(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
2022年2月10日(10.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/030361 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/028150

(22) 国際出願日： 2021年7月29日(29.07.2021)

(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 2020-133747 2020年8月6日(06.08.2020) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山 崎 敦 史 (**YAMAZAKI, Atsushi**); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 岩田 大輔(**IWATA, Daisuke**); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 山口 雄也(**YAMAGUCHI, Yuya**); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 東洋紡株式会社内 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) **Title:** LAMINATED FILM AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称： 積層フィルム及び包装材料

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a laminated film that can form a laminated structure composed mainly of a polypropylene film and composed of almost a single resin type having a low environmental load, the laminated film having required performance such as gas barrier properties or adhesiveness required for packaging materials, as well as processing suitability. In order to solve the problem, the present invention provides a laminated film in which a coating layer having a polyvinyl alcohol-based copolymer and an inorganic layered compound is provided on at least one surface of the base film, the laminated film satisfying requirements (a) to (d) below. (a) The base film is a stretched film using a propylene-based resin. (b) The coating weight of the coating layer is 0.10 g/m2 to 0.50 g/m2. (c) In a total reflection infrared absorption spectrum of the laminated film, the ratio (P1/P2) of a peak intensity (P1) having an absorption maximum in a region of 1040±10cm-1 to a peak intensity (P2) having an absorption maximum in a region of 3300±10cm-1 is within the range of 3.0-25.0. (d) The arithmetic mean roughness in 2 square μm of the coating layer on the laminated film is within the range of 2.0-8.0 nm.

(57) 要約：本発明は、ポリプロピレンフィルムを主体とした環境負荷が少ないほぼ単一の樹脂種から構成されたラミネート構成を形成することができるフィルムであるとともに、包装材料に求められるガスバリア性や接着性、さらには加工適性等の必要性能を有する積層フィルムを提供することを課題とする。本発明は、基材フィルムの少なくとも片面にポリビニルアルコール系共重合体および無機層状化合物を有する被覆層を設けた積層フィルムであって、前記積層フィルムが下記（ａ）～(d)の要件を満足することを特徴とする積層フィルムとすることで、前記課題を解決する。(ａ)前記基材フィルムが、プロピレン系樹脂を用いた延伸フィルムであること。(ｂ)前記被覆層の付着量が０．１０ｇ／ｍ２以上０．５０ｇ／ｍ２以下であること。(ｃ)前記積層フィルムの全反射赤外吸収スペクトルにおいて、１０４０±１０ｃｍ－１の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ１）と３３００±１０ｃｍ－１の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ２）の比（Ｐ１／Ｐ２）が３．０～２５．０の範囲内であること。(ｄ)前記積層フィルム上の被覆層の２μｍ四方における算術平均粗さが２．０～８．０ｎｍの範囲内であること。

WO 2022/030361 A1

［続葉有］

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, 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, 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)）

明　細　書

発明の名称 ： 積層フィルム及び包装材料

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性積層フィルムに関する。更に詳しくは、製造上、及び、廃棄時の環境負荷が少なく、かつ、優れたガスバリア性能と包装用材料として十分な接着強度の両方を兼ね備えるガスバリア性コートフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、欧州はじめ世界各国において、使い捨てプラスチック使用削減に向けた規制が強化されている。その背景には、資源循環への国際的な意識の高まりや新興国におけるごみ問題の深刻化がある。そのため、食品、医薬品等に求められるプラスチック製包装材料についても、3R（recycle, reuse, reduce）の観点から環境対応型の製品が求められている。

[0003] 前述の環境に優しい包装材料に求められる性能として、（１）リサイクル可能な材料から成ること、（２）各種ガスを遮断し賞味期限を延長できるガスバリア性能を有すること、（３）環境負荷が少ないラミネート構成にすること(例えば有機溶剤を使用しないことや材料の使用量自体が少ないこと、モノマテリアル化によるリサイクルが可能であること)等が挙げられる。

[0004] 近年、前記（２）、（３）を可能とするために、ポリプロピレンフィルムの使用に注目が集まっている。ポリプロピレンフィルムは、食品や様々な商品の包装用、電気絶縁用、表面保護用フィルムなど広範囲な用途で汎用的に用いられる。ポリプロピレンフィルムはその分子構造から高い水蒸気バリア性を発現することが可能である。さらに、表基材フィルムと貼り合わせるシーラントとしては、ポリプロピレン系やポリエチレン系のヒートシール樹脂が一般的であることから、例えば表基材にポリプロピレンフィルム、シーラントに未延伸ポリプロピレンシートを用いることで、ガスバリア性を有しつつ包材全体としてのモノマテリアル化が達成でき、リサイクルしやすい等、

環境にやさしい包材設計が可能となる。

[0005] しかし、前記（２）のガスバリア性に関し、ポリプロピレンフィルムは水蒸気バリア性を有するものの、例えば一般的にするに水蒸気バリア性が優れるとされる透明無機蒸着ポリエステルフィルムに比べると十分な値ではなく、また酸素バリア性に関しては非常に悪いという問題点があった。これに対し、ポリプロピレンフィルムに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、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリルなど一般に酸素バリア性が比較的高いと言われる高分子樹脂組成物を積層させたフィルムが使用されてきた（例えば、特許文献１～３参照）。

[0006] しかしながら、上記のポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコール共重合体の高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性コートフィルムは湿度依存性が大きいため、高湿下においてガスバリア性の低下が見られた。またポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリルは、湿度依存性が低いが、絶対値としてのバリア値が不十分であること、さらには廃棄・焼却の際に有害物質が発生する危険性が高いという問題があった。

[0007] ビニルアルコール系樹脂の湿度依存性を改善する方法として、ビニルアルコール系樹脂にシラン系架橋剤を混合した塗布層を積層したガスバリア性コートフィルムが提案されている。この場合、ビニルアルコール系樹脂がシラノール基により架橋しているため、湿度依存性が低く、良好なガスバリア性を示す。（例えば、特許文献４、５参照）

[0008] しかしながら、これらのガスバリア性コートフィルムは、架橋させるために十分な加熱処理が必要で、基材がポリプロピレンフィルムの場合、機械特性の劣化や加工時の熱ジワにより包装材料として十分な特性を満足できない他、加工時の加熱処理の際、多くの熱エネルギーが必要なため、環境負荷の観点でも好ましくなかった。さらに、水蒸気バリア性能に関しては未だ不十分であった。

[0009] 一方、バリア性能をさらに向上させる手段として、ビニルアルコール系樹脂に特定の粒径およびアスペクト比の無機層状粒子を含有する樹脂層を積層

したガスバリア性コートフィルムが提案されている。この場合、樹脂層中に分散して存在する無機層状粒子によって気体分子の迂回効果が生じ、良好なガスバリア性を示す。（例えば、特許文献６、７参照）

[0010] しかし、これらのガスバリア性コートフィルムは、無機層状粒子が塗膜に均一分散されていないことが多く、結果的に基材フィルムとの接着性を阻害し、ラミネート強度が低下することがあった。また、酸素バリア性、水蒸気バリア性とも向上させることについては、十分満足できる性能は得られていなかった。

[0011] 前述のバリアコート層はいずれも、十分なバリア性能を発現させるため、少なくとも０．５μｍ以上の膜厚を積層する必要があった。コート層の膜厚が厚いと、リサイクルが困難になる可能性があり、また単一素材によるモノマテリアル化の観点からもふさわしくなかった。さらに、印刷等の加工工程においても、コートムラや凹凸による印刷不良の課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開２０００－５２５０１号公報

特許文献2：特開平４－３５９０３３号公報

特許文献3：特開２００３－２３１２２１号公報

特許文献4：特開平４－３４５８４１号公報

特許文献5：特開２００６－９５７８２号公報

特許文献6：特開平９－１１１０１７号公報

特許文献7：特開２００５－３５１６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上記特許文献１～３では、バリア性能が不十分であることに加え、環境に配慮した設計は検討されていなかった。特許文献４、５ではポリプロピレンフィルムに適切にコート加工することについて検討がなされておらず、また

水蒸気バリア性についても十分議論されていなかった。特許文献６では接着性の改良や水蒸気バリア性について検討されていなかった。特許文献７では酸素バリア性について検討されていなかった。また、いずれの文献でもコート層の薄膜化による加工性改善や環境への配慮はなされていなかった。

つまり、前記の環境に優しい包装材料に求められる性能としての（１）リサイクルできる材料を構成材料として含むこと、（２）各種ガスを遮断し賞味期限を延長できるガスバリア性能を有すること、（３）リサイクルしやすく環境負荷が少ないラミネート構成にすること(モノマテリアル化) の3点をいずれも満足する材料は、従来はなかった。

[0014] 本発明は、かかる従来技術の問題点を背景になされたものである。

すなわち、本発明の課題はポリプロピレンフィルムを主体とした環境負荷が少ないほぼ単一の樹脂種から構成されたラミネート構成を形成することができるフィルムであるとともに、包装材料に求められるガスバリア性や接着性、さらには加工適性等の必要性能を有する積層フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、要求される性能に合わせた所定のコート層をポリプロピレンフィルム上に積層することでガスバリア性能を大きく向上させ、さらには環境負荷の少ないフィルムを提供できることを見出して本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち本発明は、以下の構成からなる。

１．基材フィルムの少なくとも片面にポリビニルアルコール系共重合体および無機層状化合物を有する被覆層を設けた積層フィルムであって、前記積層フィルムが下記（ａ）～(ｄ)の要件を満足することを特徴とする積層フィルム。

（ａ）前記基材フィルムが、プロピレン系共重合体を用いた延伸フィルムであること。

（ｂ）前記被覆層の付着量が０．１０ｇ／ｍ^{2}以上０．５０ｇ／ｍ^{2}以下である

こと。

（ｃ）前記積層フィルムの全反射赤外吸収スペクトルにおいて、１０４０±１０ｃｍ$^{-1}$の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ１）と３０００±１０ｃｍ$^{-1}$の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ２）の比（Ｐ１／Ｐ２）が３．０～２５．０の範囲内であること。

（ｄ）前記積層フィルム上の被覆層の２μｍ四方における算術平均粗さが２．０～８．０ｎｍの範囲内であることを特徴とする積層フィルム。

２．前記積層フィルムの２３℃×６５％ＲＨ環境下における酸素透過度が５０ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下かつ４０℃×９０％ＲＨ環境下における水蒸気透過度が４ｇ／ｍ^2・ｄ以下であることを特徴とする１．に記載の積層フィルム。

３．前記被覆層の無機層状化合物がモンモリロナイト系化合物を構成成分として含有することを特徴とする１．又は２．に記載の積層フィルム。

４．前記１．～３．のいずれかに記載の積層フィルムの片面にオレフィン系シーラント層を積層してなる包装材料。

発明の効果

[0017] 本発明者らは、かかる技術によって、環境に配慮しつつ、包装材料に求められるバリア性や接着性、加工性等の必要性能を有する積層フィルムを提供することが可能となった。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

［基材フィルム層］

本発明で基材フィルムとして用いるプロピレン系樹脂延伸フィルムは、二軸延伸フィルムであることが好ましい。二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムはとして、公知の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを使用することが可能であり、その原料、混合比率などは特に限定されない。例えばポリプロピレンホモポリマー（プロピレン単独重合体）であるほか、プロピレンを主成分としてエチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどのα－オレフィ

ンから選ばれる１種又は２種以上とのランダム共童合体やブロック共重合体など、あるいはこれらの重合体を２種以上混合した混合体によるものであってもよい。また物性改質を目的として酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤など、公知の添加剤が添加されていてもよく、例えば石油樹脂やテルペン樹脂などが添加されていてもよい。

[0019] また、本発明で用いる二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムは、単層フィルムであってもよく、あるいは二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを含む複数の樹脂フィルムが積層された積層型フィルムであってもよい。積層型フィルムとする場合の積層体の種類、積層数、積層方法などは特に限定されず、目的に応じて公知の方法から任意に選択することができる。

[0020] 本発明において、基材フィルムを構成するポリプロピレン樹脂としては、実質的にコモノマーを含まないプロピレン単独重合体が好ましく、コモノマーを含む場合であっても、コモノマー量は０．５モル％以下であることが好ましい。コモノマー量の上限は、より好ましくは０．３モル％であり、さらに好ましくは０．１モル％である。上記範囲であると結晶性が向上し、高温での熱収縮率が小さくなり、耐熱性が向上する。なお、結晶性を著しく低下させない範囲内において、微量であればコモノマーが含まれていてもよい。

[0021] 基材フィルムを構成するポリプロピレン樹脂は、プロピレンモノマーのみから得られるプロピレン単独重合体を含むことが好ましく、プロピレン単独重合体であっても、頭－頭結合のような異種結合を含まないことが最も好ましい。

[0022] 基材フィルムを構成するポリプロピレン樹脂のキシレン可溶分の下限は、現実的な面から、好ましくは０．１質量％である。キシレン可溶分の上限は好ましくは７質量％であり、より好ましくは６質量％であり、さらに好ましくは５質量％である。上記範囲であると結晶性が向上し、高温での熱収縮率がより小さくなり、耐熱性が向上する。

[0023] 本発明において、ポリプロピレン樹脂のメルトフローレート（ＭＦＲ）（２３０℃、２．１６ｋｇｆ）の下限は０．５ｇ／１０分であることが好まし

い。ＭＦＲの下限は、より好ましくは１．０ｇ／１０分であり、さらに好ましくは２．０ｇ／１０分であり、特に好ましくは４．０ｇ／１０分であり、最も好ましくは６．０ｇ／１０分である。上記範囲であると機械的負荷が小さく、押出や延伸が容易となる。ＭＦＲの上限は２０ｇ／１０分であることが好ましい。ＭＦＲの上限は、より好ましくは１７ｇ／１０分であり、さらに好ましくは１６ｇ／１０分であり、特に好ましくは１５ｇ／１０分である。上記範囲であると延伸が容易となったり、厚み斑が小さくなったり、延伸温度や熱固定温度が上げられやすく熱収縮率がより小さくなり、耐熱性が向上する。

[0024] 前記基材フィルムは耐熱性の点から、長手方向（ＭＤ方向）もしくは横方向（ＴＤ方向）の一軸延伸フィルムでも良いが、二軸延伸フィルムであることが好ましい。本発明では、少なくとも一軸に延伸することで、従来のポリプロピレンフィルムでは予想できなかった高温での熱収縮率が低い、高度な耐熱性を具備したフィルムを得ることができる。延伸方法としては、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法等が挙げられるが、平面性、寸法安定性、厚みムラ等を良好とする点から逐次二軸延伸法が好ましい。

[0025] 逐次二軸延伸法としては、ポリプロピレン樹脂を単軸または二軸の押出機で樹脂温度が２００℃以上２８０℃以下となるようにして加熱溶融させ、Ｔダイよりシート状にし、１０℃以上１００℃以下の温度のチルロール上に押出して未延伸シートを得る。ついで、長手方向（ＭＤ方向）に１２０℃以上１６５℃以下で、３．０倍以上８．０倍にロール延伸し、引き続き、テンターで予熱後、横方向（ＴＤ方向）に１５５℃以上１７５℃以下温度で４．０倍以上２０．０倍以下に延伸することができる。さらに、二軸延伸後に１６５℃以上１７５℃以下の温度で１％以上１５％以下のリラックスを許しながら、熱固定処理を行うことができる。

[0026] 本発明で用いる基材フィルムは、ハンドリング性（例えば、積層後の巻取り性）を付与するために、フィルムに粒子を含有させてフィルム表面に突起を形成させることが好ましい。フィルムに含有させる粒子としては、シリカ

、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、等の無機粒子、アクリル、ＰＭＭＡ、ナイロン、ポリスチレン、ポリエステル、ベンゾグアナミン・ホルマリン縮合物、等の耐熱性高分子粒子が挙げられる。透明性の点から、フィルム中の粒子の含有量は少ないことが好ましく、例えば１ｐｐｍ以上１０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。さらに、透明性の点から使用する樹脂と屈折率の近い粒子を選択することが好ましい。また、フィルムには必要に応じて各種機能を付与するために、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、色素、滑剤、造核剤、粘着剤、防曇剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、無機または有機の充填剤などを含有させてもよい。

[0027] 本発明で用いられるポリプロピレン樹脂以外でも、基材フィルムの機械特性、及び、前記ガスバリア性コート層上に積層されるインキ層や接着層との接着性向上などを目的に本発明の目的を損なわない範囲において、フィルムに含有させても良い。例えば、前記と異なるポリプロピレン樹脂、プロピレンとエチレンおよび／または炭素数４以上のα－オレフィンとの共重合体であるランダムコポリマーや、各種エラストマー等が挙げられる。

[0028] 本発明において、基材フィルムの厚みは各用途に合わせて任意に設定されるが、下限は２μｍ以上が好ましく、より好ましくは３μｍ以上、さらに好ましくは４μｍ以上である。一方、厚みの上限は３００μｍ以下が好ましく、より好ましくは２５０μｍ以下、さらに好ましくは２００μｍ以下、特に好ましくは１００μｍ以下である。厚みが薄い場合には、ハンドリング性が不良になりやすい。一方、厚みが厚い場合にはコスト面で問題があるだけでなく、ロール状に巻き取って保存した場合に巻き癖による平面性不良が発生しやすくなる。

[0029] 本発明の基材として用いるポリプロピレンフィルムのヘイズは内容物の視認性の観点より、透明性があることが好ましいく、具体的には６％以下が好ましく、より好ましくは５％以下であり、さらに好ましくは４％以下である。ヘイズは、例えば延伸温度、熱固定温度が高すぎる場合、冷却ロール（ＣＲ）温度が高く延伸原反シートの冷却速度が遅い場合、低分子量が多すぎる

場合に悪くなる傾向があるので、これらを調節することにより、前記範囲内に制御することができる。ここでヘイズの評価はＪＩＳ　Ｋ７１３６に準拠し、濁度計（日本電色製、ＮＤＨ２０００）を用いた。

[0030] また本発明における基材フィルム層には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、表面粗面化処理が施されてもよく、また、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾などが施されてもよい。ただし、アンカーコートにはポリウレタンやポリエステル等のポリオレフィン以外の樹脂を用いるのが一般的であるため、モノマテリアルの観点からはアンカーコート処理はしないことが好ましい。

[0031] ［被覆層］

本発明においては、基材フィルムのガスバリア性能や接着性を向上させる目的として被覆層を有する。ただし、本発明では、被覆層を設けることで工程が増えることによるコストアップや、膜厚によってはリサイクルが困難になる等の、環境への負荷が生じることに留意して設計する必要がある。

[0032] 被覆層の付着量は０．１０～０．５０（ｇ／ｍ^2）とすることが好ましい。後述するポリビニルアルコール系共重合体と無機層状化合物を使用した被覆層を前述のポリプロピレン系樹脂基材に用いる場合には、前記の特定の付着量の範囲とすることでガスバリア性、コート外観、接着性及びリサイクル性の全てを両立できることを本発明者らは見出した。これにより、塗工において被覆層を均一に制御することができるため、結果としてコートムラや欠陥の少ない膜となる。また被覆層が薄いことからリサイクル利用の際の異物低減等に寄与できる。被覆層の付着量は、下限は好ましくは０．１５（ｇ／ｍ^2）以上、より好ましくは０．２０（ｇ／ｍ^2）以上、さらに好ましくは０．２５（ｇ／ｍ^2）以上であり、上限は好ましくは０．４５（ｇ／ｍ^2）以下、より好ましくは０．４０（ｇ／ｍ^2）以下、さらに好ましくは０．３５（ｇ／ｍ^2）以下である。被覆層の付着量が０．５０（ｇ／ｍ^2）を超えると、ガスバリア性は向上するが、被覆層内部の凝集力が不充分となり、また被覆層の均一性も低下するため、コート外観にムラ(ヘイズ上昇、白化)や欠陥が生じた

り、ガスバリア性・接着性を充分に発現できない場合がある。また、加工性という点では膜厚が厚いことでブロッキングが発生するおそれもある。さらには、フィルムのリサイクル性に悪影響を及ぼす懸念がある。一方、被覆層の膜厚が０．１０（ｇ／ｍ^2）未満であると、充分なガスバリア性および層間密着性が得られないおそれがある。

[0033] 本発明の積層フィルムの表面に形成する被覆層に用いる樹脂組成物としては、ポリビニルアルコール系重合体が望ましい。ポリビニルアルコール系重合体は、ビニルアルコール単位を主要構成成分とするものであり、水素結合構造による高い凝集性によるバリア性能の大幅な向上が期待できる。ポリビニルアルコール系重合体の重合度、鹸化度は、目的とするガスバリア性及びコーティング水溶液の粘度などから定められる。重合度については、水溶液粘度が高いことやゲル化しやすいことから、コーティングが困難となり、コーティングの作業性から２６００以下が好ましい。鹸化度については、９０％未満では高湿下での十分な酸素ガスバリア性が得られず、９９．７％を超えると水溶液の調整が困難で、ゲル化しやすく、工業生産には向かない。従って、鹸化度は９０～９９．７％が好ましく、さらに好ましくは９３～９９％である。また、本発明では加工性や生産性を損なわない範囲において、エチレンを共重合したポリビニルアルコール系重合体、シラノール変性したポリビニルアルコール系重合体など、各種共重合または変性したポリビニルアルコール系重合体も使用できる。

[0034] 本発明の被覆層には無機層状化合物を含有する。無機層状化合物が存在することで、気体に対する迷路効果が期待でき、ガスバリア性が向上する。材料としては、スメクタイト、カオリン、雲母、ハイドロタルサイト、クロライト等の粘土鉱物（その合成品を含む）を挙げることができる。具体的には、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチーブンサイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト、加水ハロイサイト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、金雲母、タルク、アンチゴライト、クリソ

タイル、パイロフィライト、バーミキュライト、ザンソフィライト、緑泥石等を挙げることができる。さらに無機層状化合物として鱗片状シリカ等も使用できる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらのうちでも、特にスメクタイト（その合成品も含む）が水蒸気バリア性の向上効果が高いことから好ましい。

[0035] また無機層状化合物としては、その中に酸化還元性を有する金属イオン、特に鉄イオンが存在するものが好ましい。さらに、このようなものの中でも、塗工適性やガスバリア性の点からはスメクタイトの１種であるモンモリロナイトが好ましい。モンモリロナイトとしては、従来からガスバリア剤に使用されている公知のものが使用できる。

例えば、下記一般式：

（Ｘ，Ｙ）2～3Ｚ4Ｏ10（ＯＨ）2・ｍH2Ｏ・（Ｗω）

（式中、Ｘは、Ａｌ、Ｆｅ（III）、又はＣｒ（III）を表す。Ｙは、Ｍｇ、Ｆｅ（II）、Ｍｎ（II）、Ｎｉ、Ｚｎ、又はＬｉを表す。Ｚは、Ｓｉ、又はＡｌを表す。Ｗは、Ｋ、Ｎａ、又はＣａを表す。H2Ｏは、層間水を表す。ｍ及びωは、正の実数を表す。）

これらの中でも、式中のＷがＮａであるものが水性媒体中でへき開する点から好ましい。

[0036] 無機層状化合物の大きさや形状は、特に制限されないが、粒径（長径）としては５μｍ以下が好ましく、より好ましくは４μｍ以下、さらに好ましくは３μｍ以下である。粒径が５μｍより大きいと、分散性に劣り、結果、被覆層の塗工性やコート外観が悪化する恐れがある。一方、そのアスペクト比としては５０～５０００、より好ましくは１００～４０００、さらに好ましくは２００～３０００である。

[0037] 本発明の被覆層におけるポリビニルアルコール系共重合体と無機層状化合物の配合比は

７５／２５～３５／６５(ｗｔ％)が好ましく、より好ましくは７０／３０～４０／６０(ｗｔ％)、さらに好ましくは６５／３５～４５／５５(ｗｔ％)で

ある。無機層状化合物の配合比が２５％より少ないと、バリア性能が不十分となるおそれがある。一方、６５％より多いと分散性が悪くなり塗工性が悪化することや、接着性が悪化するおそれがある。

[0038] 本発明では、被覆層の全反射赤外吸収スペクトルにおける１０４０±１０ｃｍ-1の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ１）と３３００±１０ｃｍ－１の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ２）の比（Ｐ１／Ｐ２）が３．０～２５．０の範囲内である必要がある。好ましくは４．０～２４．０の範囲であり、より好ましくは５．０～２３．０の範囲である。１０４０±１０ｃｍ-1のピークは、シリカ分子構造に由来するピークであり、被覆層中の無機層状化合物由来のシリカ結合量を示す指標となる。また、３３００±１０ｃｍ－１のピークは水酸基由来のピークであり、被覆層中の水酸基量を示す指標となる。（Ｐ１／Ｐ２）はシリカ結合と水酸基の比率を表しており、本比率が上記範囲にあることで、水酸基の水素結合を阻害することなくシリカ粒子が膜中に配置され、結果としてガスバリア性能が最大限発揮される。また、密着性も同時に発現することができる。（Ｐ１／Ｐ２）が３．０未満であると、被覆層中のシリカ結合量が少なく、迷路効果が得られないため、満足のいくガスバリア性が得られ難くなる場合がある。また、加工性について、被覆層がブロッキングしやすくなるおそれもある。一方、（Ｐ１／Ｐ２）が２５．０を超えると、ガスバリア性は向上するが膜が脆くなり、ラミネート積層体とした場合の接着性の面で不利となる他、塗工液の分散性が悪くなり、塗工時の外観不良(ヘイズ上昇、白化)が起こる懸念がある。被覆層の（Ｐ１／Ｐ２）の値を前記の所定の数値範囲とするには、前述の材料を使用して前述の所定の付着量とし、さらには材料の配合比を前述の適性範囲とし、後述の乾燥・熱処理条件と組み合わせることが必要である。

[0039] 本発明では、原子間力顕微鏡を用いた視野角２μｍ四方における被覆層の算術平均粗さが２．０～８．０ｎｍであることが好ましい。これにより、被覆層の均一性を保ち安定したバリア性能を発現できるとともに、主に無機層状粒子の配位に由来する表面凹凸の形成により、接着性・耐ブロッキング性

を高めることができる。算術平均粗さは、好ましくは２．５ｎｍ以上、より好ましくは３．０ｎｍ以上、さらに好ましくは３．５ｎｍ以上であり、好ましくは７．５ｎｍ以下、より好ましくは７．０ｎｍ以下、さらに好ましくは６．５ｎｍ以下である。算術平均粗さが８．０ｎｍを超えると、表面が粗くなりすぎ被覆層の均一性も低下するため、コート外観にムラや欠陥が生じることで、印刷適性や接着性、バリア性が低下する場合がある。一方、算術平均粗さが２．０ｎｍ未満であると、表面が平坦すぎるため、接着性や印刷時のインキ転移性等が低下するおそれがある。また、後述する耐ブロッキング性も悪化し、フィルムをロール状に巻き取った場合にブロッキングが発生するおそれがある。

算術平均粗さの値を前記の所定の数値範囲とするには、前述の材料を使用して前述の所定の付着量とし、さらには材料の配合比を前述の適性範囲とし、後述の塗工液の希釈条件、乾燥・熱処理条件と組み合わせることが必要である。

[0040] 本発明の被覆層には、膜の凝集力向上および耐湿熱接着性を向上させる目的で、ガスバリア性や生産性を損なわない範囲で、各種の架橋剤を配合してもよい。架橋剤としては、例えば、ケイ素系架橋剤、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物等が例示できる。その中でも、ケイ素系架橋剤を配合することにより、特に無機薄膜層との耐水接着性を向上させる観点から、ケイ素系架橋剤が特に好ましい。その他に架橋剤として、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物等を併用してもよい。ただし、リサイクル性を重視する場合には架橋剤は配合しないことが好ましい。

[0041] 本発明では、被覆層積層後のフィルムヘイズは内容物の視認性の観点より、２０％以下あることが好ましく、より好ましくは１８％以下、さらに好ましくは１６％以下である。ヘイズが２０％より大きいと、透明性が大きく悪化することに加え、表面の凹凸にも影響を与える懸念があり、後の印刷工程等での外観不良につながるおそれがある。なお、ヘイズは被覆層の組成比や

溶媒条件、膜厚等で調整ができる。ここでヘイズの評価はＪＩＳ　Ｋ７１３６に準拠し、濁度計（日本電色製、ＮＤＨ２０００）を用いた。

[0042] 被覆層用樹脂組成物の塗工方式は、フィルム表面に塗工して層を形成させる方法であれば特に限定されるものではない。例えば、グラビアコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、ダイコーティング等の通常のコーティング方法を採用することができる。

[0043] 被覆層を形成する際には、被覆層用樹脂組成物を塗布した後、比較的低温で予備乾燥しまず溶媒を揮発させ、その後高温で本乾燥させると、均一な膜が得られるため好ましい。予備乾燥の温度は８０～１１０℃が好ましく、より好ましくは８５～１０５℃、さらに好ましくは９０～１００℃である。予備乾燥温度が８０℃未満であると、被覆層に乾燥不足が生じるおそれがある。また、予備乾燥温度が１１０℃より大きいと、被覆層が濡れ広がる前に乾燥が進行してしまい、外観不良のおそれがある。

[0044] 一方、本乾燥温度は１１０～１４０℃が好ましく、より好ましくは１１５～１３５℃、さらに好ましくは１２０～１３０℃である。本乾燥温度が１１０℃未満であると、被覆層の造膜が進行せず凝集力および接着性が低下し、結果としてバリア性にも悪影響を与えるおそれがある。１４０℃を超えると、フィルムに熱がかかりすぎてしまいフィルムが脆くなったり、熱収縮によるシワが大きくなるおそれがある。

[0045] 予備乾燥の好ましい乾燥時間は３．０～１０．０秒、より好ましくは３．５～９．５秒、さらに好ましくは４．０～９．０秒である。また、本乾燥の好ましい乾燥時間は３．０～１０．０秒、より好ましくは３．５～９．５秒、さらに好ましくは４．０～９．０秒である。ただし、乾燥の条件は、熱媒の方式や乾燥炉の吸排気状況によっても変わるため注意が必要である。また、乾燥とは別に、できるだけ低温領域、具体的には４０～６０℃の温度領域で１～４日間の追加の熱処理を加えることも、被覆層の造膜を進行させるうえで、さらに効果的である。

[0046] ［包装材料］

本発明の積層フィルムを包装材料として用いる場合には、シーラントと呼ばれるヒートシール性樹脂層を形成した積層体とすることが好ましい。ヒートシール性樹脂層は通常、被覆層上に設けられるが、基材フィルム層の外側（被覆層形成面の反対側の面）に設けることもある。ヒートシール性樹脂層の形成は、通常押出しラミネート法あるいはドライラミネート法によりなされる。ヒートシール性樹脂層を形成する熱可塑性重合体としては、シーラント接着性が充分に発現できるものであればよいが、オレフィン系のＨＤＰＥ、ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥなどのポリエチレン樹脂類、ポリプロピレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－α－オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂等を使用できる。この中でも耐久性、シール強度、価格、モノマテリアル化の観点から汎用性が高いLLDPEまたはポリプロピレン樹脂が特に好ましい。シーラント層の厚みは２０～１００μｍが好ましく、さらに好ましくは３０～９０μｍ、より好ましくは４０～８０μｍである。厚みが２０μｍより薄いと十分なシール強度が得られないことや、腰感がなく取り扱いづらい可能性がある。一方、厚みが１００μｍを超えると腰感が強く袋としての取り扱い性が低下する他、価格も高額になる恐れがある。

[0047] [接着剤層]

本発明で用いられる接着剤層は、汎用的なラミネート用接着剤が使用できる。たとえば、ポリ（エステル）ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリ（メタ）アクリル系、ポリエチレンイミン系、エチレン－（メタ）アクリル酸系、ポリ酢酸ビニル系、（変性）ポリオレフィン系、ポリブタジェン系、ワックス系、カゼイン系等を主成分とする（無）溶剤型、水性型、熱溶融型の接着剤を使用することができる。この中でも、耐熱性と、各基材の寸法変化に追随できる柔軟性を考慮すると、ウレタン系またはポリエステル系が好ましい。上記接着剤層の積層方法としては、たとえば、ダイレクトグラビアコート法、リバースグラビアコート法、キスコート法、ダイコート法、ロールコート法、ディップコート法、ナイフコート法、スプレーコート法、フォンテンコート法、その他の方法で塗布することができ

、十分な接着性を発現するため、乾燥後の塗工量は１～８ｇ／ｍ２が好ましい。より好ましくは２～７ｇ／ｍ^2、さらに好ましくは３～６ｇ／ｍ^{2}である。塗工量が１ｇ／ｍ^{2}未満であると、全面で貼り合せることが困難になり、接着力が低下する。また、８ｇ／ｍ^{2}以上を超えると、膜の完全な硬化に時間がかかり、未反応物が残りやすく、接着力が低下する。

[0048] さらに、本発明の積層フィルムには、基材フィルム層とヒートシール性樹脂層との間またはその外側に、印刷層や他のプラスチック基材および／または紙基材を少なくとも１層以上積層してもよい。

[0049] 印刷層を形成する印刷インクとしては、水性および溶媒系の樹脂含有印刷インクが好ましく使用できる。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およびこれらの混合物が例示される。印刷インクには、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、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含有させてもよい。印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、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、赤外線乾燥等公知の乾燥方法が使用できる。

[0050] 本発明の積層体は、２３℃×６５％ＲＨ条件下における酸素透過度が５０ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下となることが、良好なガスバリア性を発現する点で好ましい。さらに、前述の被覆層成分・付着量等を制御することで、好ましくは４０ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下、より好ましくは３０ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下とすることができる。酸素透過度が５０ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａを超えると、高いガスバリア性が要求される用途に対応することが難しくなる。他方、酸素透過度がいずれも１ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ未満であると、バリア性能には優れるが残留溶剤が袋の外側に透過しにくくなり、相対的に内容物への移行量が増えるおそれがあるので好ましくない。酸素透過度の好ましい下限は、１ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以上である。

[0051] 本発明の積層体は、４０℃×９０％ＲＨ条件下における水蒸気透過度がいずれも４．０ｇ／ｍ²・ｄ以下であることが、良好なガスバリア性を発現する点で好ましい。さらに、前述の被覆層成分・付着量を制御することで、好ましくは３．５ｇ／ｍ²・ｄ以下、より好ましくは３．０ｇ／ｍ²・ｄ以下とすることができる。水蒸気透過度が４．０ｇ／ｍ²・ｄを超えると、高いガスバリア性が要求される用途に対応することが難しくなる。他方、水蒸気透過度がいずれも０．１ｇ／ｍ²未満であると、バリア性能には優れるが残留溶剤が袋の外側に透過しにくくなり、相対的に内容物への移行量が増えるおそれがあるので好ましくない。水蒸気透過度の好ましい下限は、０．１ｇ／ｍ²・ｄ以上である。

[0052] 本発明の積層体は、２３℃×６５％ＲＨ条件下におけるラミネート強度がいずれも１．０Ｎ／１５ｍｍ以上であることが好ましく、より好ましくは１．５Ｎ／１５ｍｍ以上、さらに好ましくは２．０Ｎ／１５ｍｍ以上である。ラミネート強度が１．０Ｎ／１５ｍｍ未満であると、屈曲負荷やシール時の熱によって剥離が生じ、バリア性が劣化したり、内容物が漏れ出たりするおそれがある。さらに、手切れ性が悪化するおそれもある。

実施例

[0053] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、フィルムの評価は次の測定法によって行った。

[0054] （１）積層フィルムの厚み

ＪＩＳ　Ｋ７１３０－１９９９　Ａ法に準拠し、ダイアルゲージを用いて測定した。

[0055] （２）積層フィルムのヘイズ

ＪＩＳＫ７１３６に準じてヘイズメーターNDH-2000(日本電色工業製)を用いて測定した。

（３）被覆層の付着量

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階

で得られた各積層フィルムを試料とし、この試料から１００ｍｍ×１００ｍｍの試験片を切り出し、エタノールによる被覆層の拭き取りを行い、拭き取り前後のフィルムの質量変化から付着量を算出した。

（４）積層フィルムの全反射赤外吸収スペクトルの測定方法

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階で得られた各積層フィルム単体の被覆層の面について、全反射吸収赤外分光法で全反射赤外吸収スペクトルを測定し、１０４０±１０ｃｍ-1の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ１）および３０００±１０ｃｍ－１の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ２）を求め、その強度比（Ｐ１／Ｐ２）を算出した。各ピーク強度の算出は、吸光度ゼロのベースラインと、各ピークトップを、垂直に結んだピーク高さから行った。

[0056]（５）被覆層の算術平均粗さの測定方法

積層フィルムの表面粗さの測定は、走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）（株式会社島津製作所製「ＳＰＭ９７００」）を使用して（カンチレバー：オリンパス社から提供されるＯＭＣＬ－ＡＣ２００ＴＳを使用、観察モード：位相モード）実施した。詳しくは、フィルム表面の視野角２μｍ四方においてＳＰＭ画像を得た。得られた画像において、ＳＰＭ付属のソフトウエアの機能である傾き補正を使用し、Ｘ方向・Ｙ方向・Ｚ方向の傾き補正を行った後、算術平均粗さの値を算出した。算術平均粗さは、断面曲線から所定の波長より長い表面うねり成分を高域通過フィルタで除去した粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけを抜き取り、その抜き取り部分の平均線の方向にＸ軸を縦倍率の方向にＹ軸を取り、粗さ曲線をｙ＝ｆ（Ｘ）で表したときに、次の式によって求められる値を二次元に拡張した値とした。

$$Ra = \frac{1}{L}\int_0^L |f(x)|dx$$　Ｌ：基準長さ

[0057]（６）酸素透過度の評価方法

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階

で得られた各積層フィルムを試料とし、ＪＩＳ－Ｋ７１２６　Ｂ法に準じて、酸素透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社製「ＯＸ－ＴＲＡＮ（登録商標）１／５０」）を用い、温度２３℃、湿度６５％ＲＨの雰囲気下で酸素透過度を測定した。なお、酸素透過度の測定は、基材フィルム側から被覆層側に酸素が透過する方向で行った。

[0058]（７）水蒸気透過度の評価方法

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階で得られた各積層フィルムを試料とし、ＪＩＳ－Ｋ７１２９　Ｂ法に準じて、水蒸気透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社製「ＰＥＲＭＡＴＲＡＮ－Ｗ　３／３３ＭＧ」）を用い、温度４０℃、湿度９０％ＲＨの雰囲気下で水蒸気透過度を測定した。なお、水蒸気透過度の測定は、基材フィルム側から被覆層側に水蒸気が透過する方向で行った。

[0059]（８）積層フィルムの耐ブロッキング性評価

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階で得られた各積層フィルムを試料とし、巾15ｍｍ、長さ200ｍｍの短冊状にカットした試料を２セット準備して、片側の試料の被覆層面に水1滴（約0.02g）を滴下した後、もう一方の試料の被覆層面を合わせるように重ね合わせ、ガラス板で挟み込み、40℃保温で２４時間乾燥して、水分を蒸発させたあと、２枚の短冊を剥離して、フィルムの付着状態を確認した。剥離する際にフィルムが切れるほど付着しているものは×判定、フィルムが切れずにスムーズに剥離できたものは○判定とした。

[0060]（９）被覆層の溶媒揮発性評価

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階で得られた各積層フィルムを試料とし、被覆層をペーパータオルで軽く押さえた時に、ペーパータオルに被覆層が付着してしまうものを溶媒揮発が不十分として×判定、ペーパータオルに被覆層が付着しないものを溶媒揮発が十分として○判定とした。

[0061]（１０）被覆層の外観評価

各実施例および比較例において、基材フィルム上に被覆層を積層した段階で得られた各積層フィルムを試料とし、目視確認で被覆層の抜けやスジ、ムラ等が分かるものを外観不良として×判定、上記がないものを外観良好として○判定とした。

[0062] ［ラミネート積層体の作製］

実施例、比較例で得られた積層体の上に、ポリウレタン系接着剤（三井化学株式会社製タケラックＡ５２５Ｓ／タケネートＡ５０）を８０℃乾燥処理後の厚みが３μｍになるよう塗布した後、未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡製Ｐ１１２８；厚み３０μｍ；ＣＰＰとする）を６０℃に加熱した金属ロール上でドライラミネートし、４０℃にて４日間エージングを施すことにより、評価用のラミネートガスバリア性積層体（以下「ラミネート積層体ａ」と称することもある）を得た。

[0063] （１１） ラミネート強度の評価方法

上記で作製したラミネート積層体を幅１５ｍｍ、長さ２００ｍｍに切り出して試験片とし、温度２３℃、相対湿度６５％の条件下で、テンシロン万能材料試験機（東洋ボールドウイン社製「テンシロンＵＭＴ－ＩＩ－５００型」）を用いてラミネート強度（常態）を測定した。なお、ラミネート強度の測定は、引張速度を２００ｍｍ／分とし、実施例および比較例で得られた各積層フィルムの積層フィルム層とヒートシール性樹脂層とを剥離角度９０度で剥離させたときの強度を測定した。

[0064] 以下に本実施例及び比較例で使用する塗工液の詳細を記す。なお、実施例１～６、及び比較例１～１０で使用し、表１に示した

[0065] [ポリビニルアルコール樹脂(Ａ)]

精製水９０質量部に、完全けん化ポリビニルアルコール樹脂（日本合成化学社製、商品名：Ｇポリマー０ＫＳ８０４９Ｑ、（けん化度９９．０％以上、平均重合度４５０）、１０質量部を加え、撹拌しながら８０℃に加温し、その後約１時間撹拌させた。その後、常温になるまで冷却し、これにより固形分１０％のほぼ透明なポリビニルアルコール溶液（ＰＶＡ溶液）を得た。

[0066] [無機層状化合物分散液（Ｂ）]

無機層状化合物であるモンモリロナイト（商品名：クニピアＦ、クニミネ工業社製）５質量部を精製水９５質量部中に攪拌しながら添加しホモジナイザーにて１５００ｒｐｍの設定にて充分に分散した。その後、２３℃にて１日間保温し固形分５％の無機層状化合物分散液を得た。

[0067] [被覆層に用いる塗工液１]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水	２０．００質量％
イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	３５．００質量％
無機層状化合物分線液（Ｂ）	３０．００質量％

[0068] [被覆層に用いる塗工液２]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水	１５．００質量％
イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	３０．００質量％
無機層状化合物分線液（Ｂ）	４０．００質量％

[0069] [被覆層に用いる塗工液３]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水	１０．００質量％
イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	２５．００質量％
無機層状化合物分線液（Ｂ）	５０．００質量％

[0070] [被覆層に用いる塗工液４]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水	５．００質量％
イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	２０．００質量％
無機層状化合物分線液（Ｂ）	６０．００質量％

[0071] [被覆層に用いる塗工液５]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水	３５．００質量％
イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	５０．００質量％

[0072] [被覆層に用いる塗工液６]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水	３０．００質量％
イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	４５．００質量％
無機層状化合物分線液（Ｂ）	１０．００質量％

[0073] [被覆層に用いる塗工液７]

下記の配合比率で各材料を混合し、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イソプロピルアルコール	１５．００質量％
ポリビニルアルコール樹脂（Ａ）	１５．００質量％
無機層状化合物分線液（Ｂ）	７０．００質量％

[0074] [被覆層に用いる塗工液８]

下記の材料を下記に示す質量比で混合し、３０分以上攪拌して溶解させた。次いで、公称ろ過精度が５０μｍのフィルターを用いて未溶解物を除去し

て、塗布液（被覆層用樹脂組成物）を作成した。

イオン交換水　３７．５０質量％

ポリ塩化ビニリデン樹脂(Ｃ)　６２．５０質量％

（旭化成ケミカルズ製サランラテックスＬ５５７、固形分比率４８％）

[0075]（フィルムへの塗工液のコート（被覆層の積層））

上記調製した塗工液をグラビアロールコート法によって、基材フィルムのコロナ処理面上に塗布し、９０℃×４秒で予備乾燥した後、１３０℃×４秒で本乾燥させ、被覆層を得た。乾燥後の塗布量は０．２５ｇ／ｍ^2（Ｄｒｙ）であった。その後、４０℃２日間の後加熱処理を施した。被覆層を構成する塗工液、および前記の本乾燥の温度と後加熱処理条件を、各実施例、比較例で表１に示したように変更した。

[0076] 以上のようにして、基材フィルムの上に被覆層／無機薄膜層を備えた積層フィルムを作製した。得られた積層フィルムについて、評価を実施した。結果を表２に示す。

[0077]

[表1]

	基材		塗工液 [名称および質量%比]				被覆層 [名称および質量%比]				乾燥条件			
	素材	[質量%比]	水	IPA	ポリビニルアルコール樹脂(A)	無機層状化合物分散液(B)	(A)	(B)	(C)	付着量 [g/m^2]	予備乾燥 温度(℃)	予備乾燥 時間(秒)	本乾燥 温度(℃)	本乾燥 時間(秒)
実施例1	OPP	100	20	15	35	30	70	30	–	0.40	90	4	130	4
実施例2	OPP	100	15	15	30	40	60	40	–	0.40	90	4	130	4
実施例3	OPP	100	10	15	25	50	50	50	–	0.40	90	4	130	4
実施例4	OPP	100	5	15	20	60	40	60	–	0.40	90	4	130	4
実施例5	OPP	100	10	15	25	50	50	50	–	0.20	90	4	130	4
実施例6	OPP	100	10	15	25	50	50	50	–	0.50	90	4	130	4
比較例1	OPP	100	35	15	–	50	100	–	–	0.40	90	4	130	4
比較例2	OPP	100	30	15	45	10	90	10	–	0.40	90	4	130	4
比較例3	OPP	100	–	15	15	70	30	70	–	0.40	90	4	130	4
比較例4	OPP	100	10	15	25	50	50	50	–	0.08	90	4	130	4
比較例5	OPP	100	10	15	25	50	50	50	–	1.5	90	4	130	4
比較例6	OPP	100	–	–	–	–	–	–	100	1.5	90	4	130	4
比較例7	PET	100	10	15	25	50	50	50	–	0.40	90	4	130	4
比較例8	OPP	100	15	15	30	40	60	40	–	0.40	90	1	130	4
比較例9	OPP	100	15	15	30	40	60	40	–	0.40	70	4	130	4
比較例10	OPP	100	15	15	30	40	60	40	–	0.40	120	4	130	4

[0078]

[表2]

	評価項目													
	被覆層の溶媒揮発	被覆層の外観	フィルム単体										ラミネート積層体	
			FT-IRピーク			酸素透過度 [ml/m²·day·MPa]	水蒸気透過度 [g/m²·d]	ヘイズ [%]	表面粗さ [nm]	耐ブロッキング性		ラミネート強度 [N/15mm]	モノマテリアル化	
			P1 (1040cm⁻¹)	P2 (3300cm⁻¹)	(P1/P2)									
実施例1	○	○	0.040	0.005	8	47	3.1	13	3.55	○		2.1	○	
実施例2	○	○	0.070	0.015	5	27	3.3	13	3.77	○		1.8	○	
実施例3	○	○	0.044	0.002	22	25	2.4	14	4.20	○		1.5	○	
実施例4	○	○	0.108	0.005	22	22	2.8	16	4.90	○		1.5	○	
実施例5	○	○	0.051	0.004	13	50	3.2	11	3.03	○		1.5	○	
実施例6	○	○	0.050	0.002	25	22	3.5	15	4.40	○		1.5	○	
比較例1	○	○	0.020	0.016	1	1300	5.0	3	0.73	×		1.8	○	
比較例2	○	○	0.012	0.029	0	200	3.5	9	1.56	×		1.7	○	
比較例3	○	○	0.107	0.001	107	200	3.4	15	5.41	○		0.4	○	
比較例4	○	○	0.055	0.005	11	320	5.1	9	4.38	○		1.1	○	
比較例5	○	○	0.053	0.002	27	35	4	12	4.88	○		1.8	△	
比較例6	○	○	0.039	0.000	–	50	5	4	5.00	○		3.0	×	
比較例7	○	○	0.053	0.003	18	30	20以上	13	4.00	○		1.9	×	
比較例8	×	×	–	–	–	–	–	–	–	–		–	–	
比較例9	×	×	–	–	–	–	–	–	–	–		–	–	
比較例10	○	○	0.068	0.014	5	67	4.0	21	9.87	○		0.9	○	

産業上の利用可能性

[0079] 本願発明によれば、ポリプロピレンフィルムを主体とした環境負荷が少な

いほぼ単一の樹脂種から構成されたラミネート構成を形成することができるフィルムであるとともに、包装材料に求められるガスバリア性や接着性の必要性能を有する積層フィルムを提供することが可能となった。しかも、本発明の積層フィルムは加工工程が少なくかつ加工性に優れ容易に製造できるので、経済性と生産安定性の両方に優れており、均質な特性のガスバリア性フィルムを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 基材フィルムの少なくとも片面にポリビニルアルコール系共重合体および無機層状化合物を有する被覆層を設けた積層フィルムであって、前記積層フィルムが下記（ａ）～(ｄ)の要件を満足することを特徴とする積層フィルム。

（ａ）前記基材フィルムが、プロピレン系樹脂を用いた延伸フィルムであること。

（ｂ）前記被覆層の付着量が０．１０ｇ／ｍ^{2}以上０．５０ｇ／ｍ^{2}以下であること。

（ｃ）前記積層フィルムの全反射赤外吸収スペクトルにおいて、１０４０±１０ｃｍ$^{-1}$の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ１）と３３００±１０ｃｍ$^{-1}$の領域に吸収極大を持つピーク強度（Ｐ２）の比（Ｐ１／Ｐ２）が３．０～２５．０の範囲内であること。

(ｄ)前記積層フィルム上の被覆層の２μｍ四方における算術平均粗さが２．０～８．０ｎｍの範囲内であること。

[請求項2] 前記積層フィルムの２３℃×６５％ＲＨ環境下における酸素透過度が５０ｍｌ／ｍ^2・ｄ・ＭＰａ以下かつ４０℃×９０％ＲＨ環境下における水蒸気透過度が４ｇ／ｍ^2・ｄ以下であることを特徴とする、請求項１に記載の積層フィルム。

[請求項3] 前記被覆層の無機層状化合物がモンモリロナイト系化合物を構成成分として含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載の積層フィルム。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の積層フィルムの片面にオレフィン系シーラント層を積層してなる包装材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/028150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/30(2006.01)i; ***B32B 27/20***(2006.01)i; ***B65D 65/40***(2006.01)i
FI: B32B27/30 102; B65D65/40 D; B32B27/20 Z

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, B65D65/00-65/46, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-093133 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 05 April 1994 (1994-04-05) claims, paragraphs [0025], [0030], examples, table 2	1-4
X	JP 11-151786 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 June 1999 (1999-06-08) claims. paragraphs [0001], [0025], [0040], examples	1-4
A	JP 2001-009983 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 January 2001 (2001-01-16)	1-4
A	JP 2005-225140 A (TOKUYAMA CORPORATION) 25 August 2005 (2005-08-25)	1-4
A	JP 2003-268183 A (KURARAY CO., LTD.) 25 September 2003 (2003-09-25)	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	Date of mailing of the international search report
30 September 2021	**12 October 2021**
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/JP2021/028150

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 06-093133 A	05 April 1994	US 5700560 A claims, column 9, lines 52-55, column 11, lines 17-28, examples, table 2 EP 590263 A2 KR 10-0312876 B1 CN 1082071 A	
JP 11-151786 A	08 June 1999	(Family: none)	
JP 2001-009983 A	16 January 2001	(Family: none)	
JP 2005-225140 A	25 August 2005	(Family: none)	
JP 2003-268183 A	25 September 2003	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/028150

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i
FI: B32B27/30 102; B65D65/40 D; B32B27/20 Z

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））

B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 06-093133 A (住友化学工業株式会社) 05.04.1994 (1994-04-05) [特許請求の範囲]、［００２５］、［００３０］、[実施例]、[表２]	1-4
X	JP 11-151786 A (東レ株式会社) 08.06.1999 (1999-06-08) [特許請求の範囲]、［０００１］、［００２５］、［００４０］、[実施例]	1-4
A	JP 2001-009983 A (東レ株式会社) 16.01.2001 (2001-01-16)	1-4
A	JP 2005-225140 A (株式会社トクヤマ) 25.08.2005 (2005-08-25)	1-4
A	JP 2003-268183 A (株式会社クラレ) 25.09.2003 (2003-09-25)	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。

* 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	国際調査報告の発送日
30.09.2021	12.10.2021

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）
長谷川　大輔 4S 4773
電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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/JP2021/028150

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 06-093133 A	05.04.1994	US 5700560 A claims, column 9 lines 52-55, column 11 lines 17-28, EXAMPLES, TABLE 2 EP 590263 A2 KR 10-0312876 B1 CN 1082071 A	
JP 11-151786 A	08.06.1999	（ファミリーなし）	
JP 2001-009983 A	16.01.2001	（ファミリーなし）	
JP 2005-225140 A	25.08.2005	（ファミリーなし）	
JP 2003-268183 A	25.09.2003	（ファミリーなし）	