着剤(東洋モートン社製「AD900」と「CAT－RT85」とを質量比10:1．5の割合で配合)を塗布、80℃で1分乾燥し、厚さ約3μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、上記ガスバリア性フィルムの印刷面側をラミネートし、更に、該ポリビニルアルコー

ルフィルム面に接着樹脂層を形成し、厚さ50μmのエチレン酢酸ビニル共重合フィルム(タマポリ(株)製「SB－7」)をラミネートし、40℃で3日間エージングを行い、積層体を得た後、得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表6に示す。

[0089] [表3]

表 3

			実施例			
			11	12	13	14
基材フィルム			PET	PET	PET	PET
無機薄膜の種類			シリカ	シリカ	シリカ	シリカ
水性分散液	(b)成分	種類	(b－2)	(b－2)	(b－2)	(b－2)
			EMAA+Na^+	EMAA+Na^+	EMAA+Na^+	EMAA+Na^+
	(c)成分[シリカ]	種類	(c－1)	(c－2)	(c－3)	(c－1)
		平均粒径(nm)	1	4	20	1
		官能基	シラノール基 アルコキシ基	シラノール基	シラノール基	シラノール基 アルコキシ基
	(d)成分	種類	－	－	－	－
			－	－	－	－
	各成分質量比		(b)/(c) 70/30	(b)/(c) 60/40	(b)/(c) 80/20	(b)/(c) 30/70
評価結果	グラビアコーティング[200m/分]		可能	可能	可能	可能
	印刷諧調性		良好	良好	良好	良好
	水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)		0.2	0.2	0.2	0.2
	酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		6	6	6	5
	95℃ボイル後酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		7	8	8	15
	95℃ボイル後ラミネート強度 (g/15mm幅)		700	700	700	600
	易裂性		○	○	○	○

[0090] [表4]

表 4

			実施例			
			15	16	17	18
基材フィルム			PET	PET	PET	PET
無機薄膜の種類			シリカ	アルミナ	シリカ	シリカ
水性分散液	(b)成分	種類	(b−1)	(b−2)	(b−2)	(b−2)
			EAA	EMAA+Na^+	EMAA+Na^+	EMAA+Na^+
	(c)成分 [シリカ]	種類	(c−2)	(c−1)	(c−2)	(c−2)
		平均粒径(nm)	4	1	4	4
		官能基	シラノール基	シラノール基 アルコキシ基	シラノール基	シラノール基
	(d)成分	種類	−	−	(d−2)	(d−1)
			−	−	オキサゾリン系	カルボジイミド系
	各成分質量比		(b)/(c) 60/40	(b)/(c) 90/10	(b)/(c)/(d) 50/45/5	(b)/(c)/(d) 50/10/40
評価結果	グラビアコーティング [200m/分]		可能	可能	可能	可能
	印刷諧調性		良好	良好	良好	良好
	水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)		0.4	0.2	0.2	0.2
	酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		5	3	5	3
	95℃ボイル後酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		25	7	7	7
	95℃ボイル後ラミネート強度 (g/15mm幅)		600	700	700	700
	易裂性		○	○	○	○

[0091] [表5]

表 5

			実施例					
			19	20	21	22	23	24
基材フィルム			PET	PET	PET	ONY	ONY	ONY
無機薄膜の種類			シリカ	シリカ	アルミナ	シリカ	シリカ	シリカ
水性分散液	(b)成分	種類	(b−2)	(b−2)	(b−2)	(b−2)	(b−2)	(b−2)
			EMAA+ Na^+	EMAA +Na^+	EMAA+ Na^+	EMAA+Na+	EMAA+Na+	EMAA+ Na+
	(c)成分 [シリカ]	種類	−	−	−	(c−2)	(c−2)	−
		平均粒径 (nm)	−	−	−	4	4	−
		官能基	−	−	−	シラノール基	シラノール基	−
	(d)成分	種類	(d−2)	(d−1)	(d−1)	−	(d−1)	(d−1)
			オキサゾリン系	カルボジイミド系	カルボジイミド系	−	カルボジイミド系	カルボジイミド系
	各成分質量比		(b)/(d) 90/10	(b)/(d) 60/40	(b)/(d) 60/40	(b)/(c) 60/40	(b)/(c/(d) 50/45/5	(b)/(d) 90/10
評価結果	グラビアコーティング [200m/分]		可能	可能	可能	可能	可能	可能
	印刷諧調性		良好	良好	良好	良好	良好	良好
	水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)		0.2	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3
	酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		4	3	3	3	3	3
	95℃ボイル後酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		7	7	7	10	9	10
	95℃ボイル後ラミネート強度 (g/15mm幅)		700	700	700	700	640	620
	易裂性		○	○	○	○	○	△

[0092] [表6]

表 6

			実施例		
			25	26	27
基材フィルム			OPVA	OPVA	OPVA
無機薄膜の種類			シリカ	シリカ	シリカ
水性分散液	(b)成分	種類	(b－2)	(b－2)	(b－2)
			EMAA+Na+	EMAA+Na+	EMAA+Na+
	(c)成分 [シリカ]	種類	(c－2)	(c－2)	－
		平均粒径 (nm)	4	4	－
		官能基	シラノール基	シラノール基	－
	(d)成分	種類	－	(d－1)	(d－1)
			－	カルボジイミド系	カルボジイミド系
	各成分質量比		(b)/(c) 60/40	(b)/(c)/(d) 50/45/5	(b)/(d) 90/10
評価結果	グラビアコーティング [200m/分]		可能	可能	可能
	印刷諧調性		良好	良好	良好
	水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)		0.2	0.2	0.2
	酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		2	2	2
	易裂性		○	○	△

[0093] [表7]

表 7

			比較例		
			6	7	8
基材フィルム			PET	PET	PET
無機薄膜の種類			シリカ	シリカ	シリカ
水性分散液	(b)成分	種類	—	(b−2)	(b−1)
			—	EMAA+Na^+	EAA
	(c)成分 [シリカ]	種類	—	—	—
		平均粒径(nm)	—	—	—
		官能基	—	—	—
	(d)成分	種類	—	—	—
			—	—	—
	各成分質量比		—	(b)のみ	(b)のみ
評価結果	グラビアコーティング [200m/分]		可能	可能	可能
	印刷諧調性		良好	不良	不良
	水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)		0.5	0.5	0.5
	酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		5	6	5
	95℃ボイル後酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		40	8	39
	95℃ボイル後ラミネート強度 (g/15mm幅)		400	750	500
	易裂性		×	×	×

[0094] [表8]

表 8

			比較例		
			9	10	11
基材フィルム			PET	PET	PET
無機薄膜の種類			シリカ	シリカ	シリカ
水性分散液	(b)成分	種類	(a-3)	(b－2)+(a-3)	(a-3)
			PVA	EMAA+Na^+ +PVA	PVA
	(c)成分 [シリカ]	種類	―	―	(c－2)
		平均粒径(nm)	―	―	4
		官能基	―	―	シラノール基
	(d)成分	種類	―	―	―
			―	―	―
	各成分質量比		(a-3)のみ	(b)/(a-3) 50/50	(a-3)/(c) 50/50
評価結果	グラビアコーティング [200m/分]		不可能	不可能	不可能
	印刷諧調性		良好	良好	良好
	水蒸気透過率 ($g/m^2/24hr$)		0.1	0.2	0.2
	酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		2	2	2
	95℃ボイル後酸素透過率 ($cc/m^2/24hr/MPa$)		剥離	50	剥離
	95℃ボイル後ラミネート強度 (g/15mm幅)		0	100	0
	易裂性		×	×	○

[0095] 実施例28～42及び比較例12～15

ポリエチレンテレフタレート樹脂(三菱化学(株)製「ノバペックス」)を溶融押出してシートを形成し、延伸温度95℃、延伸比3．3で長手方向に延伸した後、延伸温度110℃、延伸比3．3で横方向に延伸し、230℃で熱固定処理することにより、厚さ12μmの二軸延伸PETフィルム(以下、OPETという)を得た。そのフィルムの片側表面に、アンカーコート液(A－1)を塗布乾燥して厚さ0．1μmのアンカーコート層を形成した。

次いで、真空蒸着装置を使用して1×10^{-5}Torrの真空下でSiOを高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に薄膜厚さ約20nmの無機薄膜フィルムを形成した。一方、前記調製した各水性液を(a)～(d)各成分が表9に示す配合割合となるように混合し、塗布液を調製した。

[0096] この塗布液を用い、得られた無機薄膜蒸着フィルムの無機薄膜面上に、グラビアロールコーティング方式でウエット厚2．9g／m^2、フィルム走行速度200m／分で塗布、90℃の熱風で5秒間乾燥し、厚さ0．4μmのコーティング層(樹脂層)を有するガスバリア性積層フィルムを得た。透明性は、樹脂層未塗布の無機薄膜フィルムと同等であった。その後、ガスバリア性積層フィルムの上記樹脂層面にグラビアロール印刷機で印刷(ザ・インクテック(株)製ノントルエンインキ「ECOS970白」と「GUNT溶剤」を質量比100:30の割合で配合したインキを用いた)した。

続いて、得られたガスバリア性フィルムの印刷面に、ウレタン系接着剤(東洋モートン社製「AD900」と「CAT－RT85」とを質量比10:1．5の割合で配合)を塗布、80℃で1分乾燥し、厚さ約3μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム－CT P1146」)をラミネート、40℃3日エージングし、積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0097] 実施例43

ポリエチレンテレフタレート樹脂(溶融粘度0．65)を溶融押出してシートを延伸温度95℃、延伸比3．5で長手方向に延伸した後、アンカーコート液＜A－2＞をインラインコーティング法により塗布し、延伸温度110℃、延伸比3．5で横方向に延伸し、230℃で熱固定処理を行い、厚さ0．1μmのアンカーコート層を有する二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを得、更に表9に示す配合を用いた他は、実施例28と同様にしてガスバリア性積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0098] 実施例44

実施例37において、ガスバリア性積層フィルムを作製後、60℃で3日間加熱処理を施した他は、同様にしてガスバリア性積層フィルム及び積層体を得た。得られた積

層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0099] 実施例45

実施例37において、ガスバリア性積層フィルムの印刷面に接着樹脂層を形成して厚さ15μmの二軸延伸ナイロン6フィルム(三菱樹脂(株)製「SN－15」)をラミネートし、更に該二軸延伸ナイロン6フィルム面に同様に接着樹脂層を形成して厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム－CTP1146」)をラミネートし40℃で3日間エージングした他は、同様にしてガスバリア性積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0100] 実施例46及び47

ナイロン6(三菱化学(株)製「ノバミッド1020CA」)を280℃で押出機より押出し、冷却ドラムで急冷、固定してシートを得た。このシートを縦方向に50℃で3倍、横方向に80℃で3倍に延伸し、215℃で熱固定処理を行い、厚さ15μm の二軸延伸ナイロンフィルム(以下、ONYという)を得た。その後、表9に示す配合で実施例28と同様にアンカーコート層、無機薄膜層、水性コーティング層(樹脂層)を設けガスバリア性積層フィルムを得た後、同様にしてその上に印刷を施した。

続いて、該ガスバリア性フィルムの印刷面側に、実施例28と同様にして接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「H100C」)をラミネートし、更に、該ナイロンフィルム面に上記と同様の接着樹脂層を形成し、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績(株)製「パイレンフィルム－CT P1146」)をラミネートし、40℃で3日間エージングを行い積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0101] 実施例48及び49

平均重合度2600、ケン化度99．5モル%のポリビニルアルコール樹脂を水で溶解し48質量%の含水ポリビニルアルコールを得た。この含水ポリビニルアルコールを押出機にて押出し、シートを得た。このシートを縦方向に90℃で3倍、横方向に110℃で3倍に延伸し、200℃で熱固定処理を行い、厚さ12μmの二軸延伸ポリビニルア

ルコールフィルム(以下、OPVAという)を得た。その後、表9に示す配合で実施例28と同様にアンカーコート層、無機薄膜層、水性コーティング層(樹脂層)を設けガスバリア性積層フィルムを得た後、同様にしてその上に印刷を施した。

続いて、厚さ12μmの二軸延伸ポリエステルフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム(株)製「H100C」)に、ウレタン系接着剤(東洋モートン社製「AD900」と「CAT－RT85」とを質量比10:1.5の割合で配合)を塗布、80℃で1分乾燥し、厚さ約3μmの接着樹脂層を形成し、この接着樹脂層上に、上記ガスバリア性フィルムの印刷面側をラミネートし、更に、該ポリビニルアルコールフィルム面に接着樹脂層を形成し、厚さ50μmのエチレン酢酸ビニル共重合フィルム(タマポリ(株)製「SB－7」)をラミネートし、40℃で3日間エージングを行い積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0102] 実施例50

実施例28の無機薄膜フィルム形成において、アンカーコート層上に酸化珪素(シリカ)を蒸着することに代えて、アルミニウムを蒸発させ、ガス流量制御装置を使用して酸素ガスを供給し、1×10^{-4}Torrで蒸着を行い、厚さ約20nmの酸化アルミニウム(アルミナ)薄膜を形成させ、また、(a)～(d)各成分の量比を表9に示すようにした以外は、同様にして積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0103] 実施例51

実施例49において、アンカーコート層を形成せずに無機薄膜フィルムを作製した他は、同様にしてガスバリア性積層フィルム及び積層体を得た。得られた積層体について、前記の評価を行った。結果を表10に示す。

[0104] [表9]

表 9

	基材フィルム	アンカーコート	無機薄膜	(a) ポリビニルアルコール	(b) エチレン・不飽和カルボン酸共重合体	(c) 無機粒子	(d) 架橋剤	(a)／(b)／(c)／(d) 重量比	積層フィルム加熱
実施例28	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-1	c-2	d-1	5/60/30/5	なし
実施例29	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-1	c-2	d-1	30/20/45/5	なし
実施例30	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	5/70/20/5	なし
実施例31	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	30/20/45/5	なし
実施例32	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	15/60/20/5	なし
実施例33	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	15/20/70/5	なし
実施例34	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	10/50/38/2	なし
実施例35	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	10/30/30/30	なし
実施例36	OPET	A-1	シリカ	a-3	b-2	c-2	d-1	70/10/15/5	なし
実施例37	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	なし
実施例38	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-3	d-1	20/30/45/5	なし
実施例39	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-1	d-1	20/30/45/5	なし
実施例40	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-2	20/30/45/5	なし
実施例41	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-3	20/30/45/5	なし
実施例42	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-4	20/30/45/5	なし
実施例43	OPET	A-2	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	なし
実施例44	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	あり
実施例45	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	なし
実施例46	ONY	A-1	シリカ	a-2	b-1	c-2	d-1	5/60/30/5	なし
実施例47	ONY	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	30/20/45/5	なし
実施例48	OPVA	A-1	シリカ	a-2	b-1	c-2	d-1	5/60/30/5	なし
実施例49	OPVA	A-1	シリカ	a-2	b-2	c-2	d-1	30/20/45/5	なし
実施例50	OPET	A-1	アルミナ	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	なし
実施例51	OPET	なし	アルミナ	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	なし
比較例12	OPET	A-1	シリカ	—	—	—	—	—	なし
比較例13	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-1	—	—	80/20/0/0	なし
比較例14	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	—	—	80/20/0/0	なし
比較例15	OPET	A-1	シリカ	a-2	b-2	—	—	20/80/0/0	なし

[0105] [表10]

表 10

	グラビアコーティング(200m/min)*	印刷諧調性	水蒸気透過率 (g/m²/24hr)	酸素透過率 (cc/m²/24hr/MPa)	酸素透過率 (cc/m²/24hr/MPa)		ラミネート強度(g/15mm)	
					95℃ボイル後	120℃レトルト後	95℃ボイル後	120℃レトルト後
実施例28	可能	良好	0.2	2	5	9	550	400
実施例29	可能	良好	0.2	2	5	9	500	300
実施例30	可能	良好	0.3	2	4	7	600	400
実施例31	可能	良好	0.2	2	5	7	450	300
実施例32	可能	良好	0.2	2	4	7	480	300
実施例33	可能	良好	0.2	2	3	6	550	400
実施例34	可能	良好	0.2	2	4	7	620	400
実施例35	可能	良好	0.2	2	4	8	500	350
実施例36	可能	良好	0.1	1	7	10	300	200
実施例37	可能	良好	0.1	2	3	6	600	420
実施例38	可能	良好	0.2	2	4	7	600	400
実施例39	可能	良好	0.2	2	3	6	620	420
実施例40	可能	良好	0.2	2	4	7	600	400
実施例41	可能	良好	0.2	2	5	9	550	400
実施例42	可能	良好	0.2	2	6	10	530	380
実施例43	可能	良好	0.2	2	3	6	620	450
実施例44	可能	良好	0.1	2	3	3	680	500
実施例45	可能	良好	0.1	2	4	7	530	330
実施例46	可能	良好	0.3	3	7	10	600	400
実施例47	可能	良好	0.3	3	5	9	520	380
実施例48	可能	良好	0.05	0.5	—	—	—	—
実施例49	可能	良好	0.05	0.5	—	—	—	—
実施例50	可能	良好	0.2	2	4	6	620	420
実施例51	可能	良好	0.2	2	5	10	320	200
比較例12	—	良好	3.0	50	100	250	580	400
比較例13	不可能	良好	0.4	4	52	剥離	50	剥離
比較例14	不可能	良好	0.4	4	50	剥離	10	剥離
比較例15	不可能	不良	0.6	6	48	50	120	50

＊グラビアコーティング200m/minが不可能な場合は、50m/minでコーティングしサンプルを作製した。

[0106] 表3～8、10中に示す水蒸気透過率及び酸素透過率は、印刷を施しラミネートした積層体の数値であるが、印刷を施さずにラミネートを行い得られた積層体の水蒸気透過率及び酸素透過率は、何れの場合も、印刷を施した積層体の値以下であった。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明のガスバリア性積層フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、例えば、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装に広く利用される。また、包装用途以外にも、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートや真空断熱材としても好適に使用できる。

請求の範囲

[1] 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)無機粒子を含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム。

[2] 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)無機粒子及び(d)架橋剤から選ばれる少なくとも一種とを含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム。

[3] 基材フィルムの少なくとも一方の面に形成した無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子、及び(d)架橋剤を含有する水性分散液を塗布してなる樹脂層を有するガスバリア性積層フィルム。

[4] (a)ポリビニルアルコールの鹸化度が90%以上である、請求項1又は3のいずれかに記載の積層フィルム。

[5] (b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体がエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の中和物を含む、請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。

[6] (b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の中和物が、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアルカリ金属塩である、請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルム。

[7] (c)無機粒子の平均粒子径が0．5～25nmである、請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。

[8] (c)無機粒子がシラノール基を有するシリカ粒子である、請求項1～7のいずれかに記載の積層フィルム。

[9] (d)架橋剤が、オキサゾリン基、カルボジイミド基、エポキシ基及びイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項2～8のいずれかに記載の積層フィルム。

[10] 樹脂層中において、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計固形分量に対し、(a)ポリビニルアルコールの含有量10～95質量%、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の含有量3～80質量%、及び(c)無機粒子の含有量2～80質量%からなる各含有量の少なくとも一つを満たす、請求項1、4～8のいずれかに記載の積層フィ

ルム。

[11] 樹脂層中において、(b)成分、(c)成分及び(d)成分の合計固形分量に対し、(c)無機粒子の含有量5～75質量%、及び(d)架橋剤の含有量3～50質量%からなる各含有量の少なくとも一つを満たす、請求項2、5～9のいずれかに記載の積層フィルム。

[12] 樹脂層中において、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(d)成分の合計固形分量に対し、(a)ポリビニルアルコールの含有量5～70質量%、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の含有量10～70質量%、(c)無機粒子の含有量20～70質量%、及び(d)架橋剤の含有量2～30質量%からなる各含有量の少なくとも一つを満たす、請求項3～9のいずれかに記載の積層フィルム。

[13] ポリビニルアルコールとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の含有比が、質量比で95:5～25:75である、請求項1、4～8及び10のいずれかに記載の積層フィルム。

[14] 樹脂層中において、(i)(a)ポリビニルアルコールと(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の含有割合[(a)／(b)]が質量比で90／10～5／95、(ii)(a)ポリビニルアルコールと(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の合計量に対する(c)無機粒子の含有割合[((a)＋(b))／(c)]が質量比で25／75～90／10、及び(iii)(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と(d)架橋剤の含有割合[(b)／(d)]が質量比で98／2～40／60であり、上記(i)～(iii)の各含有割合の少なくとも一つを満たす、請求項3～9のいずれかに記載の積層フィルム。

[15] 樹脂層の厚さが0．05～10μmである、請求項1～14のいずれかに記載の積層フィルム。

[16] 基材フィルムと無機薄膜との間にアンカーコート層を有する請求項1～15のいずれかに記載の積層フィルム。

[17] アンカーコート層が、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、イソシアネート基含有樹脂、及びこれらの共重合体から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項16記載の積層フィルム。

[18] 無機薄膜が、酸化珪素、酸化アルミニウム及び炭化水素から選ばれる少なくとも1種からなる、請求項1～17のいずれかに記載の積層フィルム。

[19] 基材フィルムが、ポリエステル、ポリアミド及びポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも一種からなる、請求項1～18のいずれかに記載の積層フィルム。

[20] 少なくとも、(A)基材フィルムの少なくとも一方の面に、蒸着法により無機薄膜を形成する工程、及び(B)該無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、及び(c)シリカ粒子を混合して得られた水性分散液を塗布する工程、を有する、ガスバリア性積層フィルムの製造方法。

[21] (A)基材フィルムの少なくとも一方の面に、蒸着法により無機薄膜を形成する工程、及び(B)該無機薄膜面上に、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、(c)シリカ粒子及び(d)架橋剤から選ばれる少なくとも一種とを含有する水性分散液を塗布する工程、を有するガスバリア性積層フィルムの製造方法。

[22] (A)基材フィルムの少なくとも一方の面に、蒸着法により無機薄膜を形成する工程、及び(B)該無機薄膜面上に、(a)ポリビニルアルコール、(b)エチレン・不飽和カルボン酸共重合体、(c)無機粒子及び(d)架橋剤を混合して得られた水性分散液を塗布する工程、を有する、ガスバリア性積層フィルムの製造方法。

[23] 前記無機薄膜形成後、樹脂層形成後、又はその両方において、60℃以上の加熱処理を施す、請求項20～22のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法。

[24] 請求項1～19のいずれかに記載の積層フィルムにプラスチックフィルム及び紙から選ばれる少なくとも一種を積層してなるガスバリア性積層体。

[25] 基材フィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムであり、積層フィルムの樹脂層面に、厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルム積層してなるか、又は厚さ5～100μmの二軸延伸ナイロン6フィルムと厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルムとを順次積層してなる積層体であって、95℃30分間の熱水処理を行った後の酸素透過率が30cc／m^2／24hr／MPa以下である、請求項24記載の積層体。

[26] 基材フィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムであり、積層フィルムの樹脂層面に、厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルム積層してなるか、又は厚さ5～100μmの二軸延伸ナイロン6フィルムと厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィ

ルムとを順次積層してなる積層体であって、120℃30分間の熱水処理を行った後の酸素透過率が20cc／m^2／24hr／MPa(10fmol／m^2／s／Pa)以下である、請求項24記載の積層体。

[27] 基材フィルムが二軸延伸ポリアミドフィルムであり、積層フィルムの樹脂層面側に厚さ5～100μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを積層してなり、かつ基材フィルム面側に厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層してなる、95℃で30分間の熱水処理を行った後の酸素透過率が20cc／m^2／24hr／MPa以下である、請求項24記載の積層体。

[28] 基材フィルムが二軸延伸ポリアミドフィルムであり、積層フィルムの樹脂層面側に厚さ5～100μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを積層してなり、かつ基材フィルム面側に厚さ30～200μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層してなる、120℃で30分間の熱水処理を行った後の酸素透過率が20cc／m^2／24hr／MPa以下である、請求項24記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/317080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B9/00(2006.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *B32B27/32*(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i, *C08L67/02*(2006.01)n

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)
B32B1/00-43/00, C08J7/04, C08L67/02

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 2003-49035 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims; Par. Nos. [0025] to [0027], [0030], [0034] to [0040], [0045] (Family: none)	1,4-6,10, 13-15,18,19 3,7-10,12, 14,16,17,20, 22-28
Y	JP 2002-361777 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims; Par. Nos. [0020], [0021], [0026], [0030], [0032], [0033], [0037] (Family: none)	2,5-9,11, 15-19,21, 23-28

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 December, 2006 (06.12.06)	19 December, 2006 (19.12.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/317080

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 2003-205582 A (Rengo Co., Ltd.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. Nos. [0019], [0022], [0024] (Family: none)	2,3,9,11,12, 14,21,22
Y	JP 2002-138242 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims; Par. Nos. [0020], [0021], [0027], [0034], [0035] (Family: none)	2,3,9,11,12, 14,21,22
Y	JP 2001-323204 A (Unitika Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	2,3,9,11,12, 14,21,22
Y	JP 2002-80614 A (Toray Industries, Inc.), 19 March, 2002 (19.03.02), Par. No. [0035] & EP 1170323 A2 & US 2002/18883 A1	7,8,10-12, 14,20,21
Y	JP 2003-277675 A (JSR Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), Par. Nos. [0028], [0029] (Family: none)	7,8,10-12, 14,20,21
Y	JP 2003-326630 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Par. Nos. [0037] to [0039] (Family: none)	7,8,10-12, 14,20,21
Y	JP 2000-185375 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 July, 2000 (04.07.00), Par. No. [0009] (Family: none)	16,17
Y	JP 2005-178371 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 July, 2005 (07.07.05), Par. Nos. [0020], [0021] & WO 2005/51651 A1	24-28

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１７０８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)n

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.　B32B1/00-43/00, C08J7/04, C08L67/02

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-49035 A（三井・ﾃﾞｭﾎﾟﾝﾎﾟﾘｹﾐｶﾙ株式会社）2003.02.21, 【特許請求の範囲】【0025】-【0027】【0030】【0034】-【0040】【0045】 （ﾌｧﾐﾘｰなし）	1,4-6,10,13-15,18,19 3,7-10,12,14,16,17,20,22-28
Y	JP 2002-361777 A（三井・ﾃﾞｭﾎﾟﾝﾎﾟﾘｹﾐｶﾙ株式会社）2002.12.18, 【特許請求の範囲】【0020】【0021】【0026】【0030】【0032】【0033】【0037】 （ﾌｧﾐﾘｰなし）	2,5-9,11,15-19,21,23-28

☑　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 ０６．１２．２００６	国際調査報告の発送日 １９．１２．２００６
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）　４Ｓ　３７５４ 深草　祐一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2003-205582 A (ﾚﾝｺﾞｰ株式会社) 2003.07.22, 【特許請求の範囲】【0019】【0022】【0024】　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	2,3,9,11,12, 14,21,22
Y	JP 2002-138242 A (東洋製罐株式会社) 2002.05.14, 【特許請求の範囲】【0020】【0021】【0027】【0034】【0035】 (ﾌｧﾐﾘｰなし)	2,3,9,11,12, 14,21,22
Y	JP 2001-323204 A (ﾕﾆﾁｶ株式会社) 2001.11.22, 【特許請求の範囲】【0022】【0023】　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	2,3,9,11,12, 14,21,22
Y	JP 2002-80614 A (東レ株式会社) 2002.03.19, 【0035】 & EP 1170323 A2 & US 2002/18883 A1	7,8,10-12,14 ,20,21
Y	JP 2003-277675 A (JSR 株式会社) 2003.10.02, 【0028】【0029】　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	7,8,10-12,14 ,20,21
Y	JP 2003-326630 A (大日本印刷株式会社) 2003.11.19, 【0037】-【0039】　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	7,8,10-12,14 ,20,21
Y	JP 2000-185375 A (三菱化学株式会社) 2000.07.04, 【0009】　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	16,17
Y	JP 2005-178371 A (三菱樹脂株式会社) 2005.07.07, 【0020】【0021】 & WO 2005/51651 A1	24-28