

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10785

(P2004-10785A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09D 125/18

C09D 125/18

4D075

B05D 7/04

B05D 7/04

4F006

B05D 7/24

B05D 7/24 3O2M

4F100

B32B 27/30

B32B 27/30 1O2

4J038

C08J 7/04

C08J 7/04 CFD

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-167139 (P2002-167139)

(22) 出願日

平成14年6月7日(2002.6.7)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岡本 昌司

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山田 昌文

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

株式会社中央研究所内

(72) 発明者 穴田 有弘

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性コート剤およびフィルム

(57) 【要約】

【課題】高湿度下でも優れたガスバリア性を有するガスバリア性コート剤、ガスバリア性フィルム、基材フィルムとガスバリア層との接着性に優れたガスバリア性フィルムを提供する。

【解決手段】分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(A)、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する化合物(B)、ポリスチレンスルホン酸および/またはその塩(C)、及び溶媒を主な成分とするコート剤であり、(A)、(B)、(C)の固形分質量比が下記式(1)、(2)を満足することを特徴とするガスバリア性コート剤。

$$(A)/(B) = 95/5 \sim 10/90 \quad (1)$$

$$(C)/[(A)+(B)] = 0.03 \sim 1.0 \quad (2)$$

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物 (A)、分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有する化合物 (B)、ポリスチレンスルホン酸および/またはその塩 (C)、及び溶媒を主な成分とするコート剤であり、(A)、(B)、(C)の固形分質量比が下記式(1)、(2)を満足することを特徴とするガスバリア性コート剤。

$$(A)/(B) = 95/5 \sim 10/90 \quad (1)$$

$$(C)/[(A)+(B)] = 0.03 \sim 1.0 \quad (2)$$

【請求項 2】

化合物 (A) がポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性コート剤。 10

【請求項 3】

化合物 (B) がポリ(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸構造を有するポリマー、分子内の連続する 3 個以上の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が少なくとも 1 個ずつ結合されている化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガスバリア性コート剤。

【請求項 4】

化合物 (B) が 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のガスバリア性コート剤。

【請求項 5】

化合物 (B) 中のカルボキシル基に対して 0.1 ~ 30 モル%のアルカリ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガスバリア性コート剤。 20

【請求項 6】

溶媒が水であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のガスバリア性コート剤。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂フィルム of の少なくとも片面に請求項 1 ~ 6 記載のガスバリア性コート剤から溶媒を除去した組成物から成るガスバリア層が形成されたガスバリア性フィルム。

【請求項 8】

請求項 7 記載のガスバリア層中の、化合物 (A) と化合物 (B) がエステル結合でつながっているガスバリア性フィルム。 30

【請求項 9】

20、90%RHにおけるガスバリア層の酸素透過係数が $1000 \text{ ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である請求項 7 または 8 記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂フィルムがナイロン 6 フィルムである請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。 40

【請求項 12】

熱可塑性樹脂フィルム of の少なくとも片面に、請求項 1 ~ 6 記載のガスバリア性コート剤を塗布した後、130 以上で熱処理することを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 11 記載のガスバリア性フィルムのガスバリア層上に接着層を設け、さらにその上にポリオレフィン樹脂フィルムを積層したガスバリア性積層体フィルム。

【請求項 14】

ポリオレフィン樹脂フィルムがポリエチレンおよび/またはポリプロピレンを主成分とする樹脂から成る請求項 13 記載のガスバリア性積層体フィルム。 50

【請求項 15】

熱可塑性樹脂フィルムとガスバリア層間の接着強度が 0.7 N/cm 以上である請求項 13 または 14 記載のガスバリア性積層体フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高湿度下でも優れたガスバリア性を有しており、さらに基材フィルムとガスバリア層との接着性に優れたガスバリア性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリアミド、ポリエステル等の熱可塑性樹脂フィルムは強度、透明性、成形性、ガスバリア性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかしながら、レトルト処理食品等の長期間の保存性が求められる用途に用いる場合には、さらに高度なガスバリア性が要求される。

【0003】

ガスバリア性を改良するために、これらの熱可塑性樹脂フィルムの表面にポリ塩化ビニリデン (PVDC) を積層したフィルムが食品包装等に幅広く使用されてきたが、PVDC は焼却時に酸性ガス等の有機物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに他材料への移行が強く望まれている。

【0004】

PVDC に代わる材料として、ポリビニルアルコールが挙げられる。これは有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高いが、湿度が高くなるにつれて急激にガスバリア性が低下し、水分を含む食品等の包装には用いることができない場合が多い。

【0005】

ポリビニルアルコールの高湿度下でのガスバリア性の低下を改善したフィルムとして、ビニルアルコールとエチレンの共重合体 (EVOH) からなるフィルムが知られているが、高湿度下でのガスバリア性を実用レベルに維持するためにはエチレンの含有量のある程度高くする必要がある。EVOH をコーティング材料として用いる場合には有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を用いて溶解させることが必要であり、環境問題の観点からも望ましくなく、また有機溶媒の回収工程などを必要とするため、コスト高になるという問題がある。

【0006】

また、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の部分中和物とポリビニルアルコールからなる水溶液をフィルムにコートし熱処理する方法が提案されているが (特開平 10 - 237180 号公報)、この方法では、フィルムのガスバリア性を高めるためには高温で長時間の加熱が必要であり生産性に問題があった。さらに高温で長時間反応させることによりフィルムが着色し、外観を損ねるため食品包装用には改善が必要である。

【0007】

ポリビニルアルコールに架橋剤を加えて架橋することにより耐水化する技術は従来から種々知られており、例えばマレイン酸単位を含有するポリマーがポリビニルアルコールや多糖類などの水酸基と反応して耐水化されることは広く知られている。例えば、特開平 8 - 66991 号公報には、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合体の 25 ~ 50 % 部分中和物とポリビニルアルコールからなる層が優れた耐水性を有することが知られている。また、特開昭 49 - 1649 号公報にはポリビニルアルコールにアルキルビニルエーテル - マレイン酸共重合体を混合することによりポリビニルアルコールのフィルムを耐水化する方法が述べられている。

【0008】

しかし、耐水化 (すなわち非水溶化) とガスバリア性は異なる性質であり、一般的にポリマー分子を架橋することにより耐水化されるが、ガスバリア性は酸素等の比較的小さな分子の侵入や拡散を防ぐ性質であり、単にポリマーを架橋してもガスバリア性が得られると

10

20

30

40

50

は限らず、たとえば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの三次元架橋性ポリマーはガスバリア性を有していない。

【0009】

また、ポリビニルアルコールとポリカルボン酸（ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸単位を含有するポリマーなど）との部分中和物を熱処理して得られるガスバリア層は基材フィルムとの接着性が非常に低いという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記のような問題に対して、高湿度下でも高いガスバリア性を有し、透明性の高いバリア層を形成することができ、さらに、基材フィルムとの接着性にも優れたバリア性コート剤を提供しようとするものである。 10

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の樹脂組成物を含有するコート剤をフィルムの表面に塗布し、該樹脂組成物からなる層を形成させることにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は、

第一に、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物（A）、分子内に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（B）、ポリスチレンスルホン酸および/またはその塩（C）、及び溶媒を主な成分とするコート剤であり、（A）、（B）、（C）の固形分質量比が下記式（1）、（2）を満足することを特徴とするガスバリア性コート剤であり、 20

$$(A)/(B) = 95/5 \sim 10/90 \quad (1)$$

$$(C)/[(A)+(B)] = 0.03 \sim 1.0 \quad (2)$$

第二に、熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に前記ガスバリア性コート剤から溶媒を除去してなるガスバリア層が形成されたガスバリア性フィルムであり、

第三に、第二の発明において、20、90%RHにおけるガスバリア層の酸素透過係数が1000ml・μm/m²・day・MPa以下であるガスバリア性フィルムであり、

第四に、熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、（1）～（6）記載のガスバリア性コート剤を塗布した後、130以上で熱処理することを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法であり、 30

第五に、第四の発明のガスバリア性フィルムのガスバリア層上に接着層を設け、さらにその上にポリオレフィン樹脂フィルムを積層したガスバリア性積層体フィルムである。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】

本発明における分子内に2個以上の水酸基を有する化合物（A）としては高分子、オリゴマー、低分子化合物の何れでもよい。高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチルメタクリレートや、これらの共重合体、糖類、あるいは水酸基変成された各種高分子化合物や、ポリエチレングリコールのように両末端が水酸基である高分子化合物などが挙げられる。オリゴマーとしては例えばオリゴ糖や上記高分子化合物における分子鎖の短いものが挙げられる。低分子化合物としては例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、単糖類、糖アルコールなど、さらには芳香族化合物としてカテコール（1,2-ジヒドロキシベンゼン）、レゾルシノール（1,3-ジヒドロキシベンゼン）、ヒドロキノン（1,4-ジヒドロキシベンゼン）などが挙げられる。これらの化合物の中でも特にポリビニルアルコールがガスバリア性の点で最も好ましい。 40

【0014】

本発明において好ましく用いられるポリビニルアルコールは、ビニルエステルの重合体を完全または部分ケン化するなどの公知の方法を用いて得ることができる。ビニルエステル 50

としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に最も好ましい。

【0015】

本発明の効果を損ねない範囲で、ビニルエステルに対し他のビニル化合物を共重合してもよい。他のビニル系モノマーとしては、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそのエステル、塩、無水物、アミド、ニトリル類や、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩、炭素数2～30の α -オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン類などが挙げられる。

【0016】

なお、ケン化方法としては公知のアルカリケン化法や酸ケン化法を用いることができ、中でもメタノール中で水酸化アルカリを使用して加アルコール分解する方法が好ましい。ケン化度は100%に近いほどガスバリア性の観点からは好ましい。ケン化度が低すぎるとバリア性能が低下してくる。ケン化度は通常約90%以上、好ましくは95%以上で、平均重合度は50～3000、好ましくは80～2500、より好ましくは100～2000のものがよい。

【0017】

また、フィルムに積層されるポリビニルアルコール中の水酸基の比率が低すぎると、分子内に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(B)とのエステル化反応率が低下し、本発明の目的とするガスバリア性フィルムを得ることができない。そのためには、ポリビニルアルコールにおけるビニルアルコール単位と他のビニル化合物単位のマール比は10/90～100/0が好ましい。

【0018】

本発明において、フィルム表面にガスバリア性を付与するために積層されるコート剤は水溶性とすることが生産上好ましく、疎水性の共重合成分を多量に含有させると水溶性が損なわれるので好ましくない。

【0019】

分子内に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(B)としては、高分子、オリゴマー、低分子化合物の何れでもよい。例えば、ポリ(メタ)アクリル酸、エチレン-無水マレイン酸交互共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸交互共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸交互共重合体などの(無水)マレイン酸構造を有するポリマー、分子内の連続する3個以上の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が少なくとも1個ずつ結合されている化合物、マレイン酸、フタル酸、フマル酸、コハク酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの低分子カルボン酸あるいはそれらの無水物などが挙げられる。この中でも、バリア性が良好である点から、ポリ(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸構造を有するポリマー、分子内の連続する3個以上の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が少なくとも1個ずつ結合されている化合物が好ましい。

【0020】

分子内の連続する3個以上の炭素原子のそれぞれにカルボキシル基が少なくとも1個ずつ結合されている化合物(B)とは、分子内に下記構造式(1)で表される構造を含む化合物のことである。

【0021】

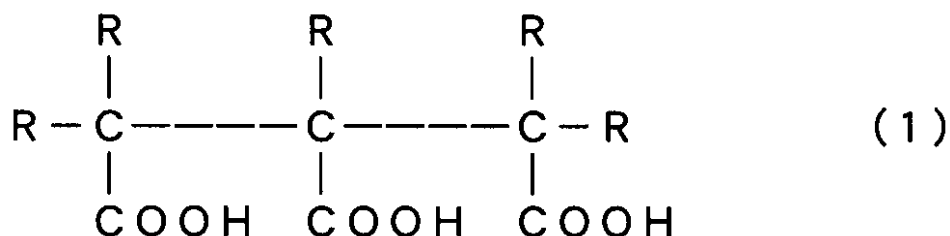
【化1】

10

20

30

40



【0022】

10

ここでRは原子または原子団を表し、全て同じでも、全て異なっているてもよく、またいくつかは同じ原子または原子団であってもよい。Rとしてはたとえば水素や、塩素や臭素といったハロゲン原子のほか、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、エステル基、フェニル基等でもよく、メチル基やエチル基などのアルキル基でもよい。ただし、廃棄処理などを考慮すると、塩素などのハロゲン原子は含まれていないことがより好ましい。また、化合物(B)は環状になっていてもよく、芳香環であってもよい。そのような場合には構造式(1)におけるRの数が少なくなることもある。

さらに、化合物(B)のカルボキシ基のうち、2つのカルボキシ基の間で作られる無水物構造を少なくとも1つ有する化合物も本発明においては構造式(1)で表される化合物と同様の効果を発現する。

20

このような化合物としては高分子、オリゴマー、低分子化合物の何れでもよい。高分子やオリゴマーとしては、ポリマレイン酸やポリマレイン酸無水物、およびこれらの共重合体、例えば(無水)マレイン酸とアクリル酸の(交互)共重合体、などが挙げられるが、コート剤としては粘度が低い方が取り扱いやすいので、なかでも数平均分子量が10,000未満であるオリゴマーが好ましい。

低分子化合物を用いればさらに粘度が低く取り扱いやすいので、より好ましく用いられる。その様な化合物としては1,2,3-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、クエン酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、3-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、あるいはこれら化合物の無水物などが挙げられるが、特に1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸が反応性の点で好ましい。

30

【0023】

本発明で好ましく用いられる1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸は部分的にエステル化もしくはアミド化されていてもよい。なお、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸中のカルボキシ基は、乾燥状態では隣接カルボキシ基が脱水環化した酸無水物構造となりやすく、湿潤時や水溶液中では開環してカルボン酸構造となるが、本発明ではこれら閉環、開環を区別せず1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸として記述する。

40

【0024】

本発明において、化合物(A)と、化合物(B)の質量比は95/5~10/90の範囲であることが必要であり、高湿度雰囲気下での優れたバリア性を発現させるために80/20~10/90であることが好ましく、70/30~15/85であることがより好ましく、短時間の熱処理で優れた高湿度雰囲気下バリア性を発現させるために65/35~15/85であることが特に好ましい。化合物(A)が95%を超えたり10%未満では、特に高湿度雰囲気下におけるフィルムのガスバリア性を発現させるために有効な架橋密度が得られず、本発明の目的とするガスバリア性フィルムを得ることができない。

【0025】

本発明において、ガスバリア層と基材フィルムとの接着性を向上させるためにポリスチレ

50

ンスルホン酸および/またはその塩(C)を添加することが必要である。(C)の添加量は、固形分換算で(C)/[(A)+(B)]の値が0.03~1.0である必要があり、バリア性と接着性を共に発現させるために0.03~0.8であることが好ましく、0.03~0.5であることがより好ましく、0.04~0.4であることがさらに好ましく、0.04~0.3であることが特に好ましい。(C)の添加量が0.03未満の場合は接着性の改善効果が認められず、1.0を超えた場合は、高湿度雰囲気下でのバリア性が低下したり、バリア性を発現するために高温で長時間の熱処理を必要としてしまう。ポリスチレンスルホン酸および/またはその塩の分子量(重量平均)は特に限定されないが、1000~5000000の範囲であれば良い。入手が容易である点からポリスチレンスルホン酸塩を用いることが好ましく、塩の種類としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、中でもラミネート強度の点からポリスチレンスルホン酸ナトリウムまたはアンモニウムが好ましい。ポリスチレンスルホン酸(またはその塩)には、その他の化合物が共重合されていても良く、エチレンやプロピレンなどのオレフィン化合物、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、アルキルビニルエーテル、(無水)マレイン酸、酢酸ビニルまたはそのケン化物などが挙げられる。これらの共重合量は0~50mol%であればよい。

10

【0026】

本発明のコート剤の溶媒としては、環境の面から水を使用することがガスバリア性フィルムを生産する上で好ましい。乾燥性を向上させる目的で少量の有機溶剤を添加しても良い。

20

【0027】

コート剤の調製方法としては、攪拌機を備えた溶解釜等を用いて公知の方法で行えばよく、攪拌機としては、ホモジナイザー、ボールミル、高圧分散装置など公知の装置を用いることができる。この時次に述べるアルカリ化合物を、分子内に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(B)の水溶液に加えておくことにより水溶液の安定性が向上する。

【0028】

本発明のコート剤を調製する際には、アルカリ化合物を加えることが好ましい。特に化合物(B)のカルボキシル基に対して0.1~30当量%、好ましくは1~30当量%、より好ましくは2~28当量%のアルカリ化合物を加えることが好ましい。アルカリ化合物を適正量添加することにより、得られるフィルムのガスバリア性が格段に向上される。アルカリ化合物としては、化合物(B)中のカルボキシル基を中和できるものであればよく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、有機水酸化アンモニウム化合物等が挙げられ、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、上記アルカリ化合物として、またはアルカリ化合物と併用して、アルカリ金属塩を加えることにより、アルカリ化合物と同様にガスバリア性が向上する。このようなアルカリ金属塩としては、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩等が好ましく、特に、次亜リン酸ナトリウムが好ましい。

30

【0029】

本発明のコート剤には、ガスバリア性や接着性といった特性を大きく損わない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、滑剤などが添加されていてもよい。

40

【0030】

熱安定剤、酸化防止剤及び劣化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0031】

強化材としては、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、

50

ゼオライト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、フッ素雲母、金属繊維、金属ウィスカー、セラミックウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維、フラーレン（C₆₀、C₇₀など）、カーボンナノチューブなどが挙げられる。

【0032】

本発明において、コート剤に架橋剤成分を少量添加することによって、得られる成形体のガスバリア性をさらに向上させることができる。架橋剤としては、イソシアネート化合物、メラミン化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩化合物などが挙げられる。

【0033】

本発明のコート剤を、各種基材フィルム上に塗布後、熱処理することにより、容易にガスバリア性の樹脂被膜層を得ることができる。この際に、コート剤中の化合物（A）と（B）との間にエステル結合が形成され、硬化して水不溶性となる。この熱処理時間は比較的短くて済むため工業的に有利である。

【0034】

本発明のガスバリア性フィルムに用いられる熱可塑性樹脂フィルム（基材フィルム）としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂、および液晶ポリエステル樹脂、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、直鎖状ポリイミドまたはそれらの混合物よりなるフィルムまたはそれらのフィルムの積層体が挙げられ、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよい。中でも、透明性の点からナイロン6フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0035】

フィルムを製造する方法としては、熱可塑性樹脂を押出機で加熱・熔融してTダイより押し出し、冷却ロールなどにより冷却固化させて未延伸フィルムを得るか、もしくは円形ダイより押し出して水冷あるいは空冷により固化させて未延伸フィルムを得る。

延伸フィルムを製造する場合は、未延伸フィルムを一旦巻き取った後、または連続して同時2軸延伸法または逐次2軸延伸法により延伸する方法が好ましい。フィルム機械的特性や厚み均一性面からはTダイによるフラット式製膜法とテンター延伸法を組み合わせる方法が好ましい。

【0036】

また、フィルムとガスバリア層の接着性を向上するためにフィルム表面にコロナ放電処理をしてもよく、アンカーコートをしてよい。

【0037】

上記ガスバリア性フィルムにおいて、化合物（A）がポリビニルアルコールであり、化合物（B）が1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸であり、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸中のカルボキシル基に対して0.1～30当量%のアルカリ化合物を層に含有することが特に好ましい。

【0038】

本発明におけるガスバリア性フィルムのガスバリア層の厚みは、フィルムのガスバリア性を十分高めるためには少なくとも0.03 μmより厚くすることが望ましい。上限としては特にないが、あまり厚すぎるとベースフィルムの特性が活かせなくなるので、通常100 μm以下、好ましくは50 μm以下、より好ましくは10 μm以下、さらに好ましくは5 μm以下であることが望ましい。

【0039】

また、化合物（A）、化合物（B）、及びポリスチレンスルホン酸および/またはその塩

10

20

30

40

50

(C) からなる混合溶液をフィルムにコートする際の溶液濃度は、液の粘度や反応性、用いる装置の仕様によって適宜変更されるものであるが、あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに十分な厚みの層をコートすることが困難となり、また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題を生じやすい。一方、溶液の濃度が高すぎると、混合操作や保存性などに問題を生じることがある。この様な観点から、本発明のコート剤における固形分濃度は 5 ~ 60 質量% の範囲であることが好ましく、10 ~ 50 質量% の範囲であることがより好ましい。

【0040】

混合溶液をフィルムにコーティングする方法は特に限定されないが、グラビアロールコーティング、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等の通常の方法を用いることができる。また、延伸に先だってコーティングを行うには、まず未延伸フィルムにコーティングして乾燥した後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸（同時 2 軸延伸）、熱処理するか、あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後にコーティングし、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸（逐次 2 軸延伸）してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時 2 軸延伸を組み合わせることも可能である。

10

【0041】

本発明においては、ガスバリア層を形成するために、コーティング後にフィルムを 130 以上で熱処理する必要であり、熱処理時間を短くするために 150 以上で熱処理することが好ましい。熱処理温度が低いとガスバリア層におけるエステル架橋反応を十分に進行させることができず、十分なガスバリア性を有するフィルムを得ることが困難になる。熱処理時間があまり短すぎると上記架橋反応を十分に進行させることができず、十分なガスバリア性を有するフィルムを得ることが困難になる。熱処理時間は通常 1 秒以上、好ましくは 3 秒以上がよい。

20

ガスバリア性を高めるためには高温で長時間熱処理する必要がある。たとえば 200 で 3 分以上、あるいは 220 で 15 秒以上熱処理すれば非常に高いガスバリア性を示すフィルムが得られる。

【0042】

熱処理などにより化合物 (A) と化合物 (B) がエステル結合で架橋されていることがバリア性の発現に必要である。エステル結合の分析は、A T R 法によってガスバリア層の赤外スペクトルを測定することで分析することができる。化合物 (A) と化合物 (B) がエステル結合で架橋された場合、化合物 (B) 中のカルボニル基の吸収ピークが高波数側にシフトする。従って、本発明のガスバリア層から化合物 (B) の差スペクトルをとって残る吸収ピークをエステル結合に由来するピークとする。ここでは、 $1600 \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ の領域に限定してベースラインをとり、ガスバリア層と化合物 (B) のカルボニル基のピークの吸光度を規格化し、ベースラインを下回らないように両者ピークの差スペクトルをとり、 $1695 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ に残る吸収ピークをエステル結合由来のピークと判断した。例えば、化合物 (A) と化合物 (B) がそれぞれポリビニルアルコールと 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸の場合、上記の方法で差スペクトルをとり、残った 1720 cm^{-1} 付近のピークをエステル結合のカルボニルに由来するピークと判断した。

30

40

【0043】

本発明によって得られるガスバリア性フィルムは、ガスバリア性の観点から 20、90 % R H におけるガスバリア層の酸素透過係数が $1000 \text{ ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $500 \text{ ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $300 \text{ ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $100 \text{ ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である。なお、ガスバリア層の酸素透過係数は後述する方法で求めた。

【0044】

本発明においては、フィルムのガスバリア性は基材フィルムの種類や厚み、およびガスバ

50

リア層の厚みにより変化するため、ガスバリア層自体の酸素透過係数も評価した。

酸素透過係数は、下記式より求めた。

$$1 / Q_F = 1 / Q_B + L / P_C$$

ただし、 Q_F : ガスバリア性フィルムの酸素透過度 ($\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)

Q_B : 熱可塑性樹脂フィルムの酸素透過度 ($\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)

P_C : ガスバリア層の酸素透過係数 ($\text{ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)

L : ガスバリア層厚み (μm)

したがって、ガスバリア層の酸素透過係数 P_C は、 Q_F 、 Q_B 、および L が分かれば上式より見積もることができる。

【0045】

10

さらに、該ガスバリア性フィルムのガスバリア層上に接着層を設け、さらにその上にポリオレフィン樹脂フィルムを積層（ラミネート）してもよい。接着層は、良好な接着性を有している化合物であれば良い。ポリオレフィン樹脂フィルムとしては、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンを主成分とする樹脂から成るフィルムが好ましい。ポリエチレンには、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルなどが共重合されていても良い。ポリプロピレンの立体構造は特に限定されず、シンジオタクチック、イソタクチック、アタクチックいずれでも良く、エチレンや α -オレフィンが共重合されていても良い。

この際、フィルムに印刷が成されていても良い。印刷の位置、印刷に用いるインキの種類は特に限定されないが、食品包装用フィルムの場合、ガスバリア層と接着剤層との間に印刷されることが多い。

20

【0046】

ガスバリアガスバリア性フィルムとポリオレフィン樹脂から成るラミネートフィルムに関して、基材フィルムとガスバリア層との接着強度は $0.7 \text{ N} / \text{cm}$ 以上が好ましく、 $1 \text{ N} / \text{cm}$ 以上がより好ましく、 $1.5 \text{ N} / \text{cm}$ 以上がより好ましい。接着強度が $0.7 \text{ N} / \text{cm}$ 以上でないと、簡単に剥離してしまうために使用上、問題を生じる場合がある。

【0047】

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

30

【0048】

酸素バリア性は、モコン社製酸素バリア測定器（OX-TRAN 2/20）により 20 、相対湿度 90% の雰囲気における酸素透過度を測定した。

また、ガスバリア層の酸素透過係数は、モコン社製酸素バリア測定器によりガスバリア性フィルムの 20 、相対湿度 90% の雰囲気における酸素透過度を測定し、 Q_F とした。一方、コートしていないフィルムの酸素透過度を測定し、 Q_B とした。次に、未コートフィルムとガスバリア性フィルムの平均厚みの差からコート厚みを求め、 L とした。以上の数値から前記式を用いてガスバリア層の酸素透過係数 P_C を算出した。

なお、厚み $12 \mu\text{m}$ の PET フィルムの酸素透過度は $900 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 、また、厚み $15 \mu\text{m}$ のナイロン 6 フィルムの酸素透過度は $500 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ とした。

40

【0049】

基材フィルムとガスバリア層との接着強度の測定方法を以下に示す。各種熱可塑性樹脂フィルム（基材フィルム）のコロナ処理面または非コロナ処理面に本発明のコート剤を所定のコート条件（実施例中に記載）でコートしてガスバリア性フィルムを得た。グラビアコート法によりコート面に接着剤（（a）主剤ディックドライ L X 63 F（大日本インキ化学工業製）、（b）硬化剤 KP-90（大日本インキ化学工業製）、（c）酢酸エチル：（a）/（b）/（c）= $1 / 12 / 10$ （質量比））を厚み約 $1 \mu\text{m}$ となるように塗布した後、 80 熱風で 20 秒間熱風乾燥した。続いて接着面にポリエチレンシーラント（東セロ社製、TUXFCS # 50：厚み $50 \mu\text{m}$ ）を、 80 の熱ロールを用いてプレス

50

圧 0.2 MPa でドライラミネートした後、40 で 48 時間エージング処理した。このようにして得られたラミネートフィルムについて、幅 15 mm、長さ 150 mm の試験片を切り出し、T 型剥離強度を測定し、これを接着強度とした。測定には島津製作所製 Autograph / AGS - 100G を用い、引張速度 300 mm / 分の条件で測定した。なお、このとき、実施例 4 を除いて、すべて基材フィルムとガスバリア層との間で剥離が起こった。

【0050】

実施例 1

化合物 (B) として 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸 (新日本理化株式会社製、リカシッド BTW) を、カルボキシル基に対して 15 モル % の水酸化ナトリウムを含む水溶液に溶解し 10 質量 % 溶液とした。この溶液と、化合物 (A) としてポリビニルアルコール (ユニチカケミカル株式会社製、UF - 100、重合度 1000、ケン化度 99.4) の 10 質量 % 水溶液とをポリビニルアルコールと 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸の固形分質量比が 30 / 70 となるように混合、攪拌した。さらに、この混合溶液に (C) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 (東ソー社製、PS - 5、固形分約 20 質量 %、分子量 5 ~ 10 万) をポリビニルアルコールと 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸との総固形分 1 に対して 0.1 添加した後、攪拌してコート剤を調製した。

このコート剤を 2 軸延伸ポリエステルフィルム (ユニチカ社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm) のコロナ処理面上に乾燥後の塗膜厚みが約 1 μm になるようにメイヤーバーでコートし、100 で 2 分間乾燥した後、220 で 30 秒間熱処理した。

得られたガスバリア性フィルムは透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。このフィルムの 20、90 % RH における酸素透過度は $8 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 、ガスバリア層の酸素透過係数は $8.1 \text{ ml} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ と優れたガスバリア性を示した。また、接着強度は $4.4 \text{ N} / \text{cm}$ と優れた接着性を示した。表 1 にフィルムの物性をまとめた。

【0051】

実施例 2、3

ポリビニルアルコールと 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸の組成を変えて実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。

【0052】

実施例 4

(C) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液の添加量をポリビニルアルコールと 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸との総固形分 1 に対して 0.3 とした以外は実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性は若干低下した。接着強度の測定の結果、剥離面は接着剤層とガスバリア層との間であり、この時の値は $4.1 \text{ N} / \text{cm}$ であった。基材フィルムとガスバリア層と界面に剥離は生じておらず、接着強度はさらに高いと推定される。

【0053】

実施例 5

(C) の種類をポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 (東ソー社製、PS - 1、固形分約 20 質量 %、分子量 1 ~ 3 万) とした以外は実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

【0054】

実施例 6、7

(C) の種類をポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 (東ソー社製、PS - 100、

10

20

30

40

50

固形分約 20 質量%、分子量 80 ~ 120 万)とし、その添加量をポリビニルアルコールと 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸との総固形分 1 に対して 0.05 (実施例 6)、0.1 (実施例 7)とした以外は実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。分子量の高いポリスチレンスルホン酸を用いた方が、接着性がより向上した。

【0055】

実施例 8

(C)の種類をスチレンスルホン酸ナトリウム - メタクリル酸共重合体水溶液 (東ソー社製、固形分約 21.5 質量%、分子量 2700、スチレンスルホン酸ナトリウム - メタクリル酸共重比 3 / 1)とした以外は実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

10

【0056】

実施例 9

(C)の種類をポリスチレンスルホン酸アンモニウム水溶液 (東ソー社製、固形分約 22 質量%、分子量 320000、PS - N と呼ぶ)とした以外は実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびコートフィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、コート層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

20

【0057】

実施例 10

化合物 (B)としてポリアクリル酸 (和光純薬工業社製、ポリアクリル酸 25 重量%水溶液、数平均分子量 150000)を用い、カルボキシル基に対して 10 モル%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に溶解し 10 質量%溶液とした。この液を用い、実施例 1 と同様の操作でコート剤を得た。このコート剤を 2 軸延伸ポリエステルフィルム (ユニチカ社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm) のコロナ処理面上に乾燥後の塗膜厚みが約 1 μm になるようにメイヤーバーでコートし、100 で 2 分間乾燥した後、200 で 5 分間熱処理した。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

30

【0058】

実施例 11

化合物 (B)としてエチレン - マレイン酸交互共重合体 (ALDRICH 社製、重量均分子量 100,000 ~ 500,000)を用いた以外は実施例 1 と同様の操作でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

【0059】

40

実施例 12

実施例 1 と同様の操作で得たコート剤を 2 軸延伸ポリエステルフィルム (ユニチカ社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm) の非コロナ処理面上に実施例 1 と同様の操作でガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表 1 にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

【0060】

実施例 13

実施例 1 と同様の操作でコート剤を得た。このコート液を 2 軸延伸ナイロンフィルム (ユニチカ社製エンブレム、厚み 15 μm) のコロナ処理面に乾燥後の塗膜厚みが約 1 μm に

50

なるようにメイヤーバーでコートし、100 で2分間乾燥した後、200 で5分間熱処理した。得られたフィルムはいずれも透明であり、ガスバリア層は水に不溶であった。表1にフィルムの物性をまとめた。フィルムのガスバリア性、接着性は共に優れていた。

【0061】

比較例1

(C)ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を加えなかった以外は実施例1と同様の手順でコート剤を調製した。このコート剤を実施例1と同様にしてポリエステルフィルムにコート、乾燥、熱処理した。得られたガスバリア性フィルムの物性を表1に示したが、ラミネート強度は低く、接着性は悪かった。

【0062】

10

比較例2

(C)ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を加えなかった以外は実施例9と同様の手順でコート剤を調製した。このコート剤を実施例1と同様にしてポリエステルフィルムにコート、乾燥、熱処理した。得られたガスバリア性フィルムの物性を表1に示したが、ラミネート強度は低く、接着性は悪かった。

【0063】

比較例3

(C)ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を加えなかった以外は実施例10と同様の手順でコート剤を調製した。このコート剤を実施例1と同様にしてポリエステルフィルムにコート、乾燥、熱処理した。得られたガスバリア性フィルムの物性を表1に示したが、ラミネート強度は低く、接着性は悪かった。

20

【0064】

比較例4、5

(C)ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液(東ソー社製、PS-5、固形分約20質量%、分子量5~10万)の添加量を表1のように変更した以外は実施例1と同様の手順でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。得られたフィルムはいずれも透明であった。表1にフィルムの物性をまとめた。(C)の添加量が本発明の範囲を外れると、フィルムのガスバリア性、接着性を両立させることはできなかった。具体的には、添加量が少なければ接着性の改善効果が認められず、添加量が多ければ、著しくバリア性が低下した。

30

【0065】

比較例6

(C)ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液(東ソー社製、PS-5、固形分約20質量%、分子量5~10万)のみを用いた以外は実施例1と同様の手順でコート剤、およびガスバリア性フィルムを得た。表1にフィルムの物性をまとめた。ポリスチレンスルホン酸ナトリウムのみでは、高湿度下でのバリア性は無く、基材フィルムとの接着性も低かった。

【0066】

【表1】

例	コート剤				(C)	熱処理条件	コート厚み (μm)	基材フィルム	コロナ処理の有無	ガスバリア層中のエステル結合の有無	接着強度 (N/cm)	バリア性			
	(A)	(B)	(A)/(B)	中和度 (%)								種類	添加量 ¹⁾	コートフィルムの酸素透過度 ²⁾	コート層の酸素透過係数 ⁴⁾
実施例	1	PVA	BTC	30/70	15	PS-5	0.1	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	4.4	8.0	8.1	
	2	PVA	BTC	50/50	15	PS-5	0.1	220°C, 30 秒	1.1	PET	有	4.2	18	20	
	3	PVA	BTC	70/30	15	PS-5	0.1	220°C, 30 秒	1.1	PET	有	3.7	66	78	
	4	PVA	BTC	30/70	15	PS-5	0.3	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	>4.1 ³⁾	59	63	
	5	PVA	BTC	30/70	15	PS-1	0.1	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	1.9	10	10	
	6	PVA	BTC	30/70	15	PS-100	0.05	220°C, 30 秒	1.1	PET	有	7.0	4.8	5.3	
比較例	7	PVA	BTC	30/70	15	PS-100	0.1	220°C, 30 秒	1.1	PET	有	7.0	7.7	8.5	
	8	PVA	BTC	30/70	15	PS-MAA	0.1	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	3.5	9.6	3.6	
	9	PVA	BTC	30/70	15	PS-N	0.1	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	6.6	8.1	8.2	
	10	PVA	PAA	30/70	10	PS-5	0.1	200°C, 5 分	1.0	PET	有	3.9	9.4	9.5	
	11	PVA	E-M	30/70	15	PS-5	0.1	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	1.6	22	23	
	12	PVA	BTC	30/70	15	PS-5	0.1	220°C, 30 秒	1.0	PET	無	4.2	8.1	8.2	
	13	PVA	BTC	30/70	15	PS-5	0.1	200°C, 5 分	1.0	40 μm	有	4.5	22	23	
	1	PVA	BTC	30/70	15	添加せず		220°C, 30 秒	1.0	PET	有	0.3	2.8	2.8	
	2	PVA	PAA	30/70	10	添加せず		200°C, 5 分	1.1	PET	有	0.4	4.0	4.4	
	3	PVA	E-M	30/70	15	添加せず		220°C, 30 秒	1.1	PET	有	0.4	8.2	9.1	
	4	PVA	BTC	30/70	15	PS-5	0.02	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	0.6	3.7	3.7	
	5	PVA	BTC	30/70	15	PS-5	1.2	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	1.8	750	4500	
6	添加せず				PS-5	—	220°C, 30 秒	1.0	PET	有	0.3	840	12600		

1) (C)/(A)+(B)の値。

2) ガスバリア層と接着剤層間の剥離であった。

3) 単位は $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 。4) 単位は $\text{ml} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 。

表中の略号の意味

PVA: ポリビニルアルコール, BTC: 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸, PAA: ポリアクリル酸, E-M: エチレン-マレイン酸交互共重合体

PS-1, PS-5, PS-100: ポリスチレンスルホン酸ナトリウム, PS-MAA: スチレンスルホン酸ナトリウム-マレイン酸共重合体

PS-N: ポリスチレンスルホン酸アンモニウム

10

20

30

40

【0067】

【発明の効果】

本発明のコート剤を熱可塑性樹脂フィルムの表面に形成させることにより、高湿度下でも優れたガスバリア性を有しており、さらに熱可塑性樹脂フィルムとガスバリア層との接着性に優れたガスバリア性フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/00	C 0 8 J 7/04	C F G P
C 0 9 D 129/04	C 0 9 D 5/00	Z
C 0 9 D 133/02	C 0 9 D 129/04	
C 0 9 D 201/06	C 0 9 D 133/02	
// C 0 8 L 101:00	C 0 9 D 201/06	
	C 0 8 L 101:00	

(72)発明者 大西 早美

京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 三宅 宗博

京都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 - 3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

(72)発明者 角川 仁人

京都府宇治市宇治樋ノ尻 3 1 - 3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

F ターム(参考) 4D075 BB26Z BB93Z CA13 CA42 DA04 DB36 DB48 DB53 DB55 DC36
 EA06 EA07 EB07 EB14 EB19 EB20 EB22 EB37 EC07
 4F006 AA35 AA38 AB20 AB24 AB64 BA05 CA07 EA05
 4F100 AK01A AK03C AK04C AK07C AK21B AK25B AK42A AK48A AL07B BA02
 BA03 BA07 BA10A BA10B BA10C BA15 EH46B EJ42B GB15 JB16A
 JD02 JD02B JD04 JL11 YY00B
 4J038 CC031 CE021 CG031 CG081 GA13 JA20 JA21 JA35 JA39 KA03
 PA19 PC08