

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7585630号  
(P7585630)

(45)発行日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(24)登録日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 201/08 (2006.01)	C 0 9 D 201/08
C 0 9 D 133/02 (2006.01)	C 0 9 D 133/02
C 0 9 D 7/61 (2018.01)	C 0 9 D 7/61
C 0 9 D 7/63 (2018.01)	C 0 9 D 7/63
B 3 2 B 7/02 (2019.01)	B 3 2 B 7/02

請求項の数 12 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-105783(P2020-105783)  
 (22)出願日 令和2年6月19日(2020.6.19)  
 (65)公開番号 特開2022-484(P2022-484A)  
 (43)公開日 令和4年1月4日(2022.1.4)  
 審査請求日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(73)特許権者 000003193  
 T O P P A Nホールディングス株式会社  
 東京都台東区台東1丁目5番1号  
 (74)代理人 110003708  
 弁理士法人鈴榮特許総合事務所  
 (74)代理人 100108855  
 弁理士 蔵田 昌俊  
 (74)代理人 100103034  
 弁理士 野河 信久  
 (74)代理人 100179062  
 弁理士 井上 正  
 (74)代理人 100153051  
 弁理士 河野 直樹  
 (74)代理人 100199565  
 弁理士 飯野 茂

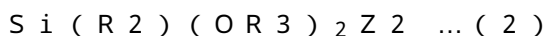
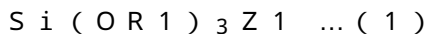
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリア性積層体、その製造用のコーティング液、包装材料、包装体及び包装物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボキシ基含有重合体(A)と、多価金属含有粒子(B)と、界面活性剤(C)と、有機溶媒(D)と、下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤、下記一般式(2)で表されるシランカップリング剤、これらの加水分解物、及びこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも1種のケイ素含有化合物(E)とを含有し、前記カルボキシ基含有重合体(A)に対する前記ケイ素含有化合物(E)の質量比(但し、前記ケイ素含有化合物(E)の質量はシランカップリング剤換算の質量である)が0.5%以上であり、含水率が質量分率で50,000ppm以下であるガスバリア性積層体製造用コーティング液。



(一般式(1)において、R1は、同一であっても異なってもよい、炭素数が1乃至6のアルキル基であり、Z1はエポキシ基を含有する基であり、一般式(2)において、R2はメチル基であり、R3は、同一であっても異なってもよい、炭素数が1乃至6のアルキル基であり、Z2はエポキシ基を含有する基である。)

【請求項2】

前記質量比が20%以下である請求項1に記載のコーティング液。

【請求項3】

前記カルボキシ基含有重合体(A)が含んでいるカルボキシ基のモル数(At)に対す

る、前記多価金属含有粒子 ( B ) が含んでいる多価金属のモル数と価数との積 ( B t ) の比が 0 . 6 以上である請求項 1 又は 2 に記載のコーティング液。

【請求項 4】

前記カルボキシ基含有重合体 ( A ) が、カルボキシ基含有不飽和単量体の単独重合体、2 種以上のカルボキシ基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシ基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、カルボキシ基含有多糖類、又はこれらの 2 種以上の混合物である請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のコーティング液。

【請求項 5】

前記カルボキシ基含有重合体 ( A ) を構成するカルボキシ基含有不飽和単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の、 $\alpha$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸である請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のコーティング液。

10

【請求項 6】

前記多価金属含有粒子 ( B ) は、平均粒子径が 1 0 n m 乃至 1 0  $\mu$  m の範囲内にある請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のコーティング液。

【請求項 7】

前記多価金属含有粒子 ( B ) の多価金属が 2 価の金属である請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のコーティング液。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載のコーティング液からコート層を形成することを含んだガスバリア性積層体の製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 8 に記載の製造方法によって得られるガスバリア性積層体。

【請求項 1 0】

請求項 9 に記載のガスバリア性積層体を含んだ包装材料。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の包装材料を含んだ包装体。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の包装体と、前記包装体に収容された内容物とを含んだ包装物品。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ガスバリア性積層体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

食品、医薬品、化粧品、農薬、及び工業製品等の物品は、長期間保存すると、酸素によって品質が劣化することがある。そのため、これらの物品の包装材料として、酸素ガスバリア性のあるフィルムやシートを使用している。

【0 0 0 3】

そのような包装材料としては、従来、ガスバリア層としてアルミニウム箔を備えるものが多用されてきた。しかしながら、アルミニウム箔を含む包装材料を用いると、内容物が視認できず、その上、金属探知機が使用できない。そのため、特に食品分野や医薬品分野では、優れたガスバリア性を有し且つ透明な包装材料の開発が求められてきた。

40

【0 0 0 4】

このような要求のもと、基材の上に、ポリ塩化ビニリデン ( P V D C ) を含むコーティング液を塗工することによって P V D C からなる層を設けたガスバリア性積層体が使用されてきた。P V D C からなる層は、透明でガスバリア性がある。

【0 0 0 5】

しかしながら、P V D C は焼却時にダイオキシンの発生が懸念される。そのため、P V D C から非塩素系材料への移行が求められた。このような要求のもと、例えば、P V D C

50

に代わりポリビニルアルコール（PVA）系重合体を用いることが提案された。

【0006】

PVA系重合体からなる層は、水酸基の水素結合によって高密度化し、低湿度雰囲気下では高いガスバリア性を発揮する。しかし、PVA系重合体からなる層は、高湿度雰囲気下では吸湿によって水素結合が緩み、ガスバリア性が大きく低下するという問題がある。そのため、PVA系重合体からなる層をガスバリア層として用いたガスバリア性積層体は、水分を多く含む食品等の包装材料には用いることができない場合が多く、用途が乾燥物の包装材料などに限られていた。

【0007】

ガスバリア性を更に向上させることを目的として、PVA系重合体に無機層状化合物を添加することが提案された（特許文献1参照）。しかしながら、無機層状化合物を添加しても、PVA系重合体自体の耐水性が向上した訳ではないため、依然として高湿度雰囲気下でガスバリア性が低下する問題が残る。

10

【0008】

高湿度雰囲気下でのガスバリア性を改善するため、PVA系重合体と、これと架橋構造を形成し得る重合体とを含有するコーティング液を基材に塗布し、熱処理することにより、ガスバリア性積層体を製造することが提案されている（特許文献2乃至6参照）。

【0009】

しかしながら、これら技術で十分なガスバリア性を得るためには、コーティング液の塗工後の熱処理を、高温、例えば150以上で行って、架橋構造を形成させる必要がある。そのような熱処理は、基材の材質によっては、例えば、基材の材質がポリプロピレン（OPP）やポリエチレン（PE）などのポリオレフィンである場合、基材の激しい劣化を引き起こす。そのため、より穏和な条件で製造し得るガスバリア性積層体が求められる。

20

【0010】

ガスバリア層を形成する方法として、ポリアクリル酸等のポリカルボン酸系重合体を含む層を形成し、該ポリカルボン酸系重合体を多価金属イオンでイオン架橋する方法も提案されている（特許文献7及び8参照）。

【0011】

この方法では、特許文献2乃至6に記載の方法で行う高温の熱処理は不要である。そのため、基材にポリオレフィンを用いることができる。また、得られたガスバリア層は、高湿度雰囲気下でもガスバリア性に優れている。それ故、このガスバリア層を含んだガスバリア性積層体は、ボイルやレトルト等の加熱殺菌処理を行う用途にも使用することができる。

30

【0012】

しかしながら、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とをコーティング液中に共存させると、コーティング液中でポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とが反応して沈殿が生じ易い。液中に沈殿が生じると、均一な膜が形成できなくなる。そのため、この方法では、ガスバリア層を形成する際に、ポリカルボン酸系重合体を含む層と多価金属化合物を含む層とを別々に形成するか、又は、ポリカルボン酸系重合体を含む層に多価金属塩の水溶液を接触させる。それ故、この方法には、より多くの工程が必要であるという問題がある。

40

【0013】

ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物粒子と界面活性剤と有機溶媒とを含んだコーティング液において、含水率を1000ppm以下とすることが提案されている（特許文献9参照）。このコーティング液では、含水率が1000ppm以下であるため、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物との反応が抑制される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【文献】特開平6-093133号公報

50

【文献】特開 2000 - 289154 号公報  
 【文献】特開 2000 - 336195 号公報  
 【文献】特開 2001 - 323204 号公報  
 【文献】特開 2002 - 020677 号公報  
 【文献】特開 2002 - 241671 号公報  
 【文献】国際公開第 2003 / 091317 号  
 【文献】国際公開第 2005 / 053954 号  
 【文献】特開 2005 - 126528 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0015】

特許文献 9 には、そこに開示されるコーティング液は、高湿条件下でのガスバリア性にも優れたフィルムを形成することができることが記載されている。しかし、このコーティング液を塗工して形成された積層体は、より厳しい高温高湿度環境下においては、コーティング液を塗工してなるガスバリア性のコート層と、これと隣接した層、例えば、接着剤層及びシーラント層の何れかの層との間で剥離し、ガスバリア性が低下する虞がある。

【0016】

本発明は、高温高湿度環境下において、ガスバリア性のコート層と、これと隣接した層、例えば、接着剤層及びシーラント層の何れかの層との間での剥離を生じ難いガスバリア性積層体を提供することを目的とする。

20

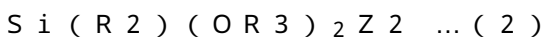
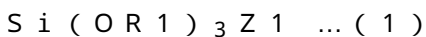
【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の第 1 側面によると、カルボキシ基含有重合体 (A) と、多価金属含有粒子 (B) と、界面活性剤 (C) と、有機溶媒 (D) と、下記一般式 (1) で表されるシランカップリング剤、下記一般式 (2) で表されるシランカップリング剤、これらの加水分解物、及びこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のケイ素含有化合物 (E) とを含有し、前記カルボキシ基含有重合体 (A) に対する前記ケイ素含有化合物 (E) の質量比 (但し、前記ケイ素含有化合物 (E) の質量はシランカップリング剤換算の質量である) が 0.5% 以上であり、含水率が質量分率で 50,000 ppm 以下であるガスバリア性積層体製造用コーティング液が提供される。

30

【0018】



(一般式 (1) において、R1 は、同一であっても異なってもよい、炭素数が 1 乃至 6 のアルキル基であり、Z1 はエポキシ基を含有する基であり、一般式 (2) において、R2 はメチル基であり、R3 は、同一であっても異なってもよい、炭素数が 1 乃至 6 のアルキル基であり、Z2 はエポキシ基を含有する基である。)

本発明の第 2 側面によると、前記質量比が 20% 以下である第 1 側面に係るコーティング液が提供される。

【0019】

40

本発明の第 3 側面によると、前記カルボキシ基含有重合体 (A) が含んでいるカルボキシ基のモル数 (At) に対する、前記多価金属含有粒子 (B) が含んでいる多価金属のモル数と価数との積 (Bt) の比が 0.6 以上である第 1 又は第 2 側面に係るコーティング液が提供される。

【0020】

本発明の第 4 側面によると、前記カルボキシ基含有重合体 (A) が、カルボキシ基含有不飽和単量体の単独重合体、2 種以上のカルボキシ基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシ基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、カルボキシ基含有多糖類、又はこれらの 2 種以上の混合物である第 1 乃至第 3 側面の何れかに係るコーティング液が提供される。

50

## 【 0 0 2 1 】

本発明の第 5 側面によると、前記カルボキシ基含有重合体 ( A ) を構成するカルボキシ基含有不飽和単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の、 - モノエチレン性不飽和カルボン酸である第 1 乃至第 4 側面の何れかに係るコーティング液が提供される。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の第 6 側面によると、前記多価金属含有粒子 ( B ) は、平均粒子径が 1 0 n m 乃至 1 0 μ m の範囲内にある第 1 乃至第 5 側面の何れかに係るコーティング液が提供される。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の第 7 側面によると、前記多価金属含有粒子 ( B ) の多価金属が 2 価の金属である第 1 乃至第 6 側面の何れかに係るコーティング液が提供される。

10

## 【 0 0 2 4 】

本発明の第 8 側面によると、請求項 1 乃至 7 側面の何れかに係るコーティング液からコート層を形成することを含んだガスバリア性積層体の製造方法が提供される。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の第 9 側面によると、第 8 側面に係る製造方法によって得られるガスバリア性積層体が提供される。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の第 1 0 側面によると、第 9 側面に係るガスバリア性積層体を含んだ包装材料が提供される。

20

## 【 0 0 2 7 】

本発明の第 1 1 側面によると、第 9 側面に係る包装材料を含んだ包装体が提供される。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の第 1 2 側面によると、第 1 1 側面に係る包装体と、前記包装体に収容された内容物とを含んだ包装物品が提供される。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 9 】

本発明によれば、高温高湿度環境下において、ガスバリア性のコート層と、これと隣接した層、例えば、接着剤層及びシーラント層の何れかの層との間での剥離を生じ難いガスバリア性積層体を提供することが可能となる。

30

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 0 】

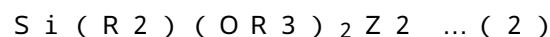
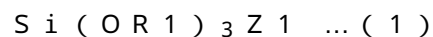
以下に、本発明の実施形態について説明する。以下に説明する実施形態は、上記側面の何れかをより具体化したものである。

## 【 0 0 3 1 】

## &lt; ガスバリア性積層体製造用コーティング液 &gt;

本発明の実施形態に係るガスバリア性積層体製造用コーティング液 ( 以下、単にコーティング液ともいう ) は、カルボキシ基含有重合体 ( A ) と、多価金属含有粒子 ( B ) と、界面活性剤 ( C ) と、有機溶媒 ( D ) と、下記一般式 ( 1 ) で表されるシランカップリング剤、下記一般式 ( 2 ) で表されるシランカップリング剤、これらの加水分解物、及びこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のケイ素含有化合物 ( E ) とを含有し、前記カルボキシ基含有重合体 ( A ) に対する前記ケイ素含有化合物 ( E ) の質量比が 0 . 5 % 以上であることを特徴とする。

40



ここで、前記ケイ素含有化合物 ( E ) の質量は、シランカップリング剤換算の質量である。また、一般式 ( 1 ) において、R 1 は、同一であっても異なってもよい、炭素数が 1 乃至 6 のアルキル基であり、Z 1 はエポキシ基を含有する基である。そして、一般式 ( 2 ) において、R 2 はメチル基であり、R 3 は、同一であっても異なってもよい、炭素数が 1 乃至 6 のアルキル基であり、Z 2 はエポキシ基を含有する基である。

50

## 【 0 0 3 2 】

〔カルボキシ基含有重合体 (A) 〕

上記コーティング液で使用するカルボキシ基含有重合体は、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する重合体であり、「ポリカルボン酸系重合体」と呼ばれることがある。カルボキシ基含有重合体としては、カルボキシ基含有不飽和単量体の単独重合体、2種以上のカルボキシ基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシ基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、及び分子内にカルボキシ基を含有する多糖類（「カルボキシ基含有多糖類」又は「酸性多糖類」ともいう）が代表的なものである。

## 【 0 0 3 3 】

カルボキシ基には、遊離のカルボキシ基のみならず、酸無水物基（具体的には、ジカルボン酸無水物基）も含まれる。酸無水物基は、部分的に開環してカルボキシ基となってもよい。カルボキシ基の一部は、アルカリで中和されていてもよい。この場合、中和度は、20%以下であることが好ましい。

10

## 【 0 0 3 4 】

ここで、「中和度」は、以下の方法によって得られる値である。即ち、カルボキシ基含有重合体 (A) に対してアルカリ (F) を添加することでカルボキシ基を部分中和できる。この時、カルボキシ基含有重合体 (A) が含んでいるカルボキシ基のモル数 (A t) に対するアルカリ (F) のモル数 (F t) の比が中和度である。

## 【 0 0 3 5 】

また、ポリオレフィンなどのカルボキシ基を含有していない重合体にカルボキシ基含有不飽和単量体をグラフト重合してなるグラフト重合体も、カルボキシ基含有重合体として使用することができる。アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基）のような加水分解性のエステル基を有する重合体を加水分解して、カルボキシ基に変換した重合体を使用することもできる。

20

## 【 0 0 3 6 】

カルボキシ基含有不飽和単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸が好ましい。従って、カルボキシ基含有重合体には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体、2種以上の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸の共重合体、及び $\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸と他の重合性単量体との共重合体が含まれる。他の重合性単量体としては、エチレン性不飽和単量体が代表的なものである。

30

## 【 0 0 3 7 】

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、及びクロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；無水マレイン酸及び無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；並びに、これらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸がより好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ モノエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な他の重合性単量体、特にエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンなどの $\text{CH}_2=\text{CH}-$ オレフィン；酢酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニルエステル類；アクリル酸メチル及びアクリル酸エチルなどのアクリル酸アルキルエステル類；メタクリル酸メチル及びメタクリル酸エチルなどのメタクリル酸アルキルエステル類；塩化ビニル及び塩化ビニリデンなどの塩素含有ビニル単量体；フッ化ビニル及びフッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル単量体；アクリロニトリル及びメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；スチレン及び $\text{CH}_2=\text{CH}-$ メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；並びに、イタコン酸アルキルエステル類を挙げることができる。これらのエチレン性不飽和単量体は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができ

40

50

る。また、カルボキシ基含有重合体が、 $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体である場合は、この共重合体をケン化して飽和カルボン酸ビニルエステル単位をビニルアルコール単位に変換してなる共重合体も使用することができる。

**【0039】**

カルボキシ基含有多糖類としては、例えば、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、及びペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を挙げることができる。これらの酸性多糖類は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、酸性多糖類を、 $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸の(共)重合体と組み合わせ使用することもできる。

10

**【0040】**

カルボキシ基含有重合体が、 $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体である場合には、得られるフィルムのガスバリア性、耐熱水性、及び耐水蒸気性の観点から、その共重合体において、それら単量体の合計モル数に占める $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体のモル数の割合は、60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

**【0041】**

カルボキシ基含有重合体は、ガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、及び耐水蒸気性に優れ、高湿条件下でのガスバリア性にも優れたフィルムが得られやすい点で、 $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみの重合によって得られる単独重合体又は共重合体であることが好ましい。カルボキシ基含有重合体が、 $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる(共)重合体の場合、その好ましい具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸の重合によって得られる単独重合体、共重合体、及びそれらの2種以上の混合物である。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の $\text{C}_2$  -モノエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体及び共重合体がより好ましい。

20

**【0042】**

カルボキシ基含有重合体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、及びこれらの2種以上の混合物が特に好ましい。酸性多糖類としては、アルギン酸が好ましい。これらの中でも、入手が比較的容易で、諸物性に優れたフィルムが得られやすい点で、ポリアクリル酸が特に好ましい。

30

**【0043】**

カルボキシ基含有重合体の数平均分子量は、特に制限されないが、フィルム形成性及びフィルム物性の観点から、数平均分子量が2,000乃至10,000,000の範囲内にあることが好ましく、5,000乃至1,000,000の範囲内にあることがより好ましく、10,000~500,000の範囲内にあることが更に好ましい。

**【0044】**

ここで、「数平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による測定によって得られる値である。GPC測定では、一般に、標準ポリスチレン換算で重合体の数平均分子量を測定する。

40

**【0045】**

〔多価金属含有粒子(B)〕

上記コーティング液で使用される多価金属含有粒子は、金属イオンの価数が2以上の多価金属を1種以上含んだ粒子である。多価金属含有粒子は、金属イオンの価数が2以上の多価金属からなる粒子であってもよく、金属イオンの価数が2以上の多価金属の化合物からなる粒子であってもよく、それらの混合物であってもよい。

**【0046】**

多価金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、及びカルシウムなどの短周期

50

型周期表 2 A 族の金属；チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び亜鉛などの遷移金属；並びにアルミニウムを挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 7 】

多価金属は、2 価の金属であることが好ましい。また、多価金属は、化合物を形成していることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

多価金属の化合物の具体例としては、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、及び無機酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。有機酸塩としては、例えば、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。無機酸塩としては、例えば、塩化物、硫酸塩、硝酸塩を挙げることができるが、これらに限定されない。多価金属のアルキルアルコキシドも多価金属化合物として使用することができる。これらの多価金属化合物は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組み合わせで使用することができる。

10

【 0 0 4 9 】

多価金属化合物の中でも、コーティング液の分散安定性とコーティング液から形成される積層体のガスバリア性の観点から、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、及びジルコニウムの化合物が好ましく、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛、コバルト、及びニッケルなどの 2 価金属の化合物がより好ましい。

20

【 0 0 5 0 】

好ましい 2 価金属化合物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化銅、酸化ニッケル、及び酸化コバルトなどの酸化物；炭酸カルシウムなどの炭酸塩；乳酸カルシウム、乳酸亜鉛、及びアクリル酸カルシウムなどの有機酸塩；並びにマグネシウムメトキシドなどのアルコキシドを挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 5 1 】

多価金属又は多価金属化合物は、粒子として用いられ、コーティング液中でも粒子形状が維持される。多価金属含有粒子の平均粒子径は、コーティング液の分散安定性及びコーティング液から形成される積層体のガスバリア性の観点から、コーティング液中の平均粒子径として、10 nm 乃至 10  $\mu$ m (又は 10,000 nm) の範囲内にあることが好ましく、12 nm 乃至 1  $\mu$ m (又は 1,000 nm) の範囲内にあることがより好ましく、15 nm 乃至 500 nm の範囲内にあることが更に好ましく、15 nm 乃至 50 nm の範囲内にあることが特に好ましい。

30

【 0 0 5 2 】

コーティング液中での多価金属含有粒子の平均粒子径が大きすぎると、得られるコート層の膜厚の均一性、表面の平坦性、カルボキシ基含有重合体とのイオン架橋反応性などが不十分となり易い。多価金属含有粒子の平均粒子径が小さすぎると、カルボキシ基含有重合体とのイオン架橋反応が早期に進行するおそれがある。また、粒径が 10 nm 未満の超微粒子は、コーティング液中に均一分散させることが困難である。

40

【 0 0 5 3 】

多価金属含有粒子の平均粒子径は、試料が乾燥した固体である場合には、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて計測と計数とを行うことにより測定することができる。コーティング液中の多価金属含有粒子の平均粒子径は、光散乱法により測定することができる〔参考文献：「微粒子工学体系」第 I 巻、第 362 ~ 365 頁、フジテクノシステム(2001)〕。

【 0 0 5 4 】

コーティング液中における多価金属含有粒子は、一次粒子、二次粒子、又はこれらの混合物として存在するが、多くの場合、平均粒子径からみて二次粒子として存在するものと推定される。

50

## 【 0 0 5 5 】

〔界面活性剤（C）〕

上記のコーティング液では、多価金属含有粒子の分散性を高めるため、界面活性剤を使用する。界面活性剤とは、分子内に親水性基と親油性基の両方を持つ化合物である。界面活性剤には、アニオン性、カチオン性、及び両性のイオン性界面活性剤並びに非イオン性界面活性剤がある。上記コーティング液では、何れの界面活性剤を使用してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

アニオン系界面活性剤には、例えば、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型、及びリン酸エステル型がある。カルボン酸型のアニオン系界面活性剤としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、N - アシルサルコシン酸塩、及びN - アシルグルタミン酸塩がある。スルホン酸型のアニオン系界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル（分岐鎖）ベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩 - ホルムアルデヒド縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、及びN - メチル - N - アシルタウリン酸塩が挙げられる。硫酸エステル型のアニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩及び油脂硫酸エステル塩が挙げられる。リン酸エステル型のアニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルリン酸塩型、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩型及び第4級アンモニウム塩型がある。アルキルアミン塩型のカチオン系界面活性剤としては、例えば、モノアルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、及びトリアルキルアミン塩が挙げられる。第4級アンモニウム塩型のカチオン系界面活性剤としては、例えば、ハロゲン化（塩化、臭化又はヨウ化）アルキルトリメチルアンモニウム塩及び塩化アルキルベンザルコニウムが挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン型、2 - アルキルイミダゾリンの誘導体型、グリシン型、及びアミノオキシド型がある。カルボキシベタイン型の両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン及び脂肪酸アミドプロピルベタインが挙げられる。2 - アルキルイミダゾリンの誘導体型の両性界面活性剤としては、例えば、2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインが挙げられる。グリシン型の両性界面活性剤としては、例えば、アルキル又はジアルキルジエチレントリアミノ酢酸が挙げられる。アミノオキシド型の両性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミノオキシドが挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

非イオン性の界面活性剤としては、例えば、エステル型、エーテル型、エステルエーテル型、及びアルカノールアミド型がある。エステル型の非イオン性界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、及びしょ糖脂肪酸エステルが挙げられる。エーテル型の非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールが挙げられる。エステルエーテル型の非イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸ポリエチレングリコール及び脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンが挙げられる。アルカノールアミド型の非イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸アルカノールアミドが挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

スチレン - アクリル酸共重合体などのポリマー骨格を有する界面活性剤も使用することができる。

## 【 0 0 6 1 】

これらの界面活性剤の中でも、リン酸エステルなどのアニオン系界面活性剤、及びスチレン-アクリル酸共重合体などのポリマー骨格を有する界面活性剤などが好ましい。

【0062】

〔有機溶媒(D)〕

上記のコーティング液では、溶媒又は分散媒として有機溶媒を使用する。有機溶媒としては、一般に、カルボキシ基含有重合体を溶解する極性有機溶媒が用いられるが、極性有機溶媒とともに、極性基(ヘテロ原子又はヘテロ原子を有する原子団)をもたない有機溶媒を併用してもよい。

【0063】

好ましく使用できる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、及び*n*-ブタノールなどのアルコール類；ジメチルスルホキシド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、並びにγ-ブチロラクトンなどの極性有機溶媒を挙げることができる。

10

【0064】

上記の極性有機溶媒の他に、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタンなどの炭化水素類；アセトン及びメチルエチルケトンなどのケトン類；ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素類；酢酸メチルなどのエステル類；並びにジエチルエーテルなどのエーテル類を適宜用いることができる。極性基を持たないベンゼンなどの炭化水素類は、一般に、極性有機溶媒と併用する。

20

【0065】

上記のコーティング液は、溶媒又は分散媒として、有機溶媒のみを含んでいてもよいが、水を更に含んでもよい。水を含有させることにより、カルボキシ基含有重合体の溶解性を向上させ、コーティング液の塗工性や作業性を改善することができる。このコーティング液の含水率は、質量分率で、100ppm以上であってもよく、1,000ppm以上であってもよく、1,500ppm以上であってもよく、2,000ppm以上であってもよい。

【0066】

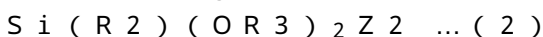
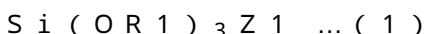
このコーティング液の含水率は、質量分率で、好ましくは50,000ppm以下、より好ましくは10,000ppm以下、更に好ましくは5,000ppm以下である。

30

【0067】

〔ケイ素含有化合物(E)〕

上記コーティング液では、剥離強度を高めるため、ケイ素含有化合物を使用する。ケイ素含有化合物は、下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤、下記一般式(2)で表されるシランカップリング剤、これらの加水分解物、及びこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。



ここで、ケイ素含有化合物(E)の質量は、シランカップリング剤換算の質量である。また、一般式(1)において、R1は、同一であっても異なってもよい、炭素数が1乃至6のアルキル基であり、Z1はエポキシ基を含有する基である。そして、一般式(2)において、R2はメチル基であり、R3は、同一であっても異なってもよい、炭素数が1乃至6のアルキル基であり、Z2はエポキシ基を含有する基である。

40

【0068】

シランカップリング剤は、加水分解を容易に生じ、また、酸又はアルカリ存在下では縮合反応を容易に生じる。そのため、上記コーティング液において、ケイ素含有化合物(E)は、一般式(1)又は(2)で表されるシランカップリング剤の形態でのみ、その加水分解物の形態でのみ、又はその縮合物の形態でのみ存在することは稀である。即ち、上記コーティング液において、ケイ素含有化合物(E)は、通常、一般式(1)で表されるシランカップリング剤及び一般式(2)で表されるシランカップリング剤の少なくとも一

50

方と、その加水分解物と、その縮合物との混合物として混在している。

【 0 0 6 9 】

R 1 及び R 3 の各々は、炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であればよく、メチル基又はエチル基であることが好ましい。Z 1 及び Z 2 の各々は、エポキシ基を含有する基であればよい。

【 0 0 7 0 】

一般式 ( 1 ) 又は ( 2 ) で表されるシランカップリング剤の具体例としては、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、及び 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシランが挙げられ、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及び 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。シランカップリング剤としては、一種を用いても、二種以上を用いてもよい。

10

【 0 0 7 1 】

一般式 ( 1 ) 又は ( 2 ) で表されるシランカップリング剤の加水分解物は、部分加水分解物であってもよく、完全加水分解物であってもよく、それらの混合物であってもよい。

【 0 0 7 2 】

上記のコーティング液がケイ素含有化合物 ( E ) の少なくとも一部として含む縮合物は、一般式 ( 1 ) で表されるシランカップリング剤の加水分解縮合物、一般式 ( 2 ) で表されるシランカップリング剤の加水分解縮合物、及び、一般式 ( 1 ) で表されるシランカップリング剤の加水分解物と一般式 ( 2 ) で表されるシランカップリング剤の加水分解物との縮合物の 2 以上である。これら加水分解縮合物は、以下の反応によって生じる。即ち、先ず、シランカップリング剤を加水分解させる。これにより、シランカップリング剤は、その分子が含んでいるアルコキシ基の 1 以上が水酸基によって置換されて、加水分解物となる。続いて、これら加水分解物を縮合させることによって、ケイ素原子 ( Si ) が酸素を介して結合した化合物が形成される。この縮合が繰り返されることにより、加水分解縮合物が得られる。

20

【 0 0 7 3 】

〔 組成 〕

上記のコーティング液は、カルボキシ基含有重合体 ( A ) 、多価金属含有粒子 ( B ) 、界面活性剤 ( C ) 、有機溶媒 ( D ) 及びケイ素含有化合物 ( E ) を含有し、多価金属含有粒子が分散している分散液である。

30

【 0 0 7 4 】

カルボキシ基含有重合体 ( A ) が含んでいるカルボキシ基のモル数 ( A t ) に対する、多価金属含有粒子 ( B ) が含んでいる多価金属のモル数と価数との積 ( B t ) の比 ( 以下、当量比ともいう ) は、0 . 6 以上であることが好ましい。この比は、より好ましくは 0 . 8 以上、特に好ましくは 1 . 0 以上である。この比の上限は、通常は 1 0 . 0 、好ましくは 2 . 0 である。この比を小さくしすぎると、コーティング液からコート層を形成した積層体のガスバリア性、耐熱水性、及び耐水蒸気性などの諸特性が低下する。

【 0 0 7 5 】

上記の当量比は、例えば、以下のようにして求めることができる。カルボキシ基含有重合体がポリアクリル酸であり、多価金属化合物が酸化マグネシウムである場合を例に挙げて説明する。

40

【 0 0 7 6 】

ポリアクリル酸は、単量体単位の分子量が 7 2 であり、単量体 1 分子当たり 1 個のカルボキシ基を有する。それ故、ポリアクリル酸 1 0 0 g 中のカルボキシ基の量は、1 . 3 9 モルである。ポリアクリル酸 1 0 0 g を含んだコーティング液における上記の当量比が 1 . 0 であるということは、このコーティング液には、1 . 3 9 モルのカルボキシ基を中和する量の酸化マグネシウムが含まれていることを意味する。従って、ポリアクリル酸 1 0 0 g を含んだコーティング液における上記の当量比を 0 . 6 とするには、このコーティン

50

グ液に、0.834モルのカルボキシ基を中和する量の酸化マグネシウムを添加すればよい。ここで、マグネシウムの価数は2価であり、酸化マグネシウムの分子量は40である。従って、ポリアクリル酸100gを含んだコーティング液における上記の当量比を0.6とするには、このコーティング液に、16.68g(0.417モル)の酸化マグネシウムを添加すればよい。

【0077】

有機溶媒は、カルボキシ基含有重合体が均一に溶解し且つ多価金属含有粒子が均一に分散するに足る量で用いられる。従って、有機溶媒としては、カルボキシ基含有重合体は溶解するが、多価金属化合物を実質的に溶解せず、それを粒子の形状で分散させることができるものが用いられる。

【0078】

界面活性剤は、多価金属含有粒子が安定して分散するに足る量で用いられる。コーティング液中の界面活性剤の濃度は、通常は0.0001乃至70質量%、好ましくは0.001乃至60重量%、より好ましくは0.1乃至50質量%の範囲内とする。

【0079】

界面活性剤を添加しないと、コーティング液中で多価金属含有粒子をそれらの平均粒子径が十分に小さくなるように分散させることが困難になる。その結果、多価金属含有粒子が均一に分散したコーティング液を得ることが難しく、基材上に塗布するとき、膜厚が均一な塗膜を形成することが難しくなる。

【0080】

カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の質量比(但し、ケイ素含有化合物の質量はシランカップリング剤換算の質量である)は、0.5%以上であることが好ましく、1.0%以上であることがより好ましく、1.5%以上であることがより好ましく、2.0%以上であることが特に好ましい。

【0081】

ケイ素含有化合物の添加量が少なすぎると、上記のコーティング液により形成されたガスバリア性積層体、例えば、支持体上に、上記コーティング液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させてなるガスバリア層上に接着剤層及びシーラント層を順次積層してなる積層体の剥離強度が低くなる。そのため、層間剥離を防止するための慎重な取り扱いが必要となり、生産性の低下につながる。

【0082】

カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の上記質量比は、20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、12%以下であることが更に好ましく、7%以下であることが特に好ましい。

【0083】

ケイ素含有化合物はガスバリア性を持たない。そのため、ケイ素含有化合物の添加量が多すぎると、上記のコーティング液により形成された積層体のガスバリア性が低下する。

【0084】

〔コーティング液の製造方法〕

コーティング液を製造するには、一方で、カルボキシ基含有重合体(A)を有機溶媒(D)に均一に溶解させた後に、これにケイ素含有化合物(E)を添加し、カルボキシ基含有重合体溶液を調製する。

【0085】

そして、他方で、多価金属含有粒子(B)、界面活性剤(C)、有機溶媒(D)を混合し、必要に応じて分散処理を施すことで分散液を調製する。分散処理は、多価金属含有粒子(B)の平均粒子径が所定の値となるように行われる。分散処理前の混合液中の多価金属含有粒子(B)の平均粒子径が10μm以下である場合は、分散処理は行わなくてもよいが、その場合でも、分散処理を行うことが好ましい。分散処理を行うことで多価金属含有粒子(B)の凝集が解け、コーティング液が安定化すると共に、コーティング液を塗工して得られるガスバリア性積層体の透明性が高まる。更には、コーティング液を塗工し、

10

20

30

40

50

塗膜を乾燥させたときに、カルボキシ基含有重合体と多価金属イオンとの架橋形成が進み易くなり、良好なガスバリア性を有するガスバリア性積層体が得られ易い。

【0086】

分散処理の方法としては、高速攪拌機、ホモジナイザー、ボールミル、又はビーズミルを用いる方法が挙げられる。特に、ボールミル又はビーズミルを用いて分散を行うと、高い効率で分散させることができ、それ故、分散状態が安定なコーティング液を比較的短時間で得ることができる。この場合、ボール又はビーズの径は小さいものがよく、0.1乃至1mmであることが好ましい。

【0087】

以上のようにして調製したカルボキシ基含有重合体溶液と多価金属含有粒子の分散液とを混合することにより、コーティング液を作製することができる。なお、カルボキシ基含有重合体溶液からケイ素含有化合物(E)を省略してもよい。この場合、ケイ素含有化合物(E)は、例えば、カルボキシ基含有重合体溶液と多価金属含有粒子の分散液とを混合する際に一緒に混合する。

10

【0088】

上記のコーティング液は、有機溶媒以外の成分の合計濃度が、好ましくは0.1乃至60質量%、より好ましくは0.5乃至25質量%、特に好ましくは1乃至20質量%の範囲内にあることが、所望の膜厚の塗膜及びコート層を高い作業性で得るうえで好ましい。

【0089】

上記のコーティング液には、必要に応じて、他の重合体、増粘剤、安定剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、柔軟剤、無機層状化合物(例えば、モンモリロナイト)、及び着色剤(染料、顔料)などの各種添加剤を含有させることができる。

20

【0090】

<ガスバリア性積層体>

本発明の実施形態に係るガスバリア性積層体は、基材と、この基材の少なくとも一方の面上に設けられたガスバリア層とを備え、ガスバリア層が、上記のコーティング液から形成されたコート層を含むことを特徴とする。

【0091】

〔基材〕

上記のガスバリア性積層体における基材に特に制限はなく、様々な種類のものが使用できる。

30

【0092】

基材を構成する材質は、特に限定されず、様々な種類のものが使用でき、例えばプラスチック又は紙が挙げられる。

【0093】

基材は、単一の材料からなる単層であってもよく、複数の材料からなる多層であってもよい。多層の基材の例としては、プラスチックから構成されるフィルムが紙にラミネートされたものが挙げられる。

【0094】

基材を構成する材質としては、上記の中でも、様々な形状に成形でき、ガスバリア性を付与することで更に用途が広がることから、プラスチックが好ましい。

40

【0095】

プラスチックとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；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、ポリブチレンテレフタレート、及びこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-12、メタキシリレンアジパミド、及びこれらの共重合体等のポリアミド系樹脂；ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、及びスチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリ(メタ)アクリル酸エステル；ポリアクリロニトリル；ポリ酢酸ビニル；エチレン-酢酸ビニル共重合体；エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリカーボネート；ポリアリレート

50

；再生セルロース；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；並びにアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0096】

ガスバリア性積層体が食品用包装材料に用いられる場合、基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン-6又はナイロン-66からなるものが好ましい。

【0097】

基材を構成するプラスチックとして、1種を単独で使用してもよく、2種以上をブレンドして使用してもよい。

【0098】

プラスチックには、添加剤が配合されていてもよい。添加剤としては、用途に応じて、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、及び滑剤等の公知の添加剤から適宜選択できる。添加剤としては、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0099】

基材の形態は、特に限定されず、例えば、フィルム、シート、カップ、トレー、チューブ、及びボトルが挙げられる。これらの中でも、フィルムが好ましい。

【0100】

基材がフィルムである場合、このフィルムは、延伸フィルムであってもよいし、未延伸フィルムであってもよい。

【0101】

フィルムの厚さに特に制限はないが、得られるガスバリア性積層体の機械的強度や加工適性の観点で、1乃至200 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、5乃至100 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

【0102】

基材の表面には、コーティング液を、基材によって弾かれることなく塗布できるようにするために、プラズマ処理、コロナ処理、オゾン処理、火炎処理、又は紫外線(UV)若しくは電子線によるラジカル活性化処理等が施されていてもよい。処理方法は、基材の種類によって適宜選択される。

【0103】

〔コート層〕

コート層は、上記のコーティング液から形成されたもの、具体的には、上記のコーティング液を基材上に塗工し、塗膜を乾燥させてなるものである。このコート層は、上述したように、多価金属イオンでイオン架橋されたカルボキシ基含有重合体を含んでおり、高湿度雰囲気下でも優れたガスバリア性を発揮する。

【0104】

コート層は、基材の一方の面に設けられてもよく、双方の面に設けられてもよい。

コート層は、基材の表面に直接設けられてもよく、基材上に設けられた他の1以上の層(例えばアンカーコート層)の表面に設けられてもよい。

コート層の形成方法については後で詳細に説明する。

【0105】

コート層の厚さは、特に限定されないが、ガスバリア性積層体の形成時の成形性、ハンドリングの観点で、0.01乃至100 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、0.1乃至10 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましく、0.1乃至0.5 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが更に好ましい。

【0106】

〔他の層〕

上記のガスバリア性積層体は、必要に応じて、基材及びコート層以外の他の1以上の層を更に備えていてもよい。

【0107】

例えば、ガスバリア性積層体のガスバリア層は、コート層のみからなるものであっても

10

20

30

40

50

よいが、コート層に加えて他の1以上の層を更に含んでもよい。例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、及びアルミニウム等の無機化合物からなる層が、基材の表面に、スパッタリング法又はイオンプレーディング法等により形成されていてもよい。

【0108】

ガスバリア性積層体は、基材とコート層との密着性を高めること、及び、コーティング液を基材に弾かれずに塗れるようにすることを目的として、基材とコート層との間に、アンカーコート層を更に備えていてもよい。

【0109】

アンカーコート層は、公知のアンカーコート剤を用いて常法により形成することができる。

【0110】

アンカーコート剤としては、例えば、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、及びフッ素樹脂等の樹脂を含むものが挙げられる。

【0111】

アンカーコート剤は、樹脂に加えて、密着性や耐熱水性を高める目的で、イソシアネート化合物を更に含んでもよい。イソシアネート化合物は、分子中に1以上のイソシアネート基を有するものであればよく、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、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、及びトリレンジイソシアネートが挙げられる。

【0112】

アンカーコート剤は、樹脂やイソシアネート化合物を溶解又は分散させるための液体媒体を更に含有してもよい。

アンカーコート層の厚みは特に限定されない。

【0113】

ガスバリア性積層体は、必要に応じて、基材上に設けられたコート層上に、又はコート層が設けられない基材の表面上に、接着剤を介してラミネートされた他の層を更に備えていてもよく、接着性樹脂を押し出しラミネートしてなる他の層を更に備えていてもよい。

【0114】

ラミネートされる他の層は、強度付与、シール性付与、シール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、及び防湿性付与等の目的に合わせて適宜選択することができ、特に限定されないが、例えば、基材について上述したプラスチックと同様の材質のものを挙げることができる。それ以外にも、紙やアルミ箔等を用いてもよい。

【0115】

ラミネートされる他の層の厚みは、1乃至1000 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、5乃至500 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましく、5乃至200 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが更に好ましく、5乃至150 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが特に好ましい。

ラミネートされる他の層は1種でも2種以上でもよい。

【0116】

ガスバリア性積層体は、必要に応じて、印刷層を更に備えていてもよい。印刷層は、基材上に設けられたコート層上に形成されてもよく、コート層が設けられていない基材の表面上に形成されてもよい。また、他の層がラミネートされる場合は、ラミネートされる他の層の上に形成されてもよい。

【0117】

〔ガスバリア性積層体の製造方法〕

ガスバリア性積層体は、基材上に、上記のコーティング液を塗工し、塗膜を乾燥させることによりコート層を形成する工程を含む製造方法により製造することができる。この製造方法は、必要に応じて、コート層を形成する工程の前及び/又は後に、他の層をラミネートする工程及び印刷層を形成する工程等を更に含むことができる。

【0118】

10

20

30

40

50

コーティング液の塗工方法としては、特に限定されないが、例えば、エアナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、グラビアオフセット、アークグラビアコーター、トップフィードリバースコーター、ボトムフィードリバースコーター及びノズルフィードリバースコーター等のリバースロールコーター、5本ロールコーター、リップコーター、バーコーター、パーリバースコーター、ダイコーターを用いて塗工する方法が挙げられる。

【0119】

塗膜の乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオープン中で乾燥させる方法、及び、コーター付属の乾燥機、例えばアーチドライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤー、又は赤外線ドライヤー等を用いる方法を挙げることができる。

10

【0120】

乾燥条件は、乾燥方法等により適宜選択することができる。例えば、オープン中で乾燥させる方法においては、乾燥温度は、40乃至150の範囲内にあることが好ましく、45乃至150の範囲内にあることがより好ましく、50乃至140の範囲内にあることが特に好ましい。乾燥時間は、乾燥温度によっても異なるが、0.5秒乃至~10分の範囲内にあることが好ましく、1秒乃至5分の範囲内にあることがより好ましく、1秒乃至1分の範囲内にあることが特に好ましい。

【0121】

乾燥中又は乾燥後に、塗膜中に含まれるカルボキシ基含有重合体と多価金属含有粒子とが反応して、イオン架橋構造が導入されると推定される。イオン架橋反応を十分に進行させるには、乾燥後のフィルムを、好ましくは20%以上、より好ましくは40乃至100%の範囲内の相対湿度の雰囲気中、好ましくは5乃至200、より好ましくは20乃至150の範囲内の温度条件下で、1秒乃至10日程度熟成させることが好ましい。

20

【0122】

このようにして得られるガスバリア性積層体は、イオン架橋しているため、耐湿性、耐水性、耐熱水性、及び耐水蒸気性に優れている。そして、このガスバリア性積層体は、低湿条件下はもとより、高湿条件下でのガスバリア性にも優れている。このガスバリア性積層体は、JIS K-7126 B法(等圧法)及びASTM D3985に記載された方法に準拠して、30及び相対湿度70%の条件下で測定した酸素透過度が、好ましくは $1,000\text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは $500\text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、特に好ましくは $100\text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。酸素透過度は、低いほど好ましい。酸素透過度の下限は、特に限定はないが、通常は $0.1\text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上である。

30

【0123】

<包装材料、包装体及び包装物品>

本発明の実施形態に係る包装材料は、上記のガスバリア性積層体を含むものである。この包装材料は、例えば、物品を包装する包装体の製造に使用する。

【0124】

本発明の実施形態に係る包装体は、上記の包装材料を含むものである。

この包装体は、上記の包装材料からなるものであってもよく、上記の包装材料と他の部材とを含むものであってもよい。前者の場合、包装体は、例えば、上記の包装材料を袋状に成形したものである。後者の場合、包装体は、例えば、蓋体としての上記包装材料と、有底筒状の容器本体とを含んだ容器である。

40

【0125】

この包装体において、上記の包装材料は、成形品であってもよい。この成形品は、上記の通り、袋などの容器であってもよく、蓋体などの容器の一部であってもよい。包装体又はその一部の具体例としては、製袋品、スパウト付きパウチ、ラミネートチューブ、輸液バッグ、容器用蓋材、及び紙容器が挙げられる。

【0126】

この包装体には、適用される用途に特に制限はない。この包装体は、様々な物品の包装

50

に使用することができる。

【0127】

本発明の実施形態に係る包装物品は、上記の包装体と、これに収容された内容物とを含むものである。

【0128】

上述した通り、上記のガスバリア性積層体は、優れたガスバリア性を有する。そのため、このガスバリア性積層体を含んだ包装材料及び包装体は、それぞれ、酸素及び水蒸気等の影響により劣化し易い物品のための包装材料及び包装体として、特に食品用包装材料及び食品用包装体として好ましく用いられる。これら包装材料及び包装体は、それぞれ、農薬や医薬などの薬品、医療用具、機械部品、及び精密材料などの産業資材を包装するための包装材料及び包装体としても好ましく用いることができる。

10

【0129】

上記のガスバリア性積層体は、ボイル処理及びレトルト処理等の加熱殺菌処理を施したときに、ガスバリア性や層間密着性が劣化せず、逆に高まる傾向にある。そのため、これら包装材料及び包装体は、それぞれ、加熱殺菌用包装材料及び加熱殺菌用包装体であってもよい。

【0130】

加熱殺菌用包装材料及び加熱殺菌用包装体は、包装後に加熱殺菌処理が行われる物品の包装に用いられる。

包装後に加熱殺菌処理が行われる物品としては、例えば、カレー、シチュー、スープ、ソース、及び畜肉加工品等の食品が挙げられる。

20

【0131】

加熱殺菌処理としては、例えば、ボイル処理及びレトルト処理が挙げられる。

ボイル処理は、食品等を保存するため湿熱殺菌する処理である。ボイル処理では、内容物にもよるが、通常は、食品等の内容物を上記の包装体に包装してなる包装物品を、大気圧下、60乃至100の温度で、10乃至120分間に亘って湿熱殺菌処理する。ボイル処理は、通常、熱水槽を用いて行う。ボイル処理には、包装物品を一定温度の熱水槽の中に浸漬させ、一定時間後に取り出すバッチ式と、熱水槽の中に包装物品をトンネル式に通して殺菌する連続式とがある。

【0132】

レトルト処理は、一般には食品等を保存するために、カビ、酵母、及び細菌などの微生物を加圧加熱殺菌する処理である。レトルト処理では、通常は、食品を上記の包装体に包装してなる包装物品を、0.15乃至0.3MPaの圧力下、105乃至140の温度で、10乃至120分間に亘って加圧殺菌加熱処理する。レトルト装置には、加熱蒸気を利用する蒸気式及び加圧過熱水を利用する熱水式等があり、それらは内容物となる食品等の殺菌条件に応じて適宜使い分ける。

30

【実施例】

【0133】

以下に、本発明の具体例を記載する。

(例1)

カルボキシ基含有重合体(A)を、2-プロパノールに加熱溶解させた。カルボキシ基含有重合体(A)としては、ポリアクリル酸(東亜合成(株)製ジュリマー(登録商標)AC-10LP、数平均分子量50,000)を使用した。以上のようにして、ポリアクリル酸を10質量%の濃度で含んだポリアクリル酸溶液を調製した。

40

【0134】

ポリエーテルリン酸エステル(楠本化成(株)製ディスパロン(登録商標)DA-325、固形分100質量%)1.8gを、2-プロパノール26.2gに溶解させた。次いで、これに、一次粒子の平均径が35nmの酸化亜鉛(堺化学工業(株)製FINEX(登録商標)-30)1.2gを加えて攪拌した。得られた液を、遊星ボールミル(フリッチュ社製P-7)で1時間分散処理した。この分散処理には、直径0.2mmのジルコニアビ

50

ーズを使用した。その後、この液からビーズを篩分けて、酸化亜鉛を30質量%の濃度で含んだ分散液を得た。

【0135】

次に、ポリアクリル酸溶液30.64gと、酸化亜鉛分散液5.79gと、ケイ素含有化合物（信越化学工業（株）製KBM-403、官能基：エポキシ基）0.08gと、2-プロパノール23.57gとを混合して、コーティング液1を調製した。このコーティング液1では、カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の質量比が2.5%であった。

【0136】

このコーティング液1を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レフィルム加工（株）製ルミラー（登録商標）P60、厚さ12 $\mu$ m）の一方の面に、バーコーター（（株）安田精機製作所製ROD No. 8、wet膜厚20 $\mu$ m）を用いて塗布した。この塗膜を50のオーブンで1分間乾燥させて、コート層を形成した。以上のようにして積層体1を得た。

10

【0137】

次に、積層体1のコート層側の表面に、2液型ポリウレタン系接着剤（三井化学（株）製タケラックA-525/タケネートA-52）を介して、未延伸ポリプロピレンフィルム（東レフィルム加工（株）製ZK93-FM、厚さ60 $\mu$ m）をドライラミネートし、40にて3日間のエージングを行ってラミネートフィルム1を得た。

【0138】

（例2）

配合量を、ポリアクリル酸溶液30.64g、酸化亜鉛分散液5.79g、ケイ素含有化合物（信越化学工業（株）製KBM-403、官能基：エポキシ基）0.15g、2-プロパノール23.43gとしたこと以外は、コーティング液1について上述したのと同様の方法によりコーティング液2を調製した。このコーティング液2では、カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の質量比が5.0%であった。このコーティング液2をコーティング液1の代わりに使用したこと以外は、積層体1について上述したのと同様の方法により積層体2を得た。この積層体2を積層体1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネートフィルム2を得た。

20

【0139】

（例3）

配合量を、ポリアクリル酸溶液30.64g、酸化亜鉛分散液5.79g、ケイ素含有化合物（信越化学工業（株）製KBM-403、官能基：エポキシ基）0.31g、2-プロパノール23.26gとしたこと以外は、コーティング液1について上述したのと同様の方法によりコーティング液3を調製した。このコーティング液3では、カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の質量比が10.0%であった。このコーティング液3をコーティング液1の代わりに使用したこと以外は、積層体1について上述したのと同様の方法により積層体3を得た。この積層体3を積層体1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネートフィルム3を得た。

30

【0140】

（例4）

配合量を、ポリアクリル酸溶液30.64g、酸化亜鉛分散液5.79g、ケイ素含有化合物0g、2-プロパノール23.57gとしたこと以外は、コーティング液1について上述したのと同様の方法によりコーティング液4を調製した。このコーティング液4では、カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の質量比が0%であった。このコーティング液4をコーティング液1の代わりに使用したこと以外は、積層体1について上述したのと同様の方法により積層体4を得た。この積層体4を積層体1の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にしてラミネートフィルム4を得た。

40

【0141】

（例5）

50

ケイ素含有化合物として、K B M - 4 0 3 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製、官能基 : エポキシ基 ) の代わりに、K B M - 6 0 3 ( 信越化学工業 ( 株 ) 製、官能基 : アミノ基 ) を使用したこと以外は、コーティング液 1 について上述したと同様の方法によりコーティング液 5 を調製した。このコーティング液 5 では、カルボキシ基含有重合体に対するケイ素含有化合物の質量比が 2 . 5 % であった。

【 0 1 4 2 】

本例では、ケイ素含有化合物 ( 官能基 : アミノ基 ) を添加直後にコーティング液 5 に凝集を生じた。従って、これを用いた成膜自体が不可能であり、積層体及びラミネートフィルムの形成は行わなかった。

【 0 1 4 3 】

〔 評価 〕

( 1 ) ラミネートフィルムの剥離強度

得られたラミネートフィルムの各々から 2 0 c m × 1 5 c m の大きさのフィルム片を 2 枚切り出し、それらを未延伸ポリプロピレンフィルム側同士が向き合うように重ね合わせた状態で 3 辺をシールしてパウチを作製した。このパウチに水 2 0 0 m L を入れた後、残りの 1 辺をシールした。

【 0 1 4 4 】

得られた水充填パウチに対して、レトルト処理機 ( ( 株 ) 日阪製作所製 R C S - 6 0 ) を用いて、1 2 1 にて 3 0 分間のレトルト処理を行った。

【 0 1 4 5 】

レトルト処理後、水を取り除き、ラミネートフィルム 1 乃至 4 の各々を 1 5 m m 幅の短冊状にカットし、テンシロン万能材料試験機 ( ( 株 ) オリエンテック製 R T C - 1 2 5 0 ) により、剥離角度を T 型として、3 0 0 m m / 分の速度で剥離強度を測定した。これら結果を表 1 に示す。層間の剥離強度が強く、基材の破断強度を上回ると、剥離強度評価時に基材が破断する。評価時に基材が破断したものについては、表中に「破断」と示した。

【 0 1 4 6 】

( 2 ) ラミネートフィルムの酸素透過度

得られたラミネートフィルムの各々から 2 0 c m × 1 5 c m の大きさのフィルム片を 2 枚切り出し、それらを未延伸ポリプロピレンフィルム側同士が向き合うように重ね合わせた状態で 3 辺をシールしてパウチを作製した。このパウチに水 2 0 0 m L を入れた後、残りの 1 辺をシールした。

【 0 1 4 7 】

得られた水充填パウチに対して、レトルト処理機 ( ( 株 ) 日阪製作所製 R C S - 6 0 ) を用いて、1 2 1 にて 3 0 分間のレトルト処理を行った。

【 0 1 4 8 】

レトルト処理後、水を取り除き、ラミネートフィルム 1 乃至 4 の各々の酸素透過度を以下の手順で測定した。

【 0 1 4 9 】

即ち、各積層体の酸素透過度は、Modern Control 社製の酸素透過試験器 O X T R A N ( 登録商標 ) 2 / 2 0 を用いて、温度 3 0 、相対湿度 7 0 % の条件下で測定した。測定方法は、J I S K - 7 1 2 6 B 法 ( 等圧法 ) 、及び A S T M D 3 9 8 5 に準拠し、測定値は、単位  $c m ^ 3 / ( m ^ 2 \cdot d a y \cdot M P a )$  で表記した。これら結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
カルボキシ含有重合体	種類	ポリアクリル酸	ポリアクリル酸	ポリアクリル酸	ポリアクリル酸	ポリアクリル酸
	量	5.11 質量%	5.11 質量%	5.11 質量%	5.11 質量%	5.11 質量%
多価金属含有粒子	種類	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛
	量	2.89 質量%	2.89 質量%	2.89 質量%	2.89 質量%	2.89 質量%
界面活性剤	種類	ポリエーテル 燐酸エステル	ポリエーテル 燐酸エステル	ポリエーテル 燐酸エステル	ポリエーテル 燐酸エステル	ポリエーテル 燐酸エステル
	量	0.43 質量%	0.43 質量%	0.43 質量%	0.43 質量%	0.43 質量%
有機溶媒	種類	2-プロパノール	2-プロパノール	2-プロパノール	2-プロパノール	2-プロパノール
	量	91.44 質量%	91.31 質量%	91.06 質量%	91.57 質量%	91.44 質量%
ケイ素含有化合物	官能基	エポキシ基	エポキシ基	エポキシ基	-	アミノ基
	量	0.13 質量%	0.26 質量%	0.51 質量%	0 質量%	0.13 質量%
質量比		2.5%	5.0%	10.0%	0%	2.5%
成膜性		可	可	可	可	不可
剥離強度 [N/15mm]		破断	破断	破断	0.5	-
酸素透過度 [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·day·MPa)]		10	10	50	10	-

## 【0151】

表 1 に示す通り、ラミネートフィルム 1 及び 2 は剥離強度及びガスバリア性の双方に優れていた。これに対し、ラミネートフィルム 4 は、ケイ素含有化合物を添加していないコーティング液 4 を使用して形成したため、剥離強度が低かった。また、上記の通り、コーティング液 5 は、ケイ素含有化合物（官能基：アミノ基）を添加した直後に凝集したため、これを用いた成膜自体が不可能であった。

以下に、当初の特許請求の範囲に記載していた発明を付記する。

## [1]

カルボキシ含有重合体（A）と、多価金属含有粒子（B）と、界面活性剤（C）と、

10

20

30

40

50

有機溶媒（D）と、下記一般式（1）で表されるシランカップリング剤、下記一般式（2）で表されるシランカップリング剤、これらの加水分解物、及びこれらの縮合物からなる群から選択される少なくとも1種のケイ素含有化合物（E）とを含有し、前記カルボキシ基含有重合体（A）に対する前記ケイ素含有化合物（E）の質量比（但し、前記ケイ素含有化合物（E）の質量はシランカップリング剤換算の質量である）が0.5%以上であり、含水率が質量分率で50,000ppm以下であるガスバリア性積層体製造用コーティング液。

$S_i(O R 1)_3 Z 1 \dots (1)$

$S_i(O R 2)(O R 3)_2 Z 2 \dots (2)$

（一般式（1）において、R1は、同一であっても異なってもよい、炭素数が1乃至6のアルキル基であり、Z1はエポキシ基を含有する基であり、一般式（2）において、R2はメチル基であり、R3は、同一であっても異なってもよい、炭素数が1乃至6のアルキル基であり、Z2はエポキシ基を含有する基である。）

[2]

前記質量比が20%以下である項1に記載のコーティング液。

[3]

前記カルボキシ基含有重合体（A）が含んでいるカルボキシ基のモル数（At）に対する、前記多価金属含有粒子（B）が含んでいる多価金属のモル数と価数との積（Bt）の比が0.6以上である項1又は2に記載のコーティング液。

[4]

前記カルボキシ基含有重合体（A）が、カルボキシ基含有不飽和単量体の単重合体、2種以上のカルボキシ基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシ基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、カルボキシ基含有多糖類、又はこれらの2種以上の混合物である項1乃至3の何れか1項に記載のコーティング液。

[5]

前記カルボキシ基含有重合体（A）を構成するカルボキシ基含有不飽和単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の、 $\alpha$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸である項1乃至4の何れか1項に記載のコーティング液。

[6]

前記多価金属含有粒子（B）は、平均粒子径が10nm乃至10 $\mu$ mの範囲内にある項1乃至5の何れか1項に記載のコーティング液。

[7]

前記多価金属含有粒子（B）の多価金属が2価の金属である項1乃至6の何れか1項に記載のコーティング液。

[8]

項1乃至7の何れか1項に記載のコーティング液からコート層を形成することを含んだガスバリア性積層体の製造方法。

[9]

項8に記載の製造方法によって得られるガスバリア性積層体。

[10]

項9に記載のガスバリア性積層体を含んだ包装材料。

[11]

項10に記載の包装材料を含んだ包装体。

[12]

項11に記載の包装体と、前記包装体に収容された内容物とを含んだ包装物品。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
B 6 5 D 65/42 (2006.01) B 6 5 D 65/42 C
- (74)代理人 100162570  
弁理士 金子 早苗
- (72)発明者 岡野 哲也  
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 前田 正貴  
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- 審査官 中野 孝一
- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 9 9 7 2 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 7 / 0 6 9 1 4 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 8 - 2 3 8 4 7 5 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0  
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
B 3 2 B 7 / 0 0 - 7 / 1 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
B 6 5 D 6 5 / 4 2