

(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2010-142348

(P2010-142348A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 J 1/10 (2006.01)	A 6 1 J 1/00 3 3 1 C	4 C 0 4 7
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A	4 F 1 0 0
B 3 2 B 1/02 (2006.01)	B 3 2 B 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2008-320948 (P2008-320948)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成20年12月17日 (2008.12.17)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74) 代理人	100107641
			弁理士 鎌田 耕一
		(74) 代理人	100115152
			弁理士 黒田 茂
		(72) 発明者	柴田 学
			岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	尾下 電也
			岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
			会社クラレ内

最終頁に続く

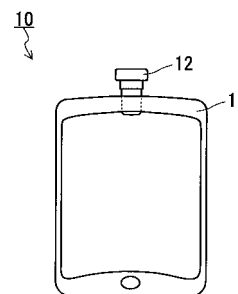
(54) 【発明の名称】 輸液バッグ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 過酷な取り扱いや過酷なレトルト処理を行っても酸素バリア性を維持できる輸液バッグを提供する。

【解決手段】 輸液バッグ10は、基材とガスバリア層とを含む積層体を用いて形成される。ガスバリア層は、加水分解性を有する特性基を含有する少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基および／またはカルボン酸無水物基を含有する重合体(X)とを含む組成物からなる。重合体(X)の-COO-基の少なくとも一部は、2つ以上のアミノ基を含有する化合物(P)によって中和および／または反応されている。重合体(X)の-COO-基の少なくとも一部は、2価以上の金属イオンで中和されている。[化合物(P)に含まれるアミノ基の当量] / [重合体(X)の-COO-基の当量] の比が、0.2 / 100 ~ 20.0 / 100の範囲にある。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスバリア性積層体を用いて形成された輸液バッグであって、

前記ガスバリア性積層体は、基材と前記基材に積層された少なくとも 1 つのガスバリア性を有する層とを含み、

前記層は、加水分解性を有する特性基を含有する少なくとも 1 種の化合物 (L) の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含有する重合体 (X) とを含む組成物からなり、

前記化合物 (L) は、加水分解性を有する特性基が結合した金属原子を含む少なくとも 1 種の化合物 (A) を含み、

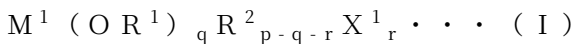
前記重合体 (X) の前記官能基に含まれる $-COO-$ 基の少なくとも一部が、2 つ以上のアミノ基を含有する化合物 (P) によって中和および／または反応されており、

前記重合体 (X) の前記官能基に含まれる $-COO-$ 基の少なくとも一部が 2 価以上の金属イオンで中和されており、

前記組成物において、[前記化合物 (P) に含まれるアミノ基の当量] / [前記重合体 (X) の前記官能基に含まれる $-COO-$ 基の当量] の比が $0.2 / 100 \sim 20.0 / 100$ の範囲にある、輸液バッグ。

【請求項 2】

前記化合物 (A) が、以下の式 (I) で表される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 に記載の輸液バッグ。



[式 (I) 中、 M^1 は Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Ga、Y、Ge、Pb、Sb、V、Ta、W、La または Nd を表す。 R^1 はアルキル基を表す。 R^2 はアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。 X^1 はハロゲン原子を表す。 p は M^1 の原子価と等しい。 q は $0 \sim p$ の整数を表す。 r は $0 \sim p$ の整数を表す。 $1 \leq q + r \leq p$ である。]

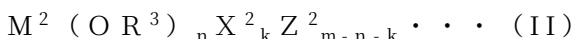
【請求項 3】

前記化合物 (L) は、加水分解性を有する特性基と、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基とが結合している金属原子を含む少なくとも 1 種の化合物 (B) を含む、請求項 1 または 2 に記載の輸液バッグ。

【請求項 4】

前記化合物 (B) が、以下の式 (II) で表される少なくとも 1 種の化合物であり、

[前記式 (I) で表される化合物に由来する M^1 原子のモル数] / [前記式 (II) で表される化合物に由来する M^2 原子のモル数] の比が、 $99.5 / 0.5 \sim 80.0 / 20.0$ の範囲にある、請求項 3 に記載の輸液バッグ。



[式 (II) 中、 M^2 は Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Ga、Y、Ge、Pb、Sb、V、Ta、W、La または Nd を表す。 R^3 はアルキル基を表す。 X^2 はハロゲン原子を表す。 Z^2 は、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基を表す。 m は M^2 の原子価と等しい。 n は $0 \sim (m-1)$ の整数を表す。 k は $0 \sim (m-1)$ の整数を表す。 $1 \leq n + k \leq (m-1)$ である。]

【請求項 5】

[前記化合物 (L) に由来する無機成分の重量] / [前記化合物 (L) に由来する有機成分の重量と前記重合体 (X) に由来する有機成分の重量との合計] の比が、 $20.0 / 80.0 \sim 80.0 / 20.0$ の範囲にある、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の輸液バッグ。

【請求項 6】

前記化合物 (P) が、エチレンジアミン、プロピレンジアミンおよびキトサンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の輸液バッグ体。

【請求項 7】

前記重合体 (X) の前記官能基に含まれる $-COO-$ 基の 60 モル % 以上が前記金属イオンによって中和されている請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の輸液バッグ。

【請求項 8】

前記ガスバリア性積層体が、最外層よりも内側に配置された無延伸ポリプロピレン層を含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の輸液バッグ。

【請求項 9】

前記ガスバリア性積層体は、蒸着法で形成された無機層を含む、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の輸液バッグ。

【請求項 10】

前記無機層が、前記基材と前記ガスバリア性を有する層との間に配置されている、請求項 9 に記載の輸液バッグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミノ酸輸液剤、電解質輸液剤、糖質輸液剤、輸液用脂肪乳剤などの液状の医薬品が充填される輸液バッグに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、輸液容器としては、透明性、保存性、耐熱性に優れるガラス製の容器が使用されている。しかし、ガラス製の容器には、衝撃によって破損し易い、重い、ガラスフレークが発生しやすい、不溶性微粒子が発生する、等の問題点がある。これらの問題点がない輸液容器として、プラスチック製の容器が広く使われるようになってきた。プラスチック製輸液容器には、バッグ形態のものとボトル形態のものがある。

【0003】

バッグ形態の輸液バッグは、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂やポリ塩化ビニル樹脂などから作られている。ポリ塩化ビニル樹脂は可塑剤や安定剤などの添加剤を含むため、それらが輸液に溶出する恐れがある。

【0004】

また、ポリオレフィン系樹脂はガスバリア性が充分ではなく、バッグ内の輸液（アミノ酸製剤、ブドウ糖製剤、脂肪乳剤、電解質輸液剤など）が酸素などのガスによって変質しやすいという問題点があった。そのため、ポリオレフィン製などの輸液バッグにアミノ酸等の薬液を封入する場合、輸液バッグの外側を、ガスバリア性を有する袋（外装材）で覆うという方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。ガスバリア性を有する外装材は、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂やポリ塩化ビニリデンを構成材料とする多層フィルムで形成され、例えばポリエステル層／エチレンービニルアルコール共重合体層／無延伸ポリプロピレン層で構成される多層フィルムなどで形成される。しかし、このような二重包装のバッグでは、例えば薬液を混注するなどの理由で外装材を一旦開封すれば気密性が失われるため、短期間で薬液が変質する恐れがある。このため、輸液バッグ自体がガスバリア性を有すること望ましい。

【0005】

ガスバリア性を有する輸液バッグについては、特許文献 2 や特許文献 3 などに提案されている。特許文献 2 には、ポリアミド樹脂を使用した輸液バッグが記載されている。しかし、ポリアミド樹脂は、依然としてガスバリア性が充分ではなく、また、高温蒸気滅菌を行うとガスバリア性が低下する傾向がある。特許文献 3 には、輸液バッグの外面にガスバリア性を有するコーティング層を形成し、それをさらに保護剤で覆った輸液バッグが記載されている。特許文献 3 には、コーティング層として、蒸着アルミナやシリカが記載されている。しかし、これらからなる層は柔軟性に乏しいため、バッグの輸送や取り扱い中にコーティング層が破損してガスバリア性が低下する懸念がある。

【0006】

そこで本発明者等は、特定のガスバリア層を含むガスバリア性積層体を用いた輸液バッグを提案している（特許文献４）。特許文献４の輸液バッグによれば、加熱殺菌処理後のガスバリア性を向上させることが可能である。

【０００７】

特許文献５には、ガスバリア層を適度に薄くすることによって、折り曲げてもガスバリア層にクラックが発生しにくくなり、折り曲げに対するガスバリア層の耐久性が向上することが報告されている。

【０００８】

【特許文献１】特開平９－２６２９４３号公報

【特許文献２】特開２００１－３２８６８１号公報

【特許文献３】特開２００５－４０４８９号公報

【特許文献４】特開２００６－３０５３４０号公報

【特許文献５】特開２００２－４６２０８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

近年、過酷な加熱殺菌処理を施したのちも高い酸素バリア性を示す輸液バッグが求められるようになってきた。また、折り曲げに対する酸素バリア性の低下をさらに抑制することが求められている。特許文献４に記載のガスバリア性積層体についてもガスバリア層を薄くすることによって屈曲に対する酸素バリア性の低下を抑制できることが期待される。しかし、特許文献４で用いられているガスバリア層を薄くすると、指数関数的に酸素バリア性が低下することがあった。

【００１０】

このような状況において、本発明は、ガスバリア層が薄くても高い酸素バリア性を示し、加熱殺菌処理や屈曲による酸素バリア性の劣化が少ない輸液バッグを提供することを目的の１つとする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、特定の組成物を用いることによって、ガスバリア層を薄くしても加熱殺菌処理前後の酸素バリア性が高い輸液バッグが得られることを見出した。更に、本発明者らは、この輸液バッグは過酷な屈曲後でも酸素バリア性の低下が抑えられることを見出した。更に、本発明者らは、この輸液バッグは、過酷な条件で加熱殺菌処理を行っても高い透明性を維持することを見出した。

【００１２】

すなわち、本発明の輸液バッグは、ガスバリア性積層体を用いて形成された輸液バッグであって、前記ガスバリア性積層体は、基材と前記基材に積層された少なくとも１つのガスバリア性を有する層とを含み、前記層は、加水分解性を有する特性基を含有する少なくとも１種の化合物（Ｌ）の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも１つの官能基を含有する重合体（Ｘ）とを含む組成物からなり、前記化合物（Ｌ）は、加水分解性を有する特性基が結合した金属原子を含む少なくとも１種の化合物（Ａ）を含み、前記重合体（Ｘ）の前記官能基に含まれる－ＣＯＯ－基の少なくとも一部が、２つ以上のアミノ基を含有する化合物（Ｐ）によって中和および／または反応されており、前記重合体（Ｘ）の前記官能基に含まれる－ＣＯＯ－基の少なくとも一部が２価以上の金属イオンで中和されており、前記組成物において、〔前記化合物（Ｐ）に含まれるアミノ基の当量〕／〔前記重合体（Ｘ）の前記官能基に含まれる－ＣＯＯ－基の当量〕の比が０．２／１００～２０．０／１００の範囲にある。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、ガスバリア層が薄くても高い酸素バリア性を示し、加熱殺菌処理（レトルト処理）や屈曲による酸素バリア性の劣化が少ない輸液バッグが得られる。この輸液

10

20

30

40

50

バッグは、過酷な条件で加熱殺菌処理を行っても、良好な酸素バリア性が維持される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現する物質として具体的な化合物を例示する場合があるが、本発明はこれに限定されない。また、例示される材料は、特に記載がない限り、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

【0015】

〔輸液バッグ〕

本発明の輸液バッグは、特定の積層体（以下、「ガスバリア性積層体」という場合がある）を用いて形成される。すなわち、本発明の輸液バッグはガスバリア性積層体を含む。なお、輸液バッグのすべてがガスバリア性積層体を用いて形成されてもよいし、一部がガスバリア性積層体以外の材料によって形成されていてもよい。輸液バッグの面積のたとえば50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、または100%には、ガスバリア性積層体が用いられる。

【0016】

本発明の輸液バッグは、一般的な製袋方法によって製造できる。本発明の輸液バッグは、使用目的に応じて任意の形状および大きさとすることができる。製袋方法の一例では、まず、重ね合わせた2枚のガスバリア性積層体の周囲をヒートシールして製袋する。次に、ポリエチレンやポリプロピレンを射出成形等によって成形して得られた口栓部材をヒートシールによって、袋に取り付ける。このようにして、輸液バッグが得られる。

【0017】

以下、本発明で用いられるガスバリア性積層体について詳細に説明する。

【0018】

〔ガスバリア性積層体〕

本発明で用いられるガスバリア性積層体は、基材と、基材に積層された少なくとも1つのガスバリア性を有する層とを含む。その層（以下、「ガスバリア層」という場合がある）は、化合物（L）の加水分解縮合物と、重合体（X）とを含む組成物からなる。化合物（L）は、加水分解性を有する特性基を含有する少なくとも1種の化合物であり、典型的には、加水分解性を有する特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物である。重合体（X）は、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体である。以下、重合体（X）に含まれる、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を「官能基（F）」という場合がある。重合体（X）の官能基（F）に含まれる-COO-基の少なくとも一部が、2つ以上のアミノ基を含有する化合物（P）で中和および／または反応されている。さらに官能基（F）に含まれる-COO-基の少なくとも一部が2価以上の金属イオンで中和されている。換言すれば、上記官能基の少なくとも一部が2価以上の金属イオンと塩を構成している。上記組成物において、[化合物（P）に含まれるアミノ基の当量]／[重合体（X）の官能基に含まれる-COO-基の当量]の比は、0.2／100～20.0／100の範囲にある。なお、[化合物（P）に含まれるアミノ基の当量]／[重合体（X）の官能基に含まれる-COO-基の当量]は、「化合物（P）に含まれるアミノ基のモル数」／[重合体（X）の官能基に含まれる-COO-基のモル数]と読み替えることが可能である。

【0019】

ガスバリア層は、基材の少なくとも一方の面に積層されている。ガスバリア層は、基材の片面のみに積層されてもよいし、基材の両面に積層されてもよい。本発明で用いられるガスバリア性積層体は、ガスバリア層以外の層を含んでもよい。

【0020】

化合物（L）の加水分解縮合物および重合体（X）が組成物に占める割合は、たとえば50重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、90重量%以上、95重量%以上、

または98重量%以上である。

【0021】

〔加水分解縮合物〕

ガスバリア層を構成する組成物は、化合物(L)の加水分解縮合物を含む。化合物(L)が加水分解されることによって、化合物(L)の特性基の少なくとも一部が水酸基に置換される。さらに、その加水分解物が縮合することによって、金属原子が酸素を介して結合された化合物が形成される。この縮合が繰り返されると、実質的に金属酸化物とみなしうる化合物となる。ここで、この加水分解・縮合が起こるためには、化合物(L)が加水分解性を有する特性基(官能基)を含有していることが重要であり、それらの基が結合していない場合、加水分解、縮合反応が起こらないか極めて緩慢である。そのため、その場合には本発明の効果をj得ることは困難である。なお、Siは、半金属元素に分類される場合があるが、この明細書では、Siを金属として説明する。

10

【0022】

該加水分解縮合物は、たとえば、公知のゾルゲル法で用いられる手法を用いて特定の原料から製造できる。該原料には、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解・縮合したもの、化合物(L)が完全に加水分解しその一部が縮合したもの、あるいはこれらを組み合わせたものが用いられる。これらの原料は、公知の方法で製造してもよいし、市販されているものを用いてもよい。特に限定はないが、たとえば2~10個程度の分子が加水分解・縮合することによって得られる縮合物を、原料として用いることができる。具体的には、たとえば、テトラメトキシシランを加水分解・縮合させて、2~10量体の線状縮合物としたものを原料として用いることができる。

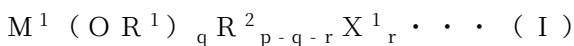
20

【0023】

加水分解性を有する特性基の例としては、以下の式(I)のOR¹、X¹として例示される基が挙げられる。

【0024】

化合物(L)は、加水分解性を有する特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(A)を含む。典型的な化合物(A)は、以下の式(I)で表される少なくとも1種の化合物である。



30

〔式(I)中、M¹はSi、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Ga、Y、Ge、Pb、Sb、V、Ta、W、LaまたはNdを表す。R¹はアルキル基を表す。R²はアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。X¹はハロゲン原子を表す。pはM¹の原子価と等しい。qは0~pの整数を表す。rは0~pの整数を表す。1 ≤ q + r ≤ pである。〕

【0025】

式中、M¹は、Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Ga、Y、Ge、Pb、Sb、V、Ta、W、LaおよびNdから選択される原子を表すが、好ましくはSi、Al、TiまたはZrであり、特に好ましくはSi、AlまたはTiである。また、R¹が表すアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基またはエチル基である。X²が表すハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、塩素原子が好ましい。また、R²が表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基などが挙げられ、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、トリチル基などが挙げられる。また、R²が表すアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基などが挙げられる。

40

【0026】

式(I)で表される化合物の具体例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ

50

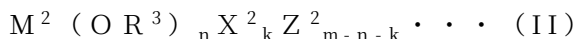
ン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、クロロリエトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジクロロジエトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリクロロエトキシシラン等のシランアルコキシド；ビニルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン等のハロゲン化シラン；チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンメチルトリイソプロポキシド等のアルコキシチタン化合物；テトラクロロチタン等のハロゲン化チタン；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムメチルジイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ジエトキシアルミニウムクロリド等のアルコキシアルミニウム化合物；ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムメチルトリイソプロポキシド等のアルコキシジルコニウム化合物等が挙げられる。式（I）で表される化合物（A）の好ましい例には、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランが含まれる。

10

【0027】

化合物（L）は、加水分解性を有する特性基と、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基とが結合している金属原子を含む少なくとも1種の化合物（B）を含んでもよい。典型的な化合物（B）は、以下の式（II）で表される少なくとも1種の化合物である。化合物（B）を含有させることによって、ボイル処理前後やレトルト処理前後における、ガスバリア性積層体の酸素バリア性や透明性などの変化が更に少なくなる。

20



〔式（II）中、 M^2 はSi、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Ga、Y、Ge、Pb、Sb、V、Ta、W、LaまたはNdを表す。 R^3 はアルキル基を表す。 X^2 はハロゲン原子を表す。 Z^2 は、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基を表す。 m は M^2 の原子価と等しい。 n は0～（ $m-1$ ）の整数を表す。 k は0～（ $m-1$ ）の整数を表す。 $1 \leq n+k \leq (m-1)$ である。〕

【0028】

式（II）中、 M^2 は、Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Ga、Y、Ge、Pb、Sb、V、Ta、W、LaおよびNdから選択される原子を表す。 M^2 は、好ましくはSi、Al、TiまたはZrであり、特に好ましくはSiである。また、 R^3 が表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -s-o-プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基などが挙げられ、好ましくはメチル基またはエチル基である。 X^2 が表すハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、塩素原子が好ましい。また、 Z^2 が有する、カルボキシル基との反応性を有する官能基としては、エポキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基、オキサゾリン基またはカルボジイミド基などが挙げられ、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレイド基またはハロゲン原子が好ましく、例えばエポキシ基、アミノ基およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。このような官能基で置換されるアルキル基としては、 R^3 について例示したものが挙げられる。

30

40

【0029】

式（II）で表される化合物の具体例には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリクロロシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリクロロシラン、 γ -プロモプロピルトリメトキシシラン、 γ -プロモプロピルトリエトキシシラン、 γ -プロモプロピルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリクロロシラン、 γ -イソ

50

シアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリクロロシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリクロロシランなどが含まれる。式(II)で表される化合物の好ましい例は、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランである。

【0030】

化合物(L)が上記式(I)で表される少なくとも1種の化合物(A)と上記式(II)で表される少なくとも1種の化合物(B)とを含む場合、組成物において、[式(I)で表される化合物に由来する M^1 原子のモル数] / [式(II)で表される化合物に由来する M^2 原子のモル数]の比が、 $99.5/0.5 \sim 80.0/20.0$ の範囲にあることが好ましい。この比が、 $99.5/0.5$ より大きくなると、ガスバリア性積層体の耐熱水性が低下する場合がある。また、この比が $80.0/20.0$ より小さくなると、ガスバリア性積層体のガスバリア性が低下する場合がある。この比は、 $98.0/2.0 \sim 89.9/10.1$ の範囲にあることがより好ましい。

10

【0031】

なお、[式(I)で表される化合物に由来する M^1 原子のモル数]は加水分解縮合物の生成に用いた[式(I)で表される化合物のモル数]に実質的に等しく、[式(II)で表される化合物に由来する M^2 原子のモル数]は、加水分解縮合物の生成に用いた[式(II)で表される化合物のモル数]に実質的に等しい。そのため、以下の説明では、上記比を、[式(I)で表される化合物のモル数] / [式(II)で表される化合物のモル数]に置き換えて説明する場合がある。

20

【0032】

化合物(L)に占める、式(I)で表される化合物および式(II)で表される化合物の割合(式(II)で表される化合物を含まない場合には、式(I)で表される化合物の割合)は、たとえば80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、95モル%以上、98モル%以上、99モル%以上、または100モル%である。

【0033】

化合物(L)の加水分解縮合物において縮合される分子の数は、加水分解・縮合に際して使用する、水の量、触媒の種類や濃度、加水分解縮合を行う温度などによって制御できる。

30

【0034】

ガスバリア層を構成する組成物では、ガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好となる観点から、[化合物(L)に由来する無機成分の重量] / [化合物(L)に由来する有機成分の重量と重合体(X)に由来する有機成分の重量との合計]の比が $20.0/80.0 \sim 80.0/20.0$ の範囲にあることが好ましく、 $30.0/70.0 \sim 69.9/30.1$ の範囲にあることがより好ましい。

【0035】

化合物(L)に由来する無機成分の重量は、該組成物を調製する際に使用する原料の重量から算出することができる。すなわち、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解縮合したもの、化合物(L)が完全に加水分解しその一部が縮合したもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどが完全に加水分解・縮合して金属酸化物になったと仮定し、その金属酸化物の重量を化合物(L)に由来する無機成分の重量とみなす。

40

【0036】

金属酸化物の重量の算出をより具体的に説明すると、式(I)で表される化合物(A)が R^2 を含まない場合、それが完全に加水分解・縮合したときには、組成式が、 $M^1O_{p/2}$ で表される化合物となる。また、式(I)で表される化合物(A)が R^2 を含む場合、それが完全に加水分解・縮合したときには、組成式が、 $M^1O_{(q+r)/2}R^2_{(p-q-r)}$ で表される

50

化合物となる。この化合物のうち $M^1O_{(q+r)/2}$ の部分が金属酸化物である。 R^2 については、化合物 (L) に由来する有機成分とする。また、化合物 (B) についても同様に算出する。このとき、 Z^2 については、化合物 (L) に由来する有機成分とする。

【0037】

なお、金属イオンを含まないイオン（たとえばアンモニウムイオン）によって重合体 (X) が中和されている場合、そのイオン（たとえばアンモニウムイオン）の重量も、重合体 (X) に由来する有機成分の重量に加えられる。

【0038】

[化合物 (P)]

2つ以上のアミノ基を含有する化合物 (P) は、化合物 (L) および重合体 (X) とは異なる化合物である。化合物 (P) の具体例には、アルキレンジアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、脂環族ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、ポリビニルアミン類等が含まれるが、ガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好となる観点からアルキレンジアミンが好ましい。

10

【0039】

化合物 (P) の具体例には、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、キシリレンジアミン、キトサン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン等が含まれる。化合物 (P) は、ガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好となる観点から、好ましくはエチレンジアミン、プロピレンジアミンおよびキトサンからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、たとえばそれらのいずれか1つである。

20

【0040】

ガスバリア層を構成する組成物において、[化合物 (P) に含まれるアミノ基の当量] / [重合体 (X) の官能基に含まれる $-COO-$ 基の当量] の比は、 $0.2/100 \sim 20.0/100$ の範囲（たとえば $0.2/100 \sim 19.4/100$ の範囲）にある。この範囲では、ガスバリア性積層体が良好なガスバリア性を示す。上記比が $0.2/100$ より小さいと、ガスバリア性積層体の耐熱水性が低くなり、レトルト後のガスバリア性が低下する。一方、上記比が $20.0/100$ より大きいと、ガスバリア性積層体のレトルト処理前後のガスバリア性が低下する。上記比は、前記した理由から、好ましくは $1.0/100 \sim 4.9/100$ の範囲にある。

30

【0041】

[化合物 (Q)]

ガスバリア層を構成する組成物は、2つ以上の水酸基を含有する化合物 (Q) を含んでもよい。この構成によれば、ガスバリア性積層体の、伸長後のガスバリア性が向上する。より具体的には、化合物 (Q) を添加することによって、ガスバリア性積層体が伸長されてもガスバリア層がダメージを受けにくくなり、その結果、伸長された後でも高いガスバリア性を保持し、印刷、ラミネートなどの加工時のテンションによる伸長、食品が充填された袋が落下した時の伸長などが起きた後の状態においても、ガスバリア性積層体のガスバリア性が低下しにくくなる。

40

【0042】

化合物 (Q) は、化合物 (L) および重合体 (X) とは異なる化合物である。化合物 (Q) には、低分子量の化合物および高分子量の化合物が含まれる。化合物 (Q) の好ましい例には、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、でんぷんなどの多糖類、でんぷんなどの多糖類から誘導される多糖類誘導体、といった高分子化合物が含まれる。

【0043】

[カルボン酸含有重合体（重合体 (X)）]

50

ガスバリア層を構成する組成物は、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物を含む。その重合体（重合体（X））を、以下、「カルボン酸含有重合体」という場合がある。

【0044】

カルボン酸含有重合体の中和物は、カルボン酸含有重合体の官能基に含まれる—COO—基の少なくとも一部を2価以上の金属イオンで中和することによって得られる。カルボン酸含有重合体は、重合体1分子中に、2個以上のカルボキシル基または1個以上のカルボン酸無水物基を有する。具体的には、アクリル酸単位、メタクリル酸単位、マレイン酸単位、イタコン酸単位などの、カルボキシル基を1個以上有する構成単位を重合体1分子中に2個以上含有する重合体を用いることができる。また、無水マレイン酸単位や無水フタル酸単位などのカルボン酸無水物の構造を有する構成単位を含有する重合体を用いることもできる。カルボキシル基を1個以上有する構成単位および／またはカルボン酸無水物の構造を有する構成単位（以下、両者をまとめて「カルボン酸含有単位（G）」という場合がある）は、1種類または2種類以上がカルボン酸含有重合体に含まれていてもよい。

【0045】

また、カルボン酸含有重合体の全構成単位に占めるカルボン酸含有単位（G）の含有率を10モル%以上とすることによって、ガスバリア性が良好なガスバリア性積層体を得られる。この含有率は、20モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。なお、カルボン酸含有重合体が、カルボキシル基を1個以上含有する構成単位と、カルボン酸無水物の構造を有する構成単位の両方を含む場合、両者の合計が上記の範囲であればよい。

【0046】

カルボン酸含有重合体が含有していてもよい、カルボン酸含有単位（G）以外の他の構成単位は、特に限定されないが、アクリル酸メチル単位、メタクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、メタクリル酸エチル単位、アクリル酸ブチル単位、メタクリル酸ブチル単位等の（メタ）アクリル酸エステル類から誘導される構成単位；ギ酸ビニル単位、酢酸ビニル単位などのビニルエステル類から誘導される構成単位；スチレン単位、p-スチレンスルホン酸単位；エチレン単位、プロピレン単位、イソブチレン単位などのオレフィン類から誘導される構成単位などから選ばれる1種類以上の構成単位を挙げることができる。カルボン酸含有重合体が、2種以上の構成単位を含有する場合、該カルボン酸含有重合体は、交互共重合体の形態、ランダム共重合体の形態、ブロック共重合体の形態、さらにはテーパー型の共重合体の形態のいずれであってもよい。

【0047】

カルボン酸含有重合体の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（アクリル酸／メタクリル酸）を挙げることができる。カルボン酸含有重合体は、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種の重合体であってもよい。また、上記したカルボン酸含有単位（G）以外の他の構成単位を含有する場合の具体例としては、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸交互共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体のケン化物などが挙げられる。

【0048】

カルボン酸含有重合体の分子量は特に制限されないが、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性が優れる点、および落下衝撃強さなどの力学的物性が優れる点から、数平均分子量が5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、20,000以上であることがさらに好ましい。カルボン酸含有重合体の数平均分子量の上限は特に制限がないが、一般的には1,500,000以下である。

【0049】

また、カルボン酸含有重合体の分子量分布も特に制限されるものではないが、ガスバリア性積層体のヘイズなどの表面外観、および後述する溶液（U）の貯蔵安定性などが良好となる観点から、カルボン酸含有重合体の重量平均分子量／数平均分子量の比で表される

分子量分布は1～6の範囲であることが好ましく、1～5の範囲であることがより好ましく、1～4の範囲であることがさらに好ましい。

【0050】

〔中和（イオン化）〕

カルボン酸含有重合体の中和物は、カルボン酸含有重合体のカルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基（官能基（F））の少なくとも一部を2価以上の金属イオンで中和することによって得られる。換言すれば、この重合体は、2価以上の金属イオンで中和されたカルボキシル基を含む。

【0051】

官能基（F）を中和する金属イオンは2価以上であることが重要である。官能基（F）が未中和または1価のイオンのみによって中和されている場合には、良好なガスバリア性を有する積層体が得られない。2価以上の金属イオンの具体例としてはカルシウムイオン、マグネシウムイオン、2価の鉄イオン、3価の鉄イオン、亜鉛イオン、2価の銅イオン、鉛イオン、2価の水銀イオン、バリウムイオン、ニッケルイオン、ジルコニウムイオン、アルミニウムイオン、チタンイオンなどを挙げることができる。たとえば、2価以上の金属イオンは、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン、鉄イオンおよびアルミニウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1つのイオンであってもよい。

10

【0052】

カルボン酸重合体の官能基（F）に含まれる—COO—基は、たとえば10モル%以上（たとえば15モル%以上）が2価以上の金属イオンで中和されている。カルボン酸含有重合体中のカルボキシル基および／またはカルボン酸無水物基が2価以上の金属イオンで中和されることによって、本発明で用いられるガスバリア性積層体は、良好なガスバリア性を示す。

20

【0053】

なお、カルボン酸無水物基は、—COO—基を2つ含んでいるとみなす。すなわち、aモルのカルボキシル基とbモルのカルボン酸無水物基とが存在する場合、それに含まれる—COO—基は、全体で（a+2b）モルである。官能基（F）に含まれる—COO—基のうち、2価以上の金属イオンで中和されている割合は、好ましくは60モル%以上100モル%以下であり、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上である。中和されている割合を高めることによって、より高いガスバリア性を実現できる。

30

【0054】

官能基（F）の中和度（イオン化度）は、ガスバリア性積層体の赤外吸収スペクトルをATR法（全反射測定法）で測定するか、または、ガスバリア性積層体からガスバリア層をかきとり、その赤外吸収スペクトルをKBr法で測定することによって求めることができる。また、蛍光X線測定によるイオン化に用いた金属元素の蛍光X線強度の値によっても求めることができる。

【0055】

赤外吸収スペクトルでは中和前（イオン化前）のカルボキシル基またはカルボン酸無水物基のC=O伸縮振動に帰属されるピークは1600 cm⁻¹～1850 cm⁻¹の範囲に観察され、中和（イオン化）された後のカルボキシル基のC=O伸縮振動は1500 cm⁻¹～1600 cm⁻¹の範囲に観察されるため、赤外吸収スペクトルにおいて両者を分離して評価することができる。具体的には、それぞれの範囲における最大の吸光度からその比を求め、予め作成した検量線を用いてガスバリア性積層体におけるガスバリア層を構成する重合体のイオン化度を算出することができる。なお、検量線は、中和度が異なる複数の標準サンプルについて赤外吸収スペクトルを測定することによって作成できる。

40

【0056】

ガスバリア層の膜厚が1 μm以下であり、かつ基材がエステル結合を含む場合、ATR法による赤外吸収スペクトルでは基材のエステル結合のピークが検出され、ガスバリア層

50

を構成するカルボン酸含有重合体（＝重合体（X））の－C O O－のピークと重なるため、イオン化度を正確に求めることができない。そこで、膜厚が1 μ m以下のガスバリア層を構成する重合体（X）のイオン化度は、蛍光X線測定の結果に基いて算出する。

【0057】

具体的には、エステル結合を含まない基材上に積層したガスバリア層を構成する重合体（X）のイオン化度を、赤外吸収スペクトルによって測定する。次に、イオン化度が測定された積層体について、蛍光X線測定によって、イオン化に用いた金属元素の蛍光X線強度を求める。続いて、イオン化度のみが異なる積層体について同様の測定を実施する。イオン化度と、イオン化に用いた金属元素の蛍光X線強度との相関を求め、検量線を作成する。そして、エステル結合を含む基材を用いたガスバリア性積層体について蛍光X線測定を行い、イオン化に用いた金属元素の蛍光X線強度から、上記検量線に基づいてイオン化度を求める。

10

【0058】

また、ガスバリア層を構成する組成物は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲において、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、チタノセンなどのシクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物、架橋剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含含有していてもよい。また、ガスバリア層を構成する組成物は、金属酸化物の微粉末やシリカ微粉末などを含有していてもよい。

20

【0059】

〔基材〕

ガスバリア性積層体で用いられる基材としては、熱可塑性樹脂フィルムや熱硬化性樹脂フィルム等の様々な材料からなる基材を用いることができる。たとえば、熱可塑性樹脂フィルムや熱硬化性樹脂フィルムといったフィルム；紙類等の繊維集合体；木材；金属酸化物などからなる所定形状のフィルムを用いることができる。中でも、熱可塑性樹脂フィルムは、ガスバリア性積層体の基材として特に有用である。なお、基材は複数の材料からなる多層構成のものであってもよい。

【0060】

熱可塑性樹脂フィルムとしては、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンー2，6－ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体など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などのポリアミド系樹脂；ポリスチレン、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、ポリカーボネート、ポリアリレート、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、ポリエーテルエーテルケトン、アイオノマー樹脂等を成形加工したフィルムを挙げることができる。積層体の基材としては、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、またはナイロン66からなるフィルムが好ましい。

30

40

【0061】

前記熱可塑性樹脂フィルムは、延伸フィルムであってもよいし、無延伸フィルムであってもよいが、ガスバリア性積層体の印刷、ラミネートなどの加工適正が優れていることから、延伸フィルム、特に二軸延伸フィルムであることが好ましい。二軸延伸フィルムとしては、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、チューブラ延伸法のいずれの方法で製造された二軸延伸フィルムであってもよい。

【0062】

また、ガスバリア性積層体は、基材とガスバリア層との間に配置された接着層（H）をさらに含んでもよい。この構成によれば、基材とガスバリア層との接着性を高めることができる。接着性樹脂からなる接着層（H）は、基材の表面を公知のアンカーコーティング

50

剤で処理するか、基材の表面に公知の接着剤を塗工することで形成できる。様々な接着性樹脂について検討した結果、ウレタン結合を含有し、窒素原子（ウレタン結合の窒素原子）が樹脂全体に占める割合が0.5～12重量%の範囲である接着性樹脂が好ましいことを見出した。そのような接着性樹脂を用いることによって、基材とガスバリア層との接着性を特に高めることができる。基材とガスバリア層とを接着層（H）を介して強く接着することによって、本発明で用いられるガスバリア性積層体に対して印刷やラミネートなどの加工を施す際に、ガスバリア性や外観が悪化することを抑制できる。接着性樹脂に含まれる窒素原子（ウレタン結合の窒素原子）の含有率として2～11重量%の範囲であることがより好ましく、3～8重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0063】

ウレタン結合を含有する接着性樹脂としては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合し反応させる二液反応型ポリウレタン系接着剤が好ましい。

【0064】

接着層（H）を厚くすることによってガスバリア性積層体の強度を高めることができる。しかし、接着層（H）を厚くしすぎると、外観が悪化する。接着層（H）の厚さは、0.03 μm ～0.18 μm の範囲にあることが好ましい。この構成によれば、本発明で用いられるガスバリア性積層体に対して印刷やラミネートなどの加工を施す際に、ガスバリア性や外観が悪化することを抑制でき、さらに、本発明で用いられるガスバリア性積層体を用いた包装材の落下強度を高めることができる。接着層（H）の厚さは、0.04 μm ～0.14 μm の範囲にあることがより好ましく、0.05 μm ～0.10 μm の範囲にあることがさらに好ましい。

【0065】

本発明で用いられるガスバリア性積層体では、積層体に含まれるガスバリア層の厚さの合計が、1.0 μm 以下であることが好ましく、たとえば0.9 μm 以下である。ガスバリア層を薄くすることによって、印刷、ラミネートなどの加工時におけるガスバリア性積層体の寸法変化を低く抑えることができる。また、ガスバリア層を薄くすることによって、ガスバリア性積層体の柔軟性が増し、ガスバリア性積層体の力学的特性を、基材に用いているフィルム自体の力学的特性に近づけることができる。本発明で用いられるガスバリア性積層体では、積層体に含まれるガスバリア層の厚さの合計が、1.0 μm 以下（たとえば0.9 μm 以下）の場合でも、20℃で85%RH雰囲気における酸素透過度を、1.1 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下（たとえば1.0 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下）とすることが可能である。ガスバリア層の1層の厚さは、ガスバリア性積層体のガスバリア性が良好となる観点から、0.05 μm 以上（たとえば0.15 μm 以上）であることが好ましい。また、ガスバリア層の合計の厚さは0.1 μm 以上（たとえば0.2 μm 以上）であることがさらに好ましい。ガスバリア層の厚さは、ガスバリア層の形成に用いられる溶液の濃度や、塗工方法によって制御できる。

【0066】

また、本発明の積層体は、基材とガスバリア層との間に、無機物からなる層（以下、「無機層」という場合がある）を含んでもよい。無機層は、無機酸化物などの無機物で形成できる。無機層は、蒸着法などの気相成膜法で形成できる。

【0067】

無機層を構成する無機物は、酸素や水蒸気などに対するガスバリア性を有するものであればよく、好ましくは透明性を有するものである。たとえば、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化マグネシウム、酸化錫、またはそれらの混合物といった無機酸化物で無機層を形成できる。これらの中でも、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウムは、酸素や水蒸気などのガスに対するバリア性が優れる観点から好ましく用いることができる。

【0068】

無機層の好ましい厚さは、無機層を構成する無機酸化物の種類によって異なるが、通常、2 nm～500 nmの範囲である。この範囲で、ガスバリア性積層体のガスバリア性や

10

20

30

40

50

機械的物性が良好となる厚さを選択すればよい。無機層の厚さが2 nm未満である場合、酸素や水蒸気などのガスに対する無機層のバリア性の発現に再現性がなく、無機層が十分なガスバリア性を発現しない場合がある。無機層の厚さが500 nmを超える場合は、ガスバリア性積層体を引っ張ったり屈曲させたりした場合にガスバリア性が低下し易くなる。無機層の厚さは、好ましくは5～200 nmの範囲であり、さらに好ましくは10～100 nmの範囲である。

【0069】

無機層は、基材上に無機酸化物を堆積させることによって形成できる。形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相成長法(CVD)などを挙げることができる。これらの中でも、真空蒸着法は、生産性の観点から好ましく用いることができる。真空蒸着を行う際の加熱方法としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式および誘導加熱方式のいずれかが好ましい。また、無機層と基材との密着性および無機層の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を用いて蒸着してもよい。また、無機層の透明性を上げるために、蒸着の際、酸素ガスなどを吹き込んで反応を生じさせる反応蒸着法を採用してもよい。

【0070】

ガスバリア層の微細構造は特に限定されるものではないが、ガスバリア層が以下に記載する微細構造を有する場合には、ガスバリア性積層体を伸長した際におけるガスバリア性の低下などが抑えられるため好ましい。好ましい微細構造としては、海相(α)および島相(β)からなる海島構造である。島相(β)は、海相(α)に比べて、化合物(L)の加水分解縮合物の割合が高い領域である。

【0071】

海相(α)と島相(β)とは、それぞれ、さらに微細構造を有することが好ましい。たとえば、海相(α)は、主にカルボン酸含有重合体の中和物からなる海相($\alpha 1$)と、主に化合物(L)の加水分解縮合物からなる島相($\alpha 2$)とによって構成される海島構造をさらに形成していてもよい。また、島相(β)は、主にカルボン酸含有重合体の中和物からなる海相($\beta 1$)と、主に化合物(L)の加水分解縮合物からなる島相($\beta 2$)とによって構成される海島構造をさらに形成していてもよい。島相(β)中における[島相($\beta 2$)/海相($\beta 1$)]の比率(体積比)は、海相(α)中における[島相($\alpha 2$)/海相($\alpha 1$)]の比率よりも大きいことが好ましい。島相(β)の径は、好ましくは30 nm～1200 nmの範囲であり、より好ましくは50～500 nmの範囲であり、さらに好ましくは50 nm～400 nmの範囲である。島相($\beta 2$)および島相($\alpha 2$)の径は、好ましくは50 nm以下であり、より好ましくは30 nm以下であり、さらに好ましくは20 nm以下である。

【0072】

上記のような構造を得るためには、化合物(L)とカルボン酸含有重合体との架橋反応に優先して、化合物(L)の適切な加水分解縮合が起こる必要がある。そのために、特定の化合物(L)をカルボン酸含有重合体と適切な比率で使用する、化合物(L)をカルボン酸含有重合体と混合する前に予め加水分解縮合させておく、適切な加水分解縮合触媒を使用する、などの方法を取るなどの方法が採用できる。

【0073】

また、特定の製造条件を選択すると、化合物(L)の加水分解縮合物の割合が高い領域がガスバリア層の表面に層状に形成されることが見出された。以下、ガスバリア層表面に形成された化合物(L)の加水分解縮合物の層を「スキン層」ということがある。スキン層が形成されることによって、ガスバリア層表面の耐水性が向上する。化合物(L)の加水分解縮合物からなるスキン層は、疎水的な特性をガスバリア層表面に付与し、水に濡れた状態のガスバリア層同士を重ねてもそれらが膠着しない特性をガスバリア性積層体に付与する。さらに驚くことに、疎水的な特性を有するスキン層がガスバリア層の表面に形成されても、その表面に対する印刷用インクなどの濡れ性は良好である。製造条件によって、ガスバリア層のスキン層の有無、あるいは形成されるスキン層の状態が異なる。鋭意検

10

20

30

40

50

討した結果、本発明者らは、ガスバリア層と水との接触角と、好ましいスキン層との間に相関があり、その接触角が以下の条件を満たすときに、好ましいスキン層が形成されることを見出した。ガスバリア層と水との接触角が 20° 未満のときはスキン層の形成が不十分なことがある。この場合、ガスバリア層の表面が水によって膨潤しやすくなり、水に濡れた状態で積層体同士を重ねておくと、まれにそれらが膠着する場合がある。また、接触角が 20° 以上のときはスキン層形成が充分であり、ガスバリア層の表面は水によって膨潤しないため、膠着は起きない。ガスバリア層と水との接触角は好ましくは、 24° 以上であり、さらに好ましくは 26° 以上である。また、接触角が 65° より大きいとスキン層が厚くなりすぎ、ガスバリア性積層体の透明性が低下する。したがって、接触角は 65° 以下であることが好ましく、 60° 以下であることがより好ましく、 58° 以下であることがさらに好ましい。

10

【0074】

本発明の輸液バッグに用いられるガスバリア性積層体は、基材と、基材に積層されたガスバリア層とを含んでいる限り、特に限定はない。以下では、基材と基材上に積層されたガスバリア層とを含む多層膜を、「ガスバリア性多層膜」という場合がある。このガスバリア性多層膜も、ガスバリア性積層体の一例である。ガスバリア性多層膜を含むガスバリア性積層体の構成としては、たとえば、以下の構成が挙げられる。

【0075】

- (1) ガスバリア性多層膜／ポリオレフィン層（以下「PO層」という場合がある）、
- (2) 無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (3) ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (4) 無機蒸着フィルム層／PO層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (5) PO層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (6) PO層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (7) ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、
- (8) 無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、
- (9) ガスバリア性多層膜／／無機蒸着フィルム層／ポリアミド層／PO層、
- (10) ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (11) ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (12) 無機蒸着フィルム層／ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (13) ポリアミド層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (14) ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (15) PO層／ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、
- (16) 無機蒸着フィルム層／PO層／ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、
- (17) PO層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／PO層、
- (18) PO層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／ポリアミド層／PO層、
- (19) PO層／ガスバリア性多層膜／ポリアミド層／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (20) PO層／ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (21) 無機蒸着フィルム層／PO層／ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (22) PO層／無機蒸着フィルム層／ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (23) PO層／ポリアミド層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (24) PO層／ポリアミド層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (25) ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層、
- (26) 無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層、
- (27) ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層、
- (28) 熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層、
- (29) 無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層、
- (30) 熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層、

20

30

40

50

- (31) 熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層、
- (32) ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (33) ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (34) ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (35) 熱可塑性エラストマー／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (36) 無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (37) 熱可塑性エラストマー／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (38) 熱可塑性エラストマー／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (39) 熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、 10
- (40) 無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (41) 熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (42) 熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (43) 熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (44) PO層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、 20
- (45) 無機蒸着フィルム層／PO層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (46) PO層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (47) PO層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (48) PO層／熱可塑性エラストマー／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (49) 無機蒸着フィルム層／PO層／熱可塑性エラストマー／ガスバリア性多層膜／PO層、
- (50) PO層／熱可塑性エラストマー／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／PO層、 30
- (51) PO層／熱可塑性エラストマー／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／PO層、
- (52) PO層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (53) 無機蒸着フィルム層／PO層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (54) PO層／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (55) PO層／熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／PO層、 40
- (56) PO層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／無機蒸着フィルム層／熱可塑性エラストマー層／PO層、
- (57) PO層／熱可塑性エラストマー層／ガスバリア性多層膜／熱可塑性エラストマー層／無機蒸着フィルム層／PO層。

【0076】

層と層の間には接着層を配置してもよい。また、ガスバリア層が基材の一方の表面のみに積層されている場合、ガスバリア層は、基材よりも内側にあってもよいし、基材よりも外側にあってもよい。ポリオレフィン層、熱可塑性エラストマー層、無機蒸着層について、以下に説明する。

【0077】

〔ポリオレフィン層〕

ポリオレフィン（PO）層としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー α オレフィン共重合体、アイオノマー、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンープロピレン共重合体等の樹脂の一種ないしそれ以上からなる樹脂ないしはこれらをフィルム化したシートを用いることができる。これらのポリオレフィン層は延伸または無延伸のいずれでもよい。好ましいポリオレフィン層としては低密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレンからなる樹脂ないしはこれらをフィルム化したシートである。より好ましくは、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。成型加工の容易さ、耐熱性などの観点から、上記積層体を構成するいずれのPO層も無延伸低密度ポリエチレン、無延伸直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、無延伸ポリプロピレンであるのは好ましく、無延伸直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、無延伸ポリプロピレンであるのがさらに好ましい。

10

【0078】

特に、ガスバリア性積層体の最外層よりも内側に配置されたPO層は、無延伸低密度ポリエチレン、無延伸直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、無延伸ポリプロピレンからなることが好ましい。

【0079】

20

〔熱可塑エラストマー層〕

熱可塑エラストマー層は、たとえば、熱可塑性ポリウレタン、熱可塑性スチレン系エラストマー、熱可塑性アミドエラストマー、および熱可塑性エステルエラストマーの樹脂の1種または複数種で形成でき、これらの樹脂で形成されたフィルムを用いてもよい。

【0080】

ポリオレフィン（PO）層および熱可塑性エラストマー層は、周知のドライラミネーション法、ウェットラミネーション法、ホットメルトラミネーション法等によって他の層と貼り合わせてもよい。たとえば、無延伸ポリオレフィンフィルム、延伸ポリオレフィンフィルム、無延伸熱可塑性エラストマーフィルム、または延伸熱可塑性エラストマーフィルムと他の層（フィルム）とを貼り合わせてもよい。また、周知のTダイ押出し法等によって、他の層（フィルム）上に、ポリオレフィン層や熱可塑性エラストマーを形成してもよい。ポリオレフィン層と他の層との間に、接着層を配置してもよい。接着層は、アンカーコート剤、接着剤、接着性樹脂などを用いて形成される。

30

【0081】

ガスバリア性積層体は、最外層よりも内側に配置された無延伸ポリプロピレン層を含んでもよい。また、ガスバリア性積層体は、蒸着法で形成された無機層を含んでもよい。その無機層は、基材とガスバリア層との間に配置されていてもよい。

【0082】

本発明の輸液バッグは、スパウト（口栓部材）を備えてもよい。スパウトは、たとえば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン等を射出成型することによって形成できる。通常、スパウトは、輸液バッグを構成するガスバリア性積層体の周縁部において、2つのガスバリア性積層体の間に配置され、それらに融着された状態で輸液バッグに装着される。そのため、スパウトは、通常、輸液バッグを構成するガスバリア性積層体の内側の層と融着可能な材料で形成される。スパウト付きの輸液バッグは、一般的な方法によって製造できる。たとえば、2枚のガスバリア性積層体を重ね合わせ、周囲をヒートシールして製袋した後、ヒートシールによってスパウト（口栓部材）を取り付けることによって、スパウト付きの輸液バッグが得られる。

40

【0083】

〔ガスバリア性積層体の製造方法〕

以下、本発明で用いられるガスバリア性積層体を製造するための方法について説明する

50

。この方法によれば、本発明で用いられるガスバリア性積層体を容易に製造できる。本発明の製造方法に用いられる材料、および積層体の構成は、上述したものと同様であるので、重複する部分については説明を省略する場合がある。

【0084】

本発明の製造方法は、工程（i）および（ii）を含む。

【0085】

工程（i）は、重合体（X）と、化合物（L）の加水分解縮合物とを含む組成物からなる層を基材上に形成する工程である。その層は、基材上に直接形成されるか、または他の層を介して基材上に形成される。その組成物において、重合体（X）の官能基（F）に含まれる—COO—基の少なくとも一部が、2つ以上のアミノ基を含有する化合物（P）によって中和および／または反応されている。その組成物において、[化合物（P）に含まれるアミノ基の当量]／[重合体（X）の官能基（F）に含まれる—COO—基の当量]の比は、0.2／100～20.0／100の範囲にある。

【0086】

化合物（L）に含まれる化合物、およびそれらの化合物の割合については、ガスバリア層を構成する組成物について説明したものと同様である。

【0087】

工程（ii）は、2価以上の金属イオンを含む溶液に、工程（i）で形成された層を接触させる工程である（以下、この工程をイオン化工程という場合がある）。たとえば、形成した層に2価以上の金属イオンを含む溶液を吹きつけたり、基材と基材上の層とをともに2価以上の金属イオンを含む溶液に浸漬したりすることによって行うことができる。工程（ii）によって、重合体（X）の官能基（F）に含まれる—COO—基の少なくとも一部が中和される。

【0088】

以下、工程（i）について詳細に説明する。なお、化合物（P）とカルボン酸含有重合体とを混合すると、両者が反応してしまい溶液（U）の塗工が困難になることがあるため、工程（i）は、化合物（P）と酸（R）とを含む溶液（S）を調製する工程（i-a）を含むことが好ましい。溶液（U）の調整方法としては、溶液（U）が塗工できれば特に制限されるものではないが、例えば以下の方法を挙げることができる。

【0089】

方法（1）として、重合体（X）を溶解させた溶液に、化合物（L）、溶液（S）および必要に応じて溶媒を添加して混合する方法を採用できる。また、方法（2）として、溶媒存在下または無溶媒下で化合物（L）からオリゴマー（V）（加水分解縮合物の1種）を調製し、オリゴマー（V）に重合体（X）を溶解させた溶液および溶液（S）を混合する方法も採用することができる。なお、化合物（L）やオリゴマー（V）は、単独で溶液に加えてもよいし、それらを溶解させた溶液の形態で溶媒に加えてもよい。

【0090】

溶液（U）の調整方法としては、上記（2）の方法を用いることによって、ガスバリア性が特に優れたガスバリア性積層体が得られる。以下、（2）の方法について、より具体的に説明する。

【0091】

上記（2）の方法において、工程（i）は、（i-a）化合物（P）と酸（R）とを含む溶液（S）を調製する工程と、（i-b）化合物（L）を加水分解、縮合して得られるオリゴマーを含む溶液（T）を調製する工程と、（i-c）溶液（S）と溶液（T）と重合体（X）とを含む溶液（U）を調製する工程と、（i-d）溶液（U）を基材に塗工して乾燥させることによって上記の層を形成する工程と、を含んでもよい。工程（i-a）と工程（i-b）とは、どちらを先に行ってもよいし、同時に行ってもよい。

【0092】

工程（i-a）では、化合物（P）と酸（R）とを含む溶液（S）を調製する。化合物（P）のアミノ基を酸（R）で中和しておくことによって、カルボン酸含有重合体と混合

10

20

30

40

50

してもゲル化しないようになる。化合物（P）のアミノ基と酸（R）とからなる塩と、カルボン酸重合体の $-COO-$ 基との交換反応で生成した酸（R）は、工程（i-d）の乾燥工程においてガスバリア層から取り除かれることが好ましい。交換反応の結果、化合物（P）のアミノ基とカルボン酸含有重合体の $-COO-$ 基とで中和反応が起こり、中和された塩の一部は引き続きアミド化反応によりアミド基になる。これらの中和反応およびアミド化反応によってカルボン酸含有重合体は架橋され、耐熱水性が発現される。

【0093】

酸（R）は特に限定されないが、工程（i-d）の乾燥工程においてガスバリア層から取り除き易いという観点から、好ましい酸（R）として、例えば塩酸、硝酸、炭酸、酢酸などを挙げることができ、中でも塩酸が好ましい。溶液（S）における酸（R）の使用量は、 $[\text{酸（R）の当量}] / [\text{化合物（P）のアミノ基の当量}]$ の比が、 $0.5 / 1$ 以上となる量であればよい。 $0.5 / 1$ 以上の条件を満たせばカルボン酸含有重合体との混合時のゲル化を防ぐことができる。ガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好となる観点から、 $[\text{酸（R）の当量}] / [\text{化合物（P）のアミノ基の当量}]$ の比は、 $0.5 / 1 \sim 10 / 1$ の範囲にあることが好ましく、 $0.7 / 1 \sim 5 / 1$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.7 / 1 \sim 2 / 1$ の範囲にあることがさらに好ましい。

【0094】

工程（i-b）は、たとえば、化合物（A）、または化合物（A）および化合物（B）を含む化合物（L）を、加水分解、縮合して得られるオリゴマー（V）を含む溶液（T）を調製する工程である。化合物（L）、酸触媒、水、および必要に応じて有機溶媒を含む反応系中において、化合物（L）を加水分解、縮合させることによってオリゴマー（V）を得ることが好ましい。具体的には、公知のゾルゲル法で用いられている手法を適用できる。化合物（L）としては、化合物（L）が予め加水分解、縮合されているものでもよい。以下、化合物（L）、化合物（L）が部分的に加水分解したもの、化合物（L）が完全に加水分解したもの、化合物（L）が部分的に加水分解縮合したもの、および化合物（L）が完全に加水分解しその一部が縮合したものから選ばれる少なくとも1つの化合物を、「化合物（L）系成分」という場合がある。

【0095】

工程（i-b）で用いる酸触媒としては、公知の酸を用いることができ、例えば塩酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、酪酸、炭酸、シュウ酸、マレイン酸等が挙げられる。それらの中でも、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、乳酸、酪酸が特に好ましい。酸触媒の好ましい使用量は、使用する酸の種類によって異なるが、化合物（L）の金属原子1モルに対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 10$ モルの範囲にあることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 5$ モルの範囲にあることがより好ましく、 $5 \times 10^{-4} \sim 1$ モルの範囲にあることがさらに好ましい。酸触媒の使用量がこの範囲にある場合、ガスバリア性が高いガスバリア性積層体を得られる。

【0096】

また、工程（i-b）で用いる水の使用量は、化合物（L）の種類によって異なるが、化合物（L）の加水分解性を有する特性基1当量に対して、 $0.05 \sim 10$ 当量の範囲にあることが好ましく、 $0.1 \sim 5$ 当量の範囲にあることがより好ましく、 $0.2 \sim 3$ 当量の範囲にあることがさらに好ましい。水の使用量がこの範囲にある場合、ガスバリア性が特に優れるガスバリア性積層体を得られる。なお、工程（i-b）において、塩酸のように水を含有する成分を使用する場合には、その成分によって導入される水の量も考慮して水の使用量を決定することが好ましい。

【0097】

さらに、工程（i-b）の反応系においては、必要に応じて有機溶媒を使用してもよい。使用される有機溶媒は化合物（L）が溶解する溶媒であれば特に限定されない。たとえば、有機溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類が好適に用いられ、化合物（L）が含有するアルコキシ基と同種の分子構造（アルコキシ成分）を有するアルコールがより好適に用いられる。具体的には、テ

トラメトキシシランに対してはメタノールが好ましく、テトラエトキシシランに対してはエタノールが好ましい。有機溶媒の使用量は特に限定されないが、化合物（L）の濃度が好ましくは1～90重量%、より好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは10～60重量%となる量であることが好ましい。

【0098】

工程（i-b）において、反応系中において化合物（L）の加水分解、縮合を行う際に、反応系の温度は必ずしも限定されないが、通常2～100℃の範囲であり、好ましくは4～60℃の範囲であり、さらに好ましくは6～50℃の範囲である。反応時間は触媒の量、種類等の反応条件に応じて相違するが、通常0.01～60時間の範囲であり、好ましくは0.1～12時間の範囲であり、より好ましくは0.1～6時間の範囲である。また、反応は、空気、二酸化炭素、窒素、アルゴンといった各種の気体の雰囲気下で行うことができる。

10

【0099】

工程（i-b）において、化合物（L）は、全量を一度に反応系に添加してもよいし、少量ずつ何回かに分けて反応系に添加してもよい。いずれの場合でも、化合物（L）の使用量の合計が、上記の好適な範囲を満たしていることが好ましい。

【0100】

工程（i-c）は、工程（i-b）で得られたオリゴマー（V）を含む溶液（T）と、工程（i-a）で調製した溶液（S）と、重合体（X）と、を含む溶液（U）を調製する工程である。溶液（U）は、溶液（T）、重合体（X）（＝カルボン酸含有重合体）、溶液（S）、および必要に応じて水および／または有機溶剤を用いて調製することができる。たとえば、（1）カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液に溶液（S）を混合し、その後溶液（T）を添加して混合する方法を採用できる。また、（2）カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液に溶液（S）を混合し、その溶液を溶液（T）に添加して混合する方法も採用できる。さらに、（3）カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液を、溶液（T）に添加して混合した後に、溶液（S）を添加して混合する方法も採用できる。

20

【0101】

上記した（1）、（2）、（3）の各方法において、添加する溶液（T）、カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液、溶液（S）は、一度に添加してもよいし、分割して添加してもよい。

30

【0102】

工程（i-c）における、カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液は以下の方法により調製できる。使用する溶媒は、カルボン酸含有重合体の種類に応じて選択すればよい。たとえば、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸などの水溶性の重合体の場合には、水が好適である。イソブチレンー無水マレイン酸共重合体やスチレンー無水マレイン酸共重合体などの重合体の場合には、アンモニア、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ性物質を含有する水が好適である。また、カルボン酸含有重合体の溶解の妨げにならない限り、メタノール、エタノール等のアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタンなどを併用することも可能である。

40

【0103】

溶液（U）に含まれるカルボン酸含有重合体においては、官能基（F）に含まれる－COO－基の一部（たとえば0.1～10モル%）が1価のイオンによって中和されていてもよい。1価イオンによる官能基（F）の中和度は、ガスバリア性積層体の透明性が良好となる観点から、0.5～5モル%の範囲にあることがより好ましく、0.7～3モル%の範囲にあることがさらに好ましい。1価のイオンとしては、たとえば、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンなどが

50

挙げられ、アンモニウムイオンが好ましい。

【0104】

溶液（U）における溶液（T）、重合体（X）（＝カルボン酸含有重合体）、溶液（S）の混合比率は、得られるガスバリア層の組成物が前記した組成に関する要件を満たしていれば特に制限はない。

【0105】

溶液（U）の固形分濃度は、溶液（U）の保存安定性、および溶液（U）の基材に対する塗工性の観点から、3重量％～20重量％の範囲にあることが好ましく、4重量％～15重量％の範囲にあることがより好ましく、5重量％～12重量％の範囲にあることがさらに好ましい。

10

【0106】

溶液（U）の保存安定性、およびガスバリア性積層体のガスバリア性の観点から、溶液（U）のpHは、1.0～7.0の範囲にあることが好ましく、1.0～6.0の範囲にあることがより好ましく、1.5～4.0の範囲にあることがさらに好ましい。

【0107】

溶液（U）のpHは、公知の方法で調整でき、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、酪酸、硫酸アンモニウムといった酸性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、ピリジン、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウムといった塩基性化合物を添加することによって調整できる。このとき、溶液中に1価の陽イオンをもたらす塩基性化合物を用いると、カルボン酸含有重合体のカルボキシル基および／またはカルボン酸無水物基の一部を1価のイオンで中和することができる。

20

【0108】

工程（i-d）について説明する。工程（i-c）で調製される溶液（U）は、時間の経過とともに状態が変化し、最終的にはゲル状の組成物となる。溶液（U）がゲル状になるまでの時間は、溶液（U）の組成に依存する。基材に溶液（U）を安定的に塗工するためには、溶液（U）は、長時間にわたってその粘度が安定し、その後、徐々に粘度上昇するようなものであることが好ましい。溶液（U）は、化合物（L）系成分の全量を添加した時を基準として、25℃で2日間静置した後においても、ブルックフィールド粘度計（B型粘度計：60rpm）で測定した粘度が $1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下（より好ましくは $0.5\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.2\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下）となるように組成を調整することが好ましい。また、溶液（U）は、25℃で10日間静置した後においても、その粘度が $1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下（より好ましくは $0.1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下）となるように組成を調整することがより好ましい。また、溶液（U）は、50℃で10日間静置した後においても、その粘度が $1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下（より好ましくは $0.1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下）となるように組成を調整することがさらに好ましい。溶液（U）の粘度が上記の範囲にある場合、貯蔵安定性に優れるとともに、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好になることが多い。

30

【0109】

溶液（U）の粘度が上記範囲内になるように調整するには、例えば、固形分の濃度を調整する、pHを調整する、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ベントナイト、トラガカントゴム、ステアリン酸塩、アルギン酸塩、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどの粘度調節剤を添加するといった方法を用いることができる。

40

【0110】

また、基材への溶液（U）の塗工を容易にするために、溶液（U）の安定性が阻害されない範囲で、溶液（U）に均一に混合することができる有機溶剤を添加してもよい。添加可能な有機溶剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケト

50

ン等のケトン；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

【0111】

また、溶液（U）は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲内において、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、チタノセンなどのシクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物、架橋剤、上述したアミノ基を二つ以上含む化合物（P）、上述した水酸基を二つ以上含む化合物（Q）、及びそれ以外の高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含んでいてもよい。また、溶液（U）は、金属酸化物の微粉末やシリカ微粉末などを含んでいてもよい。

【0112】

工程（i-c）で調製された溶液（U）は、工程（i-d）において基材の少なくとも一方の面に塗工される。溶液（U）を塗工する前に、基材の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理するか、基材の表面に公知の接着剤を塗布してもよい。溶液（U）を基材に塗工する方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。好ましい方法としては、たとえば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバーコート法、スプレーコート法、キスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法などが挙げられる。

【0113】

工程（i-d）で溶液（U）を基材上に塗工した後、溶液（U）に含まれる溶媒を除去することによって、イオン化工程前の積層体（積層体（I））が得られる。溶媒の除去の方法は特に制限がなく、公知の方法を適用できる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法などの方法を単独で、または組み合わせて適用できる。乾燥温度は、基材の流動開始温度よりも15～20℃以上低く、かつカルボン酸含有重合体の熱分解開始温度よりも15～20℃以上低い温度であれば特に制限されない。乾燥温度は、70℃～200℃の範囲にあることが好ましく、80～180℃の範囲にあることがより好ましく、90～160℃の範囲にあることがさらに好ましい。溶媒の除去は、常圧下または減圧下のいずれで実施してもよい。

【0114】

本発明で用いられるガスバリア性積層体では、ガスバリア層の表面に、化合物（L）の加水分解性縮合物からなるスキン層が形成されていることが好ましい。また、前記したように、スキン層が厚くなりすぎると、ガスバリア性積層体の透明性が低下するために好ましくない。適度の厚さを有するスキン層を形成する方法について、以下に記載する。本発明者らが鋭意検討した結果によれば、スキン層の形成の有無、およびスキン層の形成の状態は、化合物（L）の加水分解性縮合物の反応度、化合物（L）の組成、溶液（U）に使用されている溶媒、溶液（U）を基材に塗工した後の溶液（U）の乾燥される速度などに依存する。例えば、ガスバリア層表面に対する水の接触角を測定し、接触角が前記した所定の範囲より小さい場合には、工程（i-b）、工程（i-c）の反応時間を長くすることによって、接触角を大きくすること（すなわち適切なスキン層を形成すること）が可能である。逆に接触角が前記した所定の範囲より大きい場合には、工程（i-b）、工程（i-c）の反応時間を短くすることによって、接触角を小さくすることが可能である。

【0115】

工程（ii）において、上記の工程によって得られる積層体（I）を、2価以上の金属イオンを含む溶液（以下、溶液（IW）という場合がある）に接触させること（イオン化工

程)によって、ガスバリア性積層体(積層体(II))が得られる。なお、イオン化工程は、本発明の効果を損なわない限り、どのような段階で行ってもよい。たとえば、イオン化工程は、包装材料の形態に加工する前あるいは加工した後に行ってもよいし、さらに包装材料中に内容物を充填して密封した後に行ってもよい。

【0116】

溶液(IW)は、溶解によって2価以上の金属イオンを放出する化合物(多価金属化合物)を、溶媒に溶解させることによって調製できる。溶液(IW)を調製する際に使用する溶媒としては、水を使用することが望ましいが、水と混和しうる有機溶媒と水との混合物であってもよい。そのような有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタン等の有機溶媒が挙げられる。

【0117】

多価金属化合物としては、ガスバリア性積層体に関して例示した金属イオン(すなわち2価以上の金属イオン)を放出する化合物を用いることができる。たとえば、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸鉄(II)、塩化鉄(II)、酢酸鉄(III)、塩化鉄(III)、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸銅(II)、酢酸銅(III)、酢酸鉛、酢酸水銀(II)、酢酸バリウム、酢酸ジルコニウム、塩化バリウム、硫酸バリウム、硫酸ニッケル、硫酸鉛、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸チタン(IV)などを用いることができる。多価金属化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。好ましい多価金属化合物としては、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛が挙げられる。なお、これらの多価金属化合物は、水和物の形態で用いてもよい。

【0118】

溶液(IW)における多価金属化合物の濃度は、特に制限されないが、好ましくは 5×10^{-4} 重量%~50重量%の範囲にあり、より好ましくは 1×10^{-2} 重量%~30重量%の範囲にあり、さらに好ましくは1重量%~20重量%の範囲にある。

【0119】

溶液(IW)に積層体(I)を接触させる際において、溶液(IW)の温度は、特に制限されないが、温度が高いほどカルボキシル基含有重合体のイオン化速度が速い。その温度は、たとえば30~140℃の範囲にあり、好ましくは40℃~120℃の範囲にあり、さらに好ましくは50℃~100℃の範囲にある。

【0120】

溶液(IW)に積層体(I)を接触させた後、その積層体に残留した溶媒を除去することが望ましい。溶媒の除去の方法は、特に制限がなく、公知の方法を適用できる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法といった乾燥法を単独で、または2種以上を組み合わせ適用できる。溶媒の除去を行う温度は、基材の流動開始温度よりも15~20℃以上低く、かつカルボン酸含有重合体の熱分解開始温度よりも15~20℃以上低い温度であれば特に制限されない。乾燥温度は、好ましくは40~200℃の範囲にあり、より好ましくは60~150℃の範囲にあり、さらに好ましくは80~130℃の範囲にある。溶媒の除去は、常圧下または減圧下のいずれで実施してもよい。

【0121】

また、ガスバリア性積層体の表面の外観を損なわないためには、溶媒の除去を行う前または後に、積層体の表面に付着した過剰の多価金属化合物を除去することが好ましい。多

価金属化合物を除去する方法としては、多価金属化合物が溶解していく溶剤を用いた洗浄が好ましい。多価金属化合物が溶解していく溶剤としては、溶液（I W）に用いることができる溶媒を用いることができ、溶液（I W）の溶媒と同一のものをを用いることが好ましい。

【0122】

本発明の製造方法では、工程（i）の後であって工程（ii）の前および／または後に、工程（i）で形成された層を120～240℃の温度で熱処理する工程をさらに含んでもよい。すなわち、積層体（I）または積層体（II）に対して熱処理を施してもよい。熱処理は、塗工された溶液（U）の溶媒の除去がほぼ終了した後であれば、どの段階で行ってもよいが、イオン化工程を行う前の積層体（すなわち積層体（I））を熱処理することによって、表面の外観が良好なガスバリア性積層体が得られる。熱処理の温度は、好ましくは120℃～240℃の範囲にあり、より好ましくは140～240℃の範囲にあり、さらに好ましくは160℃～220℃の範囲にある。熱処理は、空气中、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下などで実施することができる。熱処理を施すことによって、化合物（P）のアミノ基とカルボン酸含有重合体の—COO—基とのアミド化反応がより進行する。その結果、ボイル処理後やレトルト処理後における酸素バリア性および外観（透明性など）により優れ、苛酷なレトルト条件でレトルト処理した後も良好な酸素バリア性および外観（透明性など）を示すガスバリア性積層体が得られる。

10

【0123】

また、本発明の製造方法では、積層体（I）または（II）に、紫外線を照射してもよい。紫外線照射は、塗工された溶液（U）の溶媒の除去がほぼ終了した後であれば、いつ行ってもよい。その方法は、特に限定されず、公知の方法を適用できる。照射する紫外線の波長は、170～250nmの範囲にあることが好ましく、170～190nmの範囲及び／又は230～250nmの範囲にあることがより好ましい。また、紫外線照射に代えて、電子線やγ線などの放射線の照射を行ってもよい。

20

【0124】

熱処理と紫外線照射は、どちらか一方のみを行ってもよいし、両者を併用してもよい。熱処理及び／又は紫外線照射を行うことによって、積層体のガスバリア性能がより高度に発現する場合がある。

【0125】

基材とガスバリア層との間に接着層（G）を配置するために、溶液（U）の塗工前に、基材の表面に処理（アンカーコーティング剤による処理、または接着剤の塗布）を施してもよい。その場合、工程（i）（溶液（U）の塗工）の後であって上記熱処理および工程（ii）（イオン化工程）の前に、溶液（U）が塗工された基材を、比較的低温下に長時間放置する熟成処理を行うことが好ましい。熟成処理の温度は、30～200℃の範囲にあることが好ましく、30～150℃の範囲にあることがより好ましく、30～120℃の範囲にあることがさらに好ましい。熟成処理の時間は、0.5～10日の範囲にあることが好ましく、1～7日の範囲にあることがより好ましく、1～5日の範囲にあることがさらに好ましい。このような熟成処理を行うことによって、基材とガスバリア層との間の接着力がより強固となる。この熟成処理ののちに、さらに上記熱処理（120℃～240℃の熱処理）を行うことが好ましい。

30

40

【実施例】

【0126】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。なお、以下の実施例において積層体の層構成を表記する際に、物質名のみを表記し、「層」の表記を省略することがある。

【0127】

〔積層体およびラミネート体の作製および評価〕

以下で述べる積層体およびラミネート体を作製して評価した。評価は、以下の（1）～（8）の方法で行った。

50

【0128】

(1) レトルト処理前の酸素バリア性

酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製「MOC CON OX-TRAN 2 / 20」）を用いて酸素透過度を測定した。温度 20℃、酸素圧 1 気圧、キャリアガス圧力 1 気圧の条件下で、酸素透過度（単位： $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ ）を測定した（ $\text{cc} = \text{cm}^3$ ）。キャリアガスとしては 2 体積%の水素ガスを含む窒素ガスを使用した。このとき、湿度を 85%RH とし、酸素供給側とキャリアガス側とを同一の湿度とした。基材の片面のみにガスバリア層を形成した積層体については、酸素供給側にガスバリア層が向きキャリアガス側に基材が向くように積層体をセットした。

【0129】

(2) 10%伸長後でレトルト処理前の酸素バリア性

まず、積層体を 30cm×21cm に切り出した。次に、切り出した積層体を、23℃、50%RH の条件で手動伸長装置を用いて 10%伸長し、伸長状態で 5 分間保持した。その後、上記と同様の手法で酸素透過度を測定した。

【0130】

(3) 接触角

積層体を温度 20℃、湿度 65%RH の条件下で 24 時間調湿を行った。その後、自動接触角計（協和界面科学製、DM500）を用いて、温度 20℃、湿度 65%RH の条件で 2 μL の水をガスバリア層上に滴下した。そして、日本工業規格（JIS）-R3257 に準拠した方法で、ガスバリア層と水との接触角を測定した。

【0131】

(4) 引っ張り強伸度、ヤング率

積層体を温度 23℃、湿度 50%RH の条件下で 24 時間調湿を行った。その後、積層体を、MD 方向および TD 方向に対して 15cm×15mm に切り出した。切り出した積層体について、温度 23℃、湿度 50%RH の条件で、JIS-K7127 に準拠した方法によって、引っ張り強伸度およびヤング率を測定した。

【0132】

(5) 乾熱収縮率

積層体を 10cm×10cm に切り出し、MD および TD における長さをノギスで測定した。この積層体を、乾燥機中において 80℃で 5 分間加熱し、加熱後の MD および TD における長さを測定した。そして、以下の式から乾熱収縮率を測定した。

乾熱収縮率 (%) = $(l_a - l_b) \times 100 / l_b$

[式中、 l_b は加熱前の長さを表す。 l_a は加熱後の長さを表す。]

【0133】

(6) 金属イオンによるカルボキシル基の中和度（イオン化度）

[FT-IR によるイオン化度の算出]

数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸を蒸留水に溶解し、所定量の水酸化ナトリウムでカルボキシル基を中和した。得られたポリアクリル酸の中和物の水溶液を、基材上に、イオン化度の測定の対象となる積層体のガスバリア層と同じ厚さになるようにコートし、乾燥させた。基材には、2 液型のアンカーコート剤（三井武田ケミカル株式会社製、タケラック 626（商品名）およびタケネート A50（商品名）、以下「AC」と略記することがある）を表面にコートした延伸ポリアミドフィルム（ユニチカ株式会社製、エンブレム ON-BC（商品名）、厚さ 15 μm 、以下「OPA」と略記することがある）を用いた。このようにして、カルボキシル基の中和度が、0、25、50、75、80、90 モル%の標準サンプル [積層体（ポリアクリル酸の中和物からなる層 / AC / OPA）] を作製した。これらのサンプルについて、フーリエ変換赤外分光光度計（Perkin Elmer 製、Spectrum One）を用いて、ATR（全反射測定）のモードで、赤外吸収スペクトルを測定した。そして、ポリアクリル酸の中和物からなる層に含まれる C=O 伸縮振動に対応する 2 つのピーク、すなわち、1600 cm^{-1} ~ 1850 cm^{-1} の範囲に観察されるピークと 1500 cm^{-1} ~ 1600 cm^{-1} の範囲に観察される

10

20

30

40

50

ピークとについて、吸光度の最大値の比を算出した。そして、算出した比と、各標準サンプルのイオン化度とを用いて検量線 1 を作成した。

【0134】

基材として延伸ポリアミドフィルム（上記「OPA」）を用いた積層体について、フーリエ変換赤外分光光度計（Perkin Elmer 製、Spectrum One）を用いて、ATR（全反射測定）のモードで、ガスバリア層に含まれる C=O 伸縮振動のピークを観察した。イオン化前のカルボン酸含有重合体のカルボキシル基の C=O 伸縮振動に帰属されるピークは、 1600 cm^{-1} ～ 1850 cm^{-1} の範囲に観察された。また、イオン化された後のカルボキシル基の C=O 伸縮振動は 1500 cm^{-1} ～ 1600 cm^{-1} の範囲に観察された。そして、それぞれの範囲における最大の吸光度からその比を算出し、その比と上記検量線 1 とを用いてイオン化度を求めた。

10

【0135】

〔蛍光 X 線によるイオン化度の算出〕

基材として前述した OPA を用いた積層体について、FT-IR の測定よりイオン化度の異なる標準サンプルを作製した。具体的には、イオン化度（イオン：カルシウムイオン）が 0～100 モル % 間で約 10 モル % ずつ異なる 11 種類の標準サンプルを作製した。各々のサンプルについて、波長分散型蛍光 X 線装置（株式会社リガク製、ZSXmini II）を用いて、カルシウム元素の蛍光 X 線強度を測定し、予め FT-IR で測定したイオン化度から検量線 2 を作成した。得られた検量線 2 を用いて、各種条件で作製した積層体のカルシウムイオン化度を算出した。

20

【0136】

他の金属イオン（マグネシウムイオンや亜鉛イオン等）でイオン化する場合に関しても、上記と同様の方法で検量線 2 を作成し、イオン化度を算出した。

【0137】

OPA 以外の基材を用いた積層体（PET など）についても、蛍光 X 線強度測定により得られた検量線 2 を用いて、イオン化度を算出した。

【0138】

（7）加水分解縮合物および重合体（X）の重量

上述した方法によって、化合物（L）に由来する無機成分の重量、および、化合物（L）に由来する有機成分の重量と重合体（X）に由来する有機成分の重量との合計を算出した。

30

【0139】

（8）レトルト処理後の酸素バリア性

ラミネート体（サイズ： $12\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ ）を 2 枚作製した。そして、その 2 枚を、無延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロ株式会社製、RXC-18（商品名）、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、以下「CPP」と略記することがある）が内側になるように重ねあわせたのち、ラミネート体の 3 辺をその端から 5 mm までヒートシールした。ヒートシールされた 2 枚のラミネート体の間に蒸留水 80 g を注入したのち、残された第 4 辺を同様にヒートシールした。このようにして、蒸留水が入ったパウチを作製した。

【0140】

次に、そのパウチをレトルト処理装置（日阪製作所製、フレーバーエース RCS-60）に入れ、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、30 分、 0.15 MPa の条件でレトルト処理を施した。レトルト処理後、加熱を停止し、レトルト処理装置の内部温度が $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ になった時点で、レトルト処理装置からパウチを取り出した。そして、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、65% RH の室内でパウチを 1 時間放置した。その後、ヒートシールされた部分をはさみで切り取り、ラミネート体の表面に付着した水を、紙タオルを軽く押し付けることによって拭き取った。その後、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、85% RH に調整したデシケータ内にパウチを 1 日以上放置した。このようなレトルト処理がされたラミネート体の酸素透過度を測定することによって、レトルト処理後の酸素バリア性を評価した。

40

【0141】

50

酸素透過度は、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製「MOC CON OX-T RAN 2 / 20」）を用いて測定した。具体的には、酸素供給側にガスバリア層が向きキャリアガス側にC P Pが向くように積層体をセットし、温度20℃、酸素供給側の湿度85%RH、キャリアガス側の湿度85%RH、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件下で酸素透過度（単位： $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ ）を測定した。

【0142】

<積層体（1）>

数平均分子量150,000のポリアクリル酸（PAA）を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が13重量%であるPAA水溶液を得た。続いて、このPAA水溶液に、13%アンモニア水溶液を加え、PAAのカルボキシル基の1モル%を中和して、PAAの部分中和水溶液を得た。

10

【0143】

また、[エチレンジアミン（EDA）に含まれるアミノ基] / [HCl] の当量比が1 / 1となるように、EDAに1N-HClを加え、EDA塩酸塩水溶液（S1）を得た。

【0144】

続いて、[テトラメトキシシラン（TMOS）に由来する無機成分の重量] / [PAAの部分中和物の重量] の比が30.0 / 70.0となり、[EDAのアミノ基] / [PAAのカルボキシル基] の当量比が0.2 / 100となるように、混合液（U1）を調製した。具体的には、まず、TMOS50重量部をメタノール50重量部に溶解した。続いて、これにTMOSに対する水の割合が1.95モル当量となるよう蒸留水を3.3重量部と0.1Nの塩酸8.2重量部とを加え、10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T1）を得た。次に、混合液（T1）を、蒸留水567重量部およびメタノール283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物の水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、さらに上記EDA塩酸塩水溶液（S1）1.27重量部を加え、固形分濃度が5重量%の混合液（U1）を得た。

20

【0145】

一方、酢酸エチル67重量部に溶解させた2液型のアンカーコート剤（三井武田ケミカル株式会社製：タケラックA-626（商品名）1重量部およびタケネートA-50（商品名）2重量部）を、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、ルミラーP60（商品名）、厚さ12μm、以下「PET」と略記することがある）上にコートし、乾燥させることによってアンカーコート層を有する基材（AC / PET）を作製した。この基材のアンカーコート層上に、乾燥後の厚さが0.4μmとなるようにバーコートによって混合液（U1）をコートし120℃で5分間乾燥した。続いて、同様の手順で基材の反対側の面にも塗工を行った。得られた積層体を、40℃で3日間エージングを行った。次に、乾燥機を用い180℃で5分間、積層体に熱処理を施した。次に、積層体を、2重量%の酢酸カルシウム水溶液（85℃）に12秒間浸漬し、その後、110℃で1分乾燥を行った。このようにして、ガスバリア層（0.4μm） / AC（0.1μm） / PET（12μm） / AC（0.1μm） / ガスバリア層（0.4μm）という構造を有する積層体（1）を得た。

30

【0146】

<積層体（2）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。そして、[EDAのアミノ基] / [PAAのカルボキシル基] の当量比が1.0 / 100となるようにした以外は積層体（1）と同様の仕込み比で、混合液（U2）を調製した。具体的には、まず、積層体（1）の混合液（T1）と同様の組成および方法で調製した混合液（T2）を蒸留水567重量部、メタノール283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S2）6.3重量部を加え、固形分濃度が5重量%の混合液（U2）を得た。

40

【0147】

50

混合液（U 2）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（2）を得た。

【0148】

<積層体（3）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。そして、積層体（1）と同様の仕込み比で、反応時間のみを変えて、混合液（U 3）を調製した。

【0149】

具体的には、まず、TMOS 50重量部をメタノール 50重量部に溶解した。そこへTMOSに対する水の割合が1.95モル当量となるよう蒸留水を3.3重量部と0.1Nの塩酸8.2重量部とを加え、10℃で5時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T 3）を得た。次に、混合液（T 3）を、蒸留水 567重量部およびメタノール 283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S 3）1.27重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U 3）を得た。

【0150】

混合液（U 3）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、ガスバリア性積層体（3）を得た。

【0151】

<積層体（4）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。そして、[EDAのアミノ基]／[PAAのカルボキシル基]の当量比が19.4／100となるようにした以外は積層体（3）と同様の仕込み比で、混合液（U 4）を調製した。具体的には、まず、積層体（3）の混合液（T 3）と同様の組成および方法で調製した混合液（T 4）を、蒸留水 567重量部およびメタノール 283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S 4）1.27重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U 4）を得た。

【0152】

混合液（U 4）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（4）を得た。

【0153】

<積層体（5）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。そして、[EDAのアミノ基]／[PAAのカルボキシル基]の当量比が4.9／100となるようにした以外は積層体（3）と同様の仕込み比で、混合液（U 5）を調製した。具体的には、まず、積層体（3）の混合液（T 3）と同様の組成および方法で調製した混合液（T 5）を、蒸留水 567重量部およびメタノール 283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、EDA塩酸塩水溶液（S 5）3.2重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U 5）を得た。

【0154】

混合液（U 5）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、ガスバリア性積層体（5）を得た。

【0155】

<積層体（6）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。そして、[EDAのアミノ基]／[PAAのカルボキシル基]の当量比が1.0／100となるようにした以外は積層体（3）と同様の仕込み比で、混合液（U 6）を調製した。具体的には、まず、積層体（3）の混合液（T 3）と同様の組成および方法で調製し

た混合液（T 6）を蒸留水 5 6 7 重量部、メタノール 2 8 3 重量部で希釈した後、攪拌しながら P A A の部分中和物水溶液（濃度 1 3 重量％）3 5 4 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液（S 6）6．3 重量部を加え、固形分濃度 5 重量％の混合液（U 6）を得た。

【0 1 5 6】

混合液（U 6）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（6）を得た。

【0 1 5 7】

<積層体（7）>

P A A の部分中和物水溶液および E D A 塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。続いて、[T M O S] / [γ-グリシドキシドキシプロピルトリメトキシシラン（G P T M O S）] のモル比が 9 9．5 / 0．5、[T M O S および G P T M O S に由来する無機成分] / [G P T M O S の有機成分と P A A の部分中和物] の重量比が 3 0．0 / 7 0．0、[E D A のアミノ基] / [P A A のカルボキシル基] のモル比が 1．0 / 1 0 0 となるように、混合液（U 7）を調製した。具体的には、まず、T M O S 4 9．6 重量部および G P T M O S 0．4 重量部を、メタノール 5 0 重量部に溶解した。そこへ T M O S および G P T M O S の合計に対する水の割合が 1．9 5 モル当量となるよう、蒸留水を 3．3 重量部と 0．1 N の塩酸 8．2 重量部とを加え、1 0 °C で 5 時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T 7）を得た。続いて、混合液（T 7）を、蒸留水 5 6 6 重量部およびメタノール 2 8 4 重量部で希釈した後、攪拌しながら P A A の部分中和物水溶液（濃度 1 3 重量％）3 5 2 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液（S 7）6．3 重量部を加え、固形分濃度 5 重量％の混合液（U 7）を得た。

【0 1 5 8】

混合液（U 7）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（7）を得た。

【0 1 5 9】

<積層体（8）>

T M O S / G P T M O S のモル比が 8 0．0 / 2 0．0 となるようにした以外は積層体（7）と同様の仕込み比で、混合液（U 8）を調製した。具体的には、まず、T M O S 3 6 重量部および G P T M O S 1 4 重量部を、メタノール 5 0 重量部に溶解した。そこへ T M O S および G P T M O S の合計に対する水の割合が 1．9 5 モル当量となるよう蒸留水を 3．0 重量部と 0．1 N の塩酸 7．4 重量部とを加え、1 0 °C で 5 時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T 8）を得た。続いて、混合液（T 8）を、蒸留水 5 2 0 重量部およびメタノール 3 0 1 重量部で希釈した後、攪拌しながら P A A の部分中和物水溶液（濃度 1 3 重量％）2 6 7 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液（S 8）4．8 重量部を加え、固形分濃度 5 重量％の混合液（U 8）を得た。

【0 1 6 0】

混合液（U 8）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（8）を得た。

【0 1 6 1】

<積層体（9）>

T M O S / G P T M O S のモル比が 8 9．9 / 1 0．1 となるようにした以外は積層体（7）と同様の仕込み比で、混合液（U 9）を調製した。具体的には、まず、T M O S 4 2．6 重量部および G P T M O S 7．4 重量部を、メタノール 5 0 重量部に溶解した。そこへ T M O S および G P T M O S の合計に対する水の割合が 1．9 5 モル当量となるよう蒸留水を 3．2 重量部と 0．1 N の塩酸 7．8 重量部とを加え、1 0 °C で 5 時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T 9）を得た。続いて、混合液（T 9）を、蒸留水 5 4 2 重量部およびメタノール 2 9 3 重量部で希釈した後、攪拌しながら P A A の部分中和物水溶液（濃度 1 3 重量％）3 0 8 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液（S 9）5．5 重量部を加え、固形分濃度 5 重量％の混合液（U 9）を得た。

【0162】

混合液（U9）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（9）を得た。

【0163】

<積層体（10）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。続いて、[TMOS] / [GPTMOS] のモル比が98.0 / 2.0となり、[TMOSおよびGPTMOSに由来する無機成分] / [GPTMOSの有機成分とPAAの部分中和物] の重量比が32.4 / 67.6となり、[EDAのアミノ基] / [PAAのカルボキシル基] のモル比が1.1 / 100となるように、混合液（U10）を調製した。具体的には、まず、TMOS 48.5重量部およびGPTMOS 1.5重量部を、メタノール50重量部に溶解した。そこへTMOSおよびGPTMOSの合計に対する水の割合が1.95モル当量となるよう蒸留水を3.3重量部と0.1Nの塩酸8.2重量部とを加え、10℃で5時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T10）を得た。続いて、混合液（T10）を、蒸留水562重量部およびメタノール293重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）308重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S10）6.2重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U10）を得た。

10

【0164】

混合液（U10）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（10）を得た。

20

【0165】

<積層体（11）>

TMOSとGPTMOSのモル比が99.9 / 0.1となるようにした以外は積層体（7）と同様の仕込み比で、混合液（U11）を得た。具体的には、まず、TMOS 49.9重量部およびGPTMOS 0.1重量部を、メタノール50重量部に溶解した。そこへTMOSおよびGPTMOSの合計に対する水の割合が1.95モル当量となるよう蒸留水を3.3重量部と0.1Nの塩酸8.2重量部とを加え、10℃で5時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T11）を得た。続いて、混合液（T11）を、蒸留水567重量部およびメタノール283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S11）6.3重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U11）を得た。

30

【0166】

混合液（U11）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（11）を得た。

【0167】

<積層体（12）>

TMOS / GPTMOSのモル比が70.0 / 30.0となるようにした以外は積層体（7）と同様の仕込み比で、混合液（U12）を調製した。具体的には、まず、TMOS 30重量部およびGPTMOS 20重量部を、メタノール50重量部に溶解した。そこへTMOSおよびGPTMOSの合計に対する水の割合が1.95モル当量となるよう蒸留水を2.9重量部と0.1Nの塩酸7.0重量部とを加え、10℃で5時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液（T12）を得た。続いて、混合液（T12）を、蒸留水500重量部およびメタノール310重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）229重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S12）4.1重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U12）を得た。

40

【0168】

混合液（U12）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（12）を得た。

【0169】

50

<積層体(13)>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体(1)と同様に調製した。そして、[TMOSおよびGPTMOSに由来する無機成分]/[GPTMOSの有機成分とPAAの部分中和物]の重量比が20.0/80.0となるようにした以外は積層体(10)と同様の仕込み比で、混合液(U13)を調製した。具体的には、まず、積層体(10)の混合液(T10)と同様の組成および方法で混合液(T13)を得た。続いて、混合液(T13)を、蒸留水842重量部およびメタノール405重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)595重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液(S13)10.6重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液(U13)を得た。

10

【0170】

混合液(U13)を用い、積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(13)を得た。

【0171】

<積層体(14)>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体(1)と同様に調製した。そして、[TMOSおよびGPTMOSに由来する無機成分]/[GPTMOSの有機成分とPAAの部分中和物]の重量比が80.0/20.0となるようにした以外は積層体(10)と同様の仕込み比で、混合液(U14)を調製した。具体的には、まず、積層体(10)の混合液(T10)と同様の組成および方法で混合液(T14)を得た。続いて、混合液(T14)を、蒸留水211重量部およびメタノール135重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)32重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液(S14)0.6重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液(U14)を得た。

20

【0172】

混合液(U14)を用い、積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(14)を得た。

【0173】

<積層体(15)>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体(1)と同様に調製した。そして、[TMOSおよびGPTMOSに由来する無機成分]/[GPTMOSの有機成分とPAAの部分中和物]の重量比が69.9/30.1となるようにした以外は積層体(10)と同様の仕込み比で、混合液(U15)を得た。具体的には、まず、積層体(10)の混合液(T10)と同様の組成および方法で混合液(T15)を得た。続いて、混合液(T15)を、蒸留水241重量部およびメタノール148重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)59重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液(S15)1.0重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液(U15)を得た。

30

【0174】

混合液(U15)を用い、積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(15)を得た。

40

【0175】

<積層体(16)>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体(1)と同様に調製した。そして、[TMOSおよびGPTMOSに由来する無機成分]/[GPTMOSの有機成分とPAAの部分中和物]の重量比が10.0/90.0となるようにした以外は積層体(10)と同様の仕込み比で、混合液(U16)を得た。具体的には、まず、積層体(10)の混合液(T10)と同様の組成および方法で混合液(T16)を得た。続いて、混合液(T16)を、蒸留水1683重量部およびメタノール766重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)1346重量部を速やか

50

に添加し、さらにE D A塩酸塩水溶液（S 1 6）2 4重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U 1 6）を得た。

【0 1 7 6】

混合液（U 1 6）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（1 6）を得た。

【0 1 7 7】

<積層体（1 7）>

P A Aの部分中和物水溶液およびE D A塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。そして、[T M O SおよびG P T M O Sに由来する無機成分] / [G P T M O Sの有機成分とP A Aの部分中和物]の重量比が9 0 . 0 / 1 0 . 0となるようにした以外は積層体（1 0）と同様の仕込み比で、混合液（U 1 7）を得た。具体的には、まず、積層体（1 0）の混合液（T 1 0）と同様の組成および方法で混合液（T 1 7）を得た。続いて、混合液（T 1 7）を、蒸留水1 8 8重量部およびメタノール1 2 5重量部で希釈した後、攪拌しながらP A Aの部分中和物水溶液（濃度1 3重量%）1 1重量部を速やかに添加し、さらにE D A塩酸塩水溶液（S 1 7）0 . 2重量部を加え、固形分濃度5重量%の混合液（U 1 7）を得た。

【0 1 7 8】

混合液（U 1 7）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（1 7）を得た。

【0 1 7 9】

<積層体（1 8）>

[プロピレンジアミン（P D A）に含まれるアミノ基] / [H C l]の当量比が1 / 1となるようP D Aに1 N-H C lを加え、P D A塩酸塩水溶液（S 1 8）を得た。E D A塩酸塩水溶液をP D A塩酸塩水溶液（S 1 8）に変えた以外は積層体（1 0）の混合液（U 1 0）と同様の組成および方法で、混合液（U 1 8）を得た。

【0 1 8 0】

混合液（U 1 8）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（1 8）を得た。

【0 1 8 1】

<積層体（1 9）>

[キトサンに含まれるアミノ基] / [H C l]の当量比が1 / 1となるようキトサンに1 N-H C lを加え、キトサン塩酸塩水溶液（S 1 9）を得た。E D A塩酸塩水溶液をキトサン塩酸塩水溶液（S 1 9）に変えた以外は積層体（1 0）の混合液（U 1 0）と同様の組成および方法で、混合液（U 1 9）を得た。

【0 1 8 2】

混合液（U 1 9）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（1 9）を得た。

【0 1 8 3】

<積層体（2 0）>

[ヘキサメチレンジアミン（H M D A）に含まれるアミノ基] / [H C l]の当量比が1 / 1となるようH M D Aに1 N-H C lを加え、H M D A塩酸塩水溶液（S 2 0）を得た。E D A塩酸塩水溶液をH M D A塩酸塩水溶液（S 2 0）に変えた以外は積層体（1 0）の混合液（U 1 0）と同様の組成および方法で、混合液（U 2 0）を得た。

【0 1 8 4】

混合液（U 2 0）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（2 0）を得た。

【0 1 8 5】

<積層体（2 1）>

積層体（2 1）の作製には、積層体（1 0）の混合液（U 1 0）と同様の組成および方法で得た混合液（U 2 1）を使用した。

10

20

30

40

50

【0186】

混合液（U21）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理を行い、積層体を得た。この積層体を0.1重量%の酢酸カルシウム水溶液（85℃）に12秒間浸漬することによって、イオン化を行った。次に、この積層体を積層体（1）と同様に乾燥することによって、積層体（21）を得た。

【0187】

<積層体（22）>

積層体（22）の作製には、積層体（10）の混合液（U10）と同様の組成および方法で得た混合液（U22）を使用した。

【0188】

混合液（U22）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理を行い、積層体を得た。この積層体を0.2重量%の酢酸カルシウム水溶液（85℃）に6秒間浸漬することによって、イオン化を行った。次に、この積層体を積層体（1）と同様に乾燥することによって、積層体（22）を得た。

【0189】

<積層体（23）>

積層体（23）の作製には、積層体（10）で得られた混合液（U10）と同様の組成および方法で得た混合液（U23）を使用した。

【0190】

混合液（U23）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理を行い、積層体を得た。この積層体を0.2重量%の酢酸カルシウム水溶液（85℃）に12秒間浸漬することによって、イオン化を行った。次に、この積層体を積層体（1）と同様に乾燥することによって、積層体（23）を得た。

【0191】

<積層体（24）>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体（1）と同様に調製した。一方、ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、PVA117（商品名）、以下、「PVA」と略記する場合がある）を10重量%となるよう蒸留水に加え、85℃で3時間加熱することによってPVA水溶液を得た。

【0192】

[PVAの水酸基] / [PAAのカルボキシル基] の当量比が18.2 / 100となるようにPVA水溶液を加えた以外は積層体（6）と同様の仕込み比で、混合液（U24）を得た。

【0193】

具体的には、まず、積層体（6）の混合液（T6）と同様の組成および方法で得られた混合液（T24）を、蒸留水567重量部およびメタノール283重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液（濃度13重量%）354重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液（S24）6.3重量部を加え、続いて上記10重量% PVA水溶液51重量部を加えた。このようにして、固形分濃度5重量%の混合液（U24）を得た。

【0194】

混合液（U24）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体（24）を得た。

【0195】

<積層体（25）>

積層体（25）の作製には、積層体（10）の混合液（U10）と同様の組成および方法で得た混合液（U25）を使用した。混合液（U25）を用い、積層体（1）と同様にコート、熱処理を行い、積層体を得た。この積層体を2重量%の酢酸マグネシウム水溶液（85℃）に12秒間浸漬することによって、イオン化を行った。次に、この積層体を、積層体（1）と同様に乾燥することによって、積層体（25）を得た。

【0196】

<積層体(26)>

積層体(26)の作製には、積層体(10)の混合液(U10)と同様の組成および方法で得た混合液(U26)を使用した。混合液(U26)を用い、積層体(1)と同様にコート、熱処理を行い、積層体を得た。この積層体を2重量%の酢酸亜鉛水溶液(85℃)に12秒間浸漬することによって、イオン化を行った。次に、この積層体を、積層体(1)と同様に乾燥することによって、積層体(26)を得た。

【0197】

<積層体(27)>

積層体(27)の作製には、積層体(10)の混合液(U10)と同様の組成および方法で得た混合液(U27)を使用した。混合液(U27)を用いることおよびコートを片面のみにしたこと以外は積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(27)を得た。

10

【0198】

<積層体(28)>

積層体(28)の作製には、積層体(6)の混合液(U6)と同様の組成および方法で得た混合液(U28)を使用した。混合液(U28)を用いることおよび基材を延伸ポリアミドフィルム(上記「OPA」)にした以外は積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(28)を得た。

【0199】

<積層体(29)>

積層体(29)の作製には、積層体(10)の混合液(U10)と同様の組成および方法で得た混合液(U29)を使用した。

20

【0200】

混合液(U29)を用いること以外は積層体(28)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(29)を得た。

【0201】

<積層体(30)>

積層体(30)の作製には、積層体(6)の混合液(U6)と同様の組成および方法で得た混合液(U30)を使用した。混合液(U30)を用い、積層体(28)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(30)を得た。

30

【0202】

<積層体(31)>

積層体(31)の作製には、積層体(10)の混合液(U10)と同様の組成および方法で得た混合液(U31)を使用した。

【0203】

混合液(U31)を用いること以外は積層体(28)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(31)を得た。

【0204】

<積層体(32)>

積層体(32)の作製には、積層体(10)の混合液(U10)と同様の組成および方法で得た混合液(U32)を使用した。混合液(U32)を用いることおよびコートを片面のみにしたこと以外は積層体(28)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(32)を得た。

40

【0205】

<積層体(33)>

PAAの部分中和物の水溶液は、積層体(1)と同様に調製した。続いて、TMOS/GPTMOSのモル比が89.9/10.1、[TMOSおよびGPTMOSに由来する無機成分]/[GPTMOSの有機成分とPAAの部分中和物]の重量比が31.5/68.5となるように、混合液(U33)を調製した。具体的には、まず、TMOS46重

50

量部およびGPTMOS 8重量部を、メタノール50重量部に溶解した。続いて、TMO Sに対する水の割合が1.95モル当量となりpHが2以下となるよう蒸留水を3.2重量部と0.1Nの塩酸7.8重量部とを加え、10℃で5時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液(T33)を得た。続いて、混合液(T33)を、蒸留水61重量部で希釈した後、攪拌しながらPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)308重量部を速やかに添加し、固形分濃度13重量%の混合液(U33)を得た。

【0206】

一方、酢酸エチル67重量部に溶解させた2液型のアンカーコート剤(三井武田ケミカル株式会社製:タケラックA-626(商品名)1重量部およびタケネートA-50(商品名)2重量部)を、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(上記「PET」)上にコートし、乾燥させることによってアンカーコート層を有する基材(AC(0.1μm)/PET(12μm))を作製した。この基材のアンカーコート層上に、乾燥後の厚さが1.0μmとなるようにパーコータによって混合液(U33)をコートし、120℃で5分間乾燥した。同様の手順で、基材の他方の面にもコートを行った。得られた積層体について、40℃で3日間エージングを行った。次に、その積層体に対し、乾燥機を用い180℃で5分間熱処理を施した。次に、その積層体を2重量%の酢酸カルシウム水溶液(85℃)に12秒間浸漬することによってイオン化を行い、その後、50℃で5分間乾燥した。このようにして、ガスバリア層(1.0μm)/AC(0.1μm)/PET(12μm)/AC(0.1μm)/ガスバリア層(1.0μm)という構造を有する積層体(33)を得た。

【0207】

<積層体(34)>

積層体(34)の作製には、積層体(33)の混合液(U33)と同様の組成および方法で得た混合液(U34)を使用した。また、基材をOPAにした以外は、積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(34)を得た。

【0208】

<積層体(35)>

固形分濃度を5重量%にした以外は積層体(33)の混合液(U33)と同様の組成および方法で混合液(U35)を得た。具体的には、まず、積層体(33)の混合液(T33)と同様の組成および方法で調製した混合液(T35)を、蒸留水542重量部およびメタノール293重量部で希釈した。得られた混合液を攪拌しながら、これにPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)308重量部を速やかに添加し、固形分濃度5重量%の混合液(U35)を得た。

【0209】

混合液(U35)を用い、積層体(1)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(35)を得た。

【0210】

<積層体(36)>

積層体(35)の混合液(U35)と同様の組成および方法で混合液(U36)を得た。混合液(U36)を用いること以外は積層体(28)と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体(36)を得た。

【0211】

<積層体(37)>

PAAの部分中和物水溶液およびEDA塩酸塩水溶液は、積層体(1)と同様に調製した。一方、[EDAのアミノ基]/[PAAのカルボキシル基]の当量比が0.1/100となるようにした以外は積層体(3)と同様の仕込み比で、混合液(U37)を調製した。具体的には、まず、積層体(3)の混合液(T3)と同様の組成および方法で調製した混合液(T37)を、蒸留水567重量部およびメタノール283重量部で希釈した。得られた混合液を攪拌しながら、これにPAAの部分中和物水溶液(濃度13重量%)354重量部を速やかに添加し、さらにEDA塩酸塩水溶液(S37)0.6重量部を加え

、固形分濃度 5 重量 % の混合液 (U 3 7) を得た。

【0 2 1 2】

混合液 (U 3 7) を用い、積層体 (1) と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体 (3 7) を得た。

【0 2 1 3】

＜積層体 (3 8)＞

P A A の部分中和物水溶液および E D A 塩酸塩水溶液は、積層体 (1) と同様に調製した。一方、[E D A のアミノ基] / [P A A のカルボキシル基] の当量比が 2 9 . 0 / 1 0 0 となるようにした以外は積層体 (3) と同様の仕込み比で、混合液 (U 3 8) を調製した。具体的には、まず、積層体 (3) の混合液 (T 3) と同様の組成および方法で調製した混合液 (T 3 8) を、蒸留水 5 6 7 重量部およびメタノール 2 8 3 重量部で希釈した。得られた混合液を攪拌しながら、これに P A A の部分中和物水溶液 (濃度 1 3 重量 %) 3 5 4 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液 (S 3 8) 1 9 0 重量部を加え、固形分濃度 5 重量 % の混合液 (U 3 8) を得た。

【0 2 1 4】

混合液 (U 3 8) を用い、積層体 (1) と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体 (3 8) を得た。

【0 2 1 5】

＜積層体 (3 9)＞

積層体 (3 8) と同様の仕込みで反応時間のみを変えて、混合液 (U 3 9) を調製した。具体的には、まず、T M O S 5 0 重量部をメタノール 5 0 重量部に溶解した。続いて、T M O S に対する水の割合が 1 . 9 5 モル当量となるよう蒸留水を 3 . 3 重量部と 0 . 1 N の塩酸 8 . 2 重量部とを加え、1 0 °C で 1 時間、加水分解および縮合反応を行い、混合液 (T 3 9) を得た。得られた混合液 (T 3 9) を蒸留水 5 6 7 重量部およびメタノール 2 8 3 重量部で希釈した後に、攪拌しながら、これに P A A の部分中和物水溶液 (濃度 1 3 重量 %) 3 5 4 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液 (S 3 8) 1 9 0 重量部を加え、固形分濃度 5 重量 % の混合液 (U 3 9) を得た。

【0 2 1 6】

混合液 (U 3 9) を用い、積層体 (1) と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体 (3 9) を得た。

【0 2 1 7】

＜積層体 (4 0)＞

積層体 (4 0) の作製には、積層体 (1 0) の混合液 (U 1 0) と同様の組成および方法で得た混合液 (U 4 0) を使用した。

【0 2 1 8】

混合液 (U 4 0) を用い、積層体 (1) と同様にコート、熱処理を行って積層体 (4 0) を得た。この積層体 (4 0) に対して、イオン化および乾燥は行わなかった。

【0 2 1 9】

＜積層体 (4 1)＞

P A A の部分中和物水溶液および E D A 塩酸塩水溶液は、積層体 (1) と同様に調製した。そして、[E D A のアミノ基] / [P A A のカルボキシル基] の当量比が 2 0 . 0 / 1 0 0 となるようにした以外は積層体 (3) と同様の仕込み比で、混合液 (U 4 1) を調製した。具体的には、まず、積層体 (3) の混合液 (T 3) と同様の組成および方法で調製した混合液 (T 4 1) を、蒸留水 5 6 7 重量部およびメタノール 2 8 3 重量部で希釈した後、攪拌しながら P A A の部分中和物水溶液 (濃度 1 3 重量 %) 3 5 4 重量部を速やかに添加し、さらに E D A 塩酸塩水溶液 (S 4 1) 1 3 1 重量部を加え、固形分濃度 5 重量 % の混合液 (U 4 1) を得た。

【0 2 2 0】

混合液 (U 4 1) を用い、積層体 (1) と同様にコート、熱処理、イオン化、乾燥を行い、積層体 (4 1) を得た。

【0221】

〔積層体の評価結果〕

作製した積層体を、上述した方法によって評価した。また、積層体の基材として用いた、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）および延伸ポリアミドフィルム（OPA）について、積層体と同様の評価を行った。積層体の作製条件を表1に示す。

【0222】

【表1】

	基材	コート面	コート層厚さ(*1)	無機成分／有機成分(*2) [重量比]	化合物(A) ／化合物(B) [モル比](*)3	化合物(P)		多価金属イオン	
						種類	添加量(*4)	イオン種	中和度[%]
積層体(1)	PET(*6)	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA(*8)	0.2	Ca	91
積層体(2)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	1.0	Ca	92
積層体(3)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	0.2	Ca	91
積層体(4)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	19.4	Ca	91
積層体(5)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	4.9	Ca	90
積層体(6)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	1.0	Ca	92
積層体(7)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	99.5/0.5	EDA	1.0	Ca	90
積層体(8)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	80.0/20.0	EDA	1.0	Ca	91
積層体(9)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	89.9/10.1	EDA	1.0	Ca	92
積層体(10)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	91
積層体(11)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	99.9/0.1	EDA	1.0	Ca	92
積層体(12)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	70.0/30.0	EDA	1.0	Ca	90
積層体(13)	PET	両面	0.4 μm	20.0/80.0	98.0/2.0	EDA	1.0	Ca	91
積層体(14)	PET	両面	0.4 μm	80.0/20.0	98.0/2.0	EDA	1.0	Ca	92
積層体(15)	PET	両面	0.4 μm	69.9/30.1	98.0/2.0	EDA	0.9	Ca	90
積層体(16)	PET	両面	0.4 μm	10.0/90.0	98.0/2.0	EDA	1.0	Ca	90
積層体(17)	PET	両面	0.4 μm	90.0/10.0	98.0/2.0	EDA	1.0	Ca	90
積層体(18)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	PDA(*9)	1.1	Ca	92
積層体(19)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	キトサン	1.1	Ca	90
積層体(20)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	HMDA(*10)	1.1	Ca	92
積層体(21)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	52
積層体(22)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	63
積層体(23)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	81
積層体(24)(*5)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	1.1	Ca	90
積層体(25)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Mg	90
積層体(26)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Zn	91
積層体(27)	PET	片面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	92
積層体(28)	OPA(*7)	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	1.1	Ca	90
積層体(29)	OPA	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	92
積層体(30)	OPA	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	1.1	Ca	91
積層体(31)	OPA	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	92
積層体(32)	OPA	片面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	Ca	90
積層体(33)	PET	両面	1.0 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	—	Ca	61
積層体(34)	OPA	両面	1.0 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	—	Ca	60
積層体(35)	PET	両面	0.4 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	—	Ca	60
積層体(36)	OPA	両面	0.4 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	—	Ca	61
積層体(37)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	0.1	Ca	92
積層体(38)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	29.0	Ca	92
積層体(39)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	29.0	Ca	92
積層体(40)	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	EDA	1.1	—	0
積層体(41)	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	EDA	20.0	Ca	91

(*1) 片面のガスバリア層の厚さ

(*2) 無機成分は、化合物(L)に由来する無機成分である。有機成分は、化合物(L)に由来する有機成分と重合体(X)に由来する有機成分の重量との合計であり、GPTMOSの有機成分も含まれる。

(*3) 化合物(A):TMOS、化合物(B):GPTMOS

(*4) 重合体(X)に含まれるカルボキシル基100当量に対するEDAのアミノ基の当量を示す。

(*5) 化合物(G)として、PVAが添加されている。

(*6) PET:延伸ポリエチレンテレフタレート (*7) OPA:延伸ポリアミド (*8) EDA:エチレンジアミン (*9) PDA:プロピレンジアミン

(*10) HMDA:ヘキサメチレンジアミン

【0223】

積層体および基材の評価結果を表2に示す。

【0224】

【表 2】

	レトルト前 酸素透過度	10%延伸後 酸素透過度	接触角 [°]	引っ張り強度 [MPa]		引っ張り伸度 [%]		ヤング率 [MPa]		乾熱収縮率 [%]	
	[cc/m ² /day/atm]			MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
積層体(1)	0.05	—	17	210	170	120	180	5500	5200	0.3	0.4
積層体(2)	0.05	—	18	210	170	120	180	5400	5100	0.4	0.4
積層体(3)	0.05	—	22	210	170	120	180	5500	5200	0.3	0.4
積層体(4)	0.42	—	21	210	180	130	180	5600	5300	0.3	0.4
積層体(5)	0.19	—	22	220	170	120	180	5600	5200	0.4	0.4
積層体(6)	0.05	—	20	210	170	120	180	5400	5100	0.4	0.4
積層体(7)	0.05	—	21	210	180	120	190	5500	5300	0.3	0.3
積層体(8)	0.05	—	51	220	170	130	180	5500	5200	0.4	0.4
積層体(9)	0.05	—	45	210	160	110	170	5600	5100	0.4	0.3
積層体(10)	0.05	0.31	22	200	170	120	180	5500	5300	0.3	0.4
積層体(11)	0.05	—	21	210	170	120	180	5500	5200	0.4	0.4
積層体(12)	0.83	—	55	210	160	120	180	5400	5100	0.4	0.4
積層体(13)	0.42	—	22	220	170	120	190	5500	5200	0.4	0.4
積層体(14)	0.41	—	22	210	170	130	190	5400	5300	0.4	0.4
積層体(15)	0.29	—	21	200	170	120	180	5600	5200	0.5	0.4
積層体(16)	0.64	—	22	210	170	120	180	5400	5100	0.3	0.4
積層体(17)	0.62	—	22	210	180	120	190	5500	5100	0.4	0.3
積層体(18)	0.05	0.28	23	210	160	110	170	5600	5100	0.3	0.4
積層体(19)	0.05	—	21	220	170	110	190	5500	5300	0.4	0.4
積層体(20)	0.56	—	21	210	160	120	180	5500	5200	0.4	0.4
積層体(21)	0.59	—	20	210	170	120	180	5400	5100	0.4	0.4
積層体(22)	0.38	—	22	220	170	110	190	5600	5100	0.3	0.4
積層体(23)	0.05	—	22	220	170	110	190	5500	5200	0.3	0.4
積層体(24)	0.05	0.05	21	210	160	120	180	5400	5100	0.4	0.5
積層体(25)	0.05	—	21	210	170	120	180	5600	5200	0.3	0.3
積層体(26)	0.05	—	22	210	170	120	180	5500	5200	0.4	0.4
積層体(27)	0.09	0.45	25	230	190	140	200	5200	5000	0.2	0.2
積層体(28)	0.13	0.47	21	230	220	120	130	2800	2400	0.4	0.6
積層体(29)	0.14	0.44	25	230	220	110	120	2900	2500	0.4	0.6
積層体(30)	0.11	—	22	240	230	120	130	2800	2600	0.5	0.6
積層体(31)	0.13	—	25	230	210	120	120	2800	2500	0.4	0.6
積層体(32)	0.18	—	25	260	240	140	150	2600	2300	0.3	0.3
積層体(33)	0.41	0.85	45	180	150	100	170	6200	5600	1.0	1.5
積層体(34)	0.62	1.03	45	200	210	100	80	3300	3000	1.5	2.1
積層体(35)	5.03	—	45	210	170	120	180	5500	5200	0.4	0.4
積層体(36)	6.14	—	45	260	240	140	150	2600	2300	0.7	0.8
積層体(37)	0.58	—	22	210	180	120	190	5600	5100	0.4	0.5
積層体(38)	1.56	—	21	220	170	120	180	5600	5200	0.3	0.4
積層体(39)	1.57	—	15	210	180	120	190	5600	5100	0.4	0.5
積層体(40)	40<	—	45	220	180	110	180	5500	5200	0.4	0.4
積層体(41)	0.45	—	22	210	190	120	180	5500	5300	0.4	0.4
PET	—	—	—	250	230	110	130	4800	4700	0.2	0.2
OPA	—	—	—	220	260	90	100	2400	2200	0.3	0.3

【0225】

積層体(34)のガスバリア層の合計の厚さは2.0μmである。このようにガスバリア層の合計の厚さが厚い(たとえば1.0μmより大きい)と、積層体の物理的特性が、基材(PET)の物理的特性とは大きく異なり、加工性が低下してしまう。そのため、ガスバリア層を厚くすると、生産性が低下してしまうという問題が生じる。一方、積層体(1)～(27)および(41)のように、ガスバリア層の合計の厚さが薄い積層体は、基材(PET)に近い物理的特性を示し、加工性が良好である。また、後述するように、曲げに対するガスバリア層の耐久性を高めるには、ガスバリア層を薄くすることが必要である。

【0226】

〔ラミネート体の作製〕

積層体(1)を用いて、ラミネート体を作製した。まず、延伸ポリアミドフィルム(O

P A)、及び無延伸ポリプロピレンフィルム(C P P)のそれぞれの上に、2液型の接着剤(三井武田ケミカル株式会社製、A-385(商品名)およびA-50(商品名))をコートして乾燥させた。そして、これらと積層体(1)とをラミネートした。このようにして、積層体(1)/接着剤/O P A/接着剤/C P Pという構造を有するラミネート体(1)を得た。また、他の積層体についても、ラミネート体(1)と同様にラミネート体を作製して評価した。ラミネート体の作製に用いた積層体と、ラミネート体の評価結果について、表3に示す。

【0227】

【表3】

ラミネート体の番号	ラミネート体の構成	レトルト処理後の酸素透過度 [cc/m ² /day/atm]
ラミネート体(1)	積層体(1)/OPA/CPP	0.58
ラミネート体(2)	積層体(2)/OPA/CPP	0.33
ラミネート体(3)	積層体(3)/OPA/CPP	0.58
ラミネート体(4)	積層体(4)/OPA/CPP	0.61
ラミネート体(5)	積層体(5)/OPA/CPP	0.43
ラミネート体(6)	積層体(6)/OPA/CPP	0.33
ラミネート体(7)	積層体(7)/OPA/CPP	0.21
ラミネート体(8)	積層体(8)/OPA/CPP	0.23
ラミネート体(9)	積層体(9)/OPA/CPP	0.13
ラミネート体(10)	積層体(10)/OPA/CPP	0.09
ラミネート体(11)	積層体(11)/OPA/CPP	0.35
ラミネート体(12)	積層体(12)/OPA/CPP	0.98
ラミネート体(13)	積層体(13)/OPA/CPP	0.63
ラミネート体(14)	積層体(14)/OPA/CPP	0.58
ラミネート体(15)	積層体(15)/OPA/CPP	0.42
ラミネート体(16)	積層体(16)/OPA/CPP	0.97
ラミネート体(17)	積層体(17)/OPA/CPP	0.82
ラミネート体(18)	積層体(18)/OPA/CPP	0.11
ラミネート体(19)	積層体(19)/OPA/CPP	0.13
ラミネート体(20)	積層体(20)/OPA/CPP	0.88
ラミネート体(21)	積層体(21)/OPA/CPP	0.39
ラミネート体(22)	積層体(22)/OPA/CPP	0.22
ラミネート体(23)	積層体(23)/OPA/CPP	0.11
ラミネート体(24)	積層体(24)/OPA/CPP	0.14
ラミネート体(25)	積層体(25)/OPA/CPP	0.11
ラミネート体(26)	積層体(26)/OPA/CPP	0.13
ラミネート体(27)	積層体(27)/OPA/CPP	0.45
ラミネート体(33)	積層体(33)/OPA/CPP	0.18
ラミネート体(35)	積層体(35)/OPA/CPP	3.07
ラミネート体(37)	積層体(37)/OPA/CPP	2.63
ラミネート体(38)	積層体(38)/OPA/CPP	2.06
ラミネート体(39)	積層体(39)/OPA/CPP	2.13
ラミネート体(40)	積層体(40)/OPA/CPP	40<
ラミネート体(41)	積層体(41)/OPA/CPP	0.63

【0228】

〔輸液バッグの作製および評価〕

上述した積層体を10cm×12cmの大きさに2枚切り取って重ね合わせ、周囲をヒートシールして製袋した後、ヒートシールによってスパウト(口栓部材)を取り付けて輸液バッグを作製した。そして、作製した輸液バッグを評価した。輸液バッグの評価は、以下の方法(1)および(2)によって実施した。

【0229】

(1) レトルト処理後の酸素透過度

実施例および比較例で得られたスパウト付きの平パウチ型の輸液バッグに蒸留水100mLを充填し、それらをレトルト処理装置(日阪製作所製、フレーバーエース R C S-60)に入れ、120℃、30分、0.15MPaの条件でレトルト処理を施した。レトルト処理後、加熱を停止し、レトルト処理装置の内部温度が60℃になった時点で、レトルト処理装置から輸液バッグを取り出した。そして、20℃、65%RHの室内で1時間放置した。その後、輸液バッグのスパウト部から水を抜き出した。このようにして得られ

たレトルト処理後の輸液バッグについて、以下の方法によって酸素透過度を測定した。

【0230】

まず、キャリアガス用の金属パイプ2本が接続された金属治具をスパウト口部にセットし、金属治具とスパウトとの隙間からガスが漏れないように、エポキシ接着剤によって、金属治具をスパウト口部に固定した。次に、金属パイプの反対の末端を酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製「MOC ON OX-TRAN 2/20」）に接続した。つまり、キャリアガスが、金属パイプの一方から輸液バッグ内に流入し、輸液バッグ内を流れ、もう一方の金属パイプから酸素透過量測定装置の酸素ガスセンサーに流れ込むようにした。

【0231】

続いて、金属パイプが取り付けられた輸液バッグの周囲を袋で覆い、その袋を2本の金属パイプに紐で固定した。袋は、ポリエステル／接着層／EVOH層／接着層／PO層からなるラミネートフィルムをヒートシールすることによって作製した。袋と金属パイプとの隙間をエポキシ樹脂で埋めることによって、気密性を高めた。次に、袋の1ヶ所に穴を開け、ガスを供給するためのパイプをその穴に入れた。そして、袋とパイプとの間から外気が流入しないように、粘着テープによって袋とパイプとを固定した。

【0232】

続いて、2体積%の水素ガスを含む窒素ガスを、キャリアガスとして、上記の袋および輸液バッグ内にパイプおよび金属パイプを通じて流した。袋の中に流したガスは、その一部が輸液バッグを透過して輸液バッグの中に流入し、他の一部は袋を透過して外部へ流出し、他の一部は2ヶ所の接続部分から外部へ流出した。キャリアガス中に含まれる酸素ガスはキャリアガスによってセンサー部に運ばれ、その酸素濃度が測定された。そして、酸素濃度が一定値になるまでキャリアガスを上記の袋内および輸液バッグ内に流しつづけた。酸素濃度が一定になった時点の酸素濃度を、酸素透過度のゼロ点として設定した。

【0233】

その後、上記袋内に流していたキャリアガスを調湿した酸素ガスに切り替えた。つまり、輸液バッグの内側には窒素ガスが流れ、外側には酸素ガスが流れている状態にした。輸液バッグの外側から内側へ透過した酸素ガスは、輸液バッグ内を流れているキャリアガスによって酸素ガスセンサーに運ばれ、酸素濃度が測定された。測定された酸素濃度から、輸液バッグのレトルト処理後の酸素透過度（単位： $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ）を算出した。測定条件は、温度20℃、湿度85%RH、酸素圧1気圧、キャリアガス圧1気圧とした。キャリアガスには、2体積%の水素ガスを含む窒素ガスを使用した。

【0234】

続いて、スパウト自体の酸素透過度を以下の方法で測定した。まず、輸液バッグからパウチの外部に出ているスパウト部分を切り出した。続いて、アルミ箔を用いてスパウト口部をシールした。その後、キャリアガス用の金属パイプ2本が接続された金属治具を、スパウトのシールされていない側からセットし、エポキシ接着剤を使用して、金属治具とスパウトとの隙間からガスが漏れないように金属治具をスパウトに固定した。次に、金属パイプの反対の末端を酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製「MOC ON OX-TRAN 2/20」）に接続した。つまり、キャリアガスは、金属パイプの一方からスパウト内に流入し、スパウト内を流れた後、もう一方の金属パイプから酸素ガスセンサーに流れ込む。

【0235】

続いて、金属パイプが取り付けられたスパウトの周囲を袋で覆った。その袋は、ポリエステル／接着層／EVOH層／接着層／PO層という積層構造を有するラミネートフィルムをヒートシールすることによって作製した。次に、その袋を2本の金属パイプに紐で固定した。上記の袋と金属パイプとの隙間をエポキシ樹脂で埋めることによって、気密性を高めた。上記の袋の1ヶ所に穴を開け、ガスを供給するためのパイプをその穴に入れ、袋とパイプの間から外気が流入しないように粘着テープを使用して袋とパイプとを固定した。

。

10

20

30

40

50

【0236】

続いて、2体積%の水素ガスを含む窒素ガスを、キャリアガスとして、上記の袋およびスパウト内にパイプおよび金属パイプを通じて流した。袋の中に流したガスのうち、一部はスパウトを透過してスパウトの内部に流入し、他の一部は袋を透過して外部へ流出し、一部は2ヶ所の接続部分から外部へ流出した。キャリアガス中に含まれる酸素ガスは、キャリアガスによってセンサー部に運ばれ、その酸素濃度が測定された。そして、酸素濃度が一定値になるまで、上記の袋内およびスパウト内にキャリアガスを流しつづけた。そして、酸素濃度が一定となった時点の酸素濃度を、酸素透過度のゼロ点として設定した。

【0237】

その後、上記の袋内に流していたキャリアガスを、調湿した酸素ガスに切り替えた。つまり、スパウトの内側には窒素ガスが流れ、スパウトの外側には酸素ガスが流れている状態とした。スパウトの外側から内側へ透過した酸素ガスは、スパウトの内部を流れているキャリアガスによって酸素ガスセンサーに運ばれ、酸素濃度が測定された。この時に測定された酸素濃度から、レトルト処理後のスパウトの酸素透過度（単位： $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ）を算出した。測定、温度 20°C 、湿度 $85\% \text{RH}$ 、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件で行った。キャリアガスとしては、2体積%の水素ガスを含む窒素ガスを使用した。パウチの外部に出ているスパウト部分の表面積は 9 cm^2 であり、酸素透過度は $28 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であった。

【0238】

続いて、ガスバリア性積層体の酸素透過度を算出した。実施例および比較例で作製した輸液バッグのガスバリア性積層体は、 $10 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ の大きさであり、その外周の幅 0.5 cm をヒートシールした。つまり、ガスバリア性積層体の表面積は $9 \text{ cm} \times 11 \text{ cm} = 99 \text{ cm}^2$ であった。

【0239】

上記の方法で測定された輸液バッグおよびスパウトのそれぞれの酸素透過度から、下式を用いて、レトルト処理後のガスバリア性積層体の酸素透過度を算出した。

〔スパウト付きパウチの酸素透過度〕＝（〔ガスバリア性積層体の酸素透過度〕×〔ガスバリア性積層体の表面積〕＋〔スパウトの酸素透過度〕×〔スパウトの表面積〕）／（〔ガスバリア性積層体の表面積〕＋〔スパウトの表面積〕）

【0240】

具体的には、輸液バッグの酸素透過度が $3.00 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ だとすると、ガスバリア性積層体の酸素透過度は、以下のように算出できる。

$3.00 = (〔ガスバリア性積層体の酸素透過度〕 \times 99 + 28 \times 9) / (99 + 9)$

〔ガスバリア性積層体の酸素透過度〕＝ $(3 \times 108 - 28 \times 9) / 99 = 0.73 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$

【0241】

（2）レトルト処理後で且つ屈曲（落下）試験後の酸素透過度

実施例および比較例で得られた平パウチ型の輸液バッグに蒸留水を充填し、それらをレトルト処理装置（日阪製作所製、フレイバーエース R C S - 60）に入れ、 120°C 、30分、 0.15 MPa の条件でレトルト処理を施した。レトルト処理後、加熱を停止し、レトルト処理装置の内部温度が 60°C になった時点で、レトルト処理装置から取り出した。そして、 20°C 、 $65\% \text{RH}$ の室内で輸液バッグを1時間放置した。その後、輸液バッグを、その側面（ヒートシール側）から、 1.5 m の高さより10回落下させる屈曲試験を行った。

【0242】

続いて、屈曲後の輸液バッグの片面に穴を開け、その穴から水を抜き出した。このようにして、レトルト処理後で且つ屈曲試験後の輸液バッグを得た。その輸液バッグの酸素透過度を、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製「MOC ON OX - TRAN 2 / 20」）を用いて、レトルト処理後の酸素透過度と同様の方法および条件によって測定

した。

【0243】

<実施例1>

延伸ポリアミドフィルム（ユニチカ株式会社製、エンブレム ON-BC（商品名）、厚さ15 μm 、上記OPA）、及び無延伸ポリプロピレンフィルムのそれぞれの上に、2液型の接着剤（三井武田ケミカル株式会社製、A-385（商品名）およびA-50（商品名））をコートして乾燥させた。無延伸ポリプロピレンフィルムには、東セロ株式会社製のRXC-21（厚さ50 μm ）を用いた。以下、その無延伸ポリプロピレンフィルムを「CPP₂₁」と略記することがある。

【0244】

そして、OPAおよびCPP₂₁と積層体（3）とをラミネートした。このようにして、積層体（3）／接着剤／OPA／接着剤／CPP₂₁という構造を有するラミネート体（A1）を得た。

【0245】

次に、2枚のラミネート体（A1）を所定の形状に裁断した。次に、裁断した2枚のラミネート体（A1）を、CPP₂₁が内側になるように重ね合わせて周縁をヒートシールした。また、ポリプロピレン製の口栓部（スパウト）をヒートシールによってラミネート体（A1）に取り付けた。このようにして、実施例1の輸液バッグを得た。作製した輸液バッグ10を、図1に示す。輸液バッグ10の周縁にはヒートシール部11が存在する。また、輸液バッグ10は、口栓部（スパウト）12を備える。

【0246】

<実施例2～16>

積層体（3）の代わりに他の積層体を用いたことを除いて実施例1と同様に、積層体／接着剤／OPA／接着剤／CPP₂₁という構造を有するラミネート体を作製した。作製したラミネート体をラミネート体（A1）の代わりに用いることを除いて実施例1と同様に、実施例2～16の輸液バッグを作製した。輸液バッグの作製に用いた積層体の番号を、表4に示す。

【0247】

<実施例17>

無延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ株式会社、RXC-21（商品名）、厚さ50 μm 、上記CPP₂₁）の上に、2液型の接着剤（三井武田ケミカル株式会社製、A-385（商品名）およびA-50（商品名））をコートして乾燥させた。次に、そのCPP₂₁と積層体（29）とをラミネートした。このようにして、積層体（29）／接着剤／CPP₂₁という構造を有するラミネート体（A17）を得た。ラミネート体（A1）の代わりにラミネート体（A17）を用いることを除いて実施例1と同様の方法で、実施例17の輸液バッグを作製した。

【0248】

<実施例18>

延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、ルミラーP60、厚さ12 μm 、上記PET）および無延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ株式会社、RXC-21、厚さ50 μm 、上記CPP₂₁）のそれぞれの上に、2液型の接着剤（三井武田ケミカル株式会社製、A-385（商品名）およびA-50（商品名））をコートして乾燥させた。そして、それらPETおよびCPP₂₁と積層体（29）とをラミネートした。このようにして、PET／接着剤／積層体（29）／接着剤／CPP₂₁という構造を有するラミネート体（A18）を得た。ラミネート体（A1）の代わりにラミネート体（A18）を用いることを除いて実施例1と同様の方法で、実施例18の輸液バッグを作製した。

【0249】

<比較例1、3、5～7>

積層体（3）の代わりに他の積層体を用いたことを除いて実施例1と同様に、積層体／接着剤／OPA／接着剤／CPP₂₁という構造を有するラミネート体を作製した。作製し

10

20

30

40

50

たラミネート体をラミネート体（A 1）の代わりに用いることを除いて実施例 1 と同様に、比較例 1、3、5～7 の輸液バッグを作製した。輸液バッグの作製に用いた積層体の番号を、表 4 に示す。

【0250】

< 比較例 2 および 4 >

積層体（29）の代わりに他の積層体を用いたことを除いて実施例 17 と同様に、積層体／接着剤／CPP₂₁ という構造を有するラミネート体を得た。作製したラミネート体をラミネート体（A 1）の代わりに用いることを除いて実施例 1 と同様に、比較例 2 および 4 の輸液バッグを作製した。輸液バッグの作製に用いた積層体の番号を、表 4 に示す。

【0251】

実施例および比較例の輸液バッグの作製に用いたラミネート体の構成、およびそれに用いた積層体の作製条件について、表 4 に示す。

【0252】

【表 4】

	ラミネート体の構成	基材	コート面	コート層厚さ(*1)	無機成分／有機成分(*2) [重量比]	化合物(A) ／化合物(B) [モル比](*)3	EDAの添加量(*4)	Caイオンによる中和度 [%]
実施例1	積層体(3)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	0.2	91
実施例2	積層体(41)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	20.0	91
実施例3	積層体(5)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	4.9	90
実施例4	積層体(6)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	1.0	92
実施例5	積層体(7)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	99.5/0.5	1.0	90
実施例6	積層体(8)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	80.0/20.0	1.0	91
実施例7	積層体(9)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	89.9/10.1	1.0	92
実施例8	積層体(10)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	1.1	91
実施例9	積層体(11)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	99.9/0.1	1.0	92
実施例10	積層体(12)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	70.0/30.0	1.0	90
実施例11	積層体(13)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	20.0/80.0	98.0/2.0	1.0	91
実施例12	積層体(14)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	80.0/20.0	98.0/2.0	1.0	92
実施例13	積層体(16)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	10.0/90.0	98.0/2.0	1.0	90
実施例14	積層体(17)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	90.0/10.0	98.0/2.0	1.0	90
実施例15	積層体(21)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	1.1	52
実施例16	積層体(22)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	1.1	63
実施例17	積層体(29)/CPP ₂₁	OPA	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	1.1	92
実施例18	PET/積層体(29)/CPP ₂₁	OPA	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	1.1	92
比較例1	積層体(33)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	1.0 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	61
比較例2	積層体(34)/CPP ₂₁	OPA	両面	1.0 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	60
比較例3	積層体(35)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	60
比較例4	積層体(36)/CPP ₂₁	OPA	両面	0.4 μm	31.5/68.5	89.9/10.1	—	61
比較例5	積層体(37)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	0.1	92
比較例6	積層体(38)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	30.0/70.0	100/0	29.0	92
比較例7	積層体(40)/OPA/CPP ₂₁	PET	両面	0.4 μm	32.4/67.6	98.0/2.0	1.1	0

(*1) 片面のガスバリア層の厚さ

(*2) 無機成分は、化合物(L)に由来する無機成分である。有機成分は、化合物(L)に由来する有機成分と重合体(X)に由来する有機成分の重量との合計であり、GPTMOSの有機成分も含まれる。

(*3) 化合物(A):TMOS、化合物(B):GPTMOS

(*4) 重合体(X)に含まれるカルボキシル基100当量に対するEDAのアミノ基の当量を示す。

【0253】

実施例および比較例の輸液バッグの評価結果を表 5 に示す。

【0254】

【表 5】

	酸素透過度 [cm ³ /(m ² ・day・atm)]	
	レトルト処理後で 屈曲試験前	レトルト処理＋ 屈曲試験後
実施例1	0.68	0.72
実施例2	0.73	0.78
実施例3	0.54	0.68
実施例4	0.45	0.59
実施例5	0.32	0.47
実施例6	0.35	0.49
実施例7	0.24	0.38
実施例8	0.21	0.35
実施例9	0.47	0.59
実施例10	0.97	0.99
実施例11	0.75	0.90
実施例12	0.66	0.78
実施例13	0.98	0.99
実施例14	0.90	0.94
実施例15	0.48	0.61
実施例16	0.34	0.46
実施例17	0.31	0.45
実施例18	0.33	0.46
比較例1	0.32	1.23
比較例2	0.53	1.53
比較例3	4.52	4.65
比較例4	5.24	5.37
比較例5	2.54	2.67
比較例6	2.32	2.69
比較例7	40<	40<

10

20

【0255】

表5に示されるように、実施例の輸液バッグは、レトルト処理後および屈曲試験後のいずれにおいても良好な酸素バリア性を示した。実施例は、[化合物(P)に含まれるアミノ基の当量] / [重合体(X)の官能基に含まれる-COO-基の当量]の比が0.2 / 100 ~ 20.0 / 100の範囲にあることが好ましく、1.0 / 100 ~ 4.9 / 100の範囲にあることがさらに好ましいことを示した。

30

【0256】

実施例は、[式(I)で表される化合物に由来するM¹原子のモル数] / [式(II)で表される化合物に由来するM²原子のモル数]の比が、99.5 / 0.5 ~ 80.0 / 20.0の範囲にあることが好ましく、98.0 / 2.0 ~ 89.9 / 10.1の範囲にあることがより好ましいことを示した。

【0257】

実施例は、[化合物(L)に由来する無機成分の重量] / [化合物(L)に由来する有機成分の重量と重合体(X)に由来する有機成分の重量との合計]の比が20.0 / 80.0 ~ 80.0 / 20.0の範囲にあることが好ましく、30.0 / 70.0 ~ 69.9 / 30.1の範囲にあることがより好ましいことを示した。

40

【0258】

また、実施例は、ガスバリア層以外の層(たとえば基材)は、性能に大きな影響を与えないことを示した。

【0259】

比較例1および2の輸液バッグは、レトルト処理後の酸素バリア性が比較的良好であった。しかし、これは、比較例1および2のガスバリア層の合計が2 μmと厚いためである。ガスバリア層が厚い比較例1および2では、屈曲に対するガスバリア層の耐久性が低く

50

、屈曲試験によって酸素バリア性が大きく低下した。

【0260】

ガスバリア層の厚さが実施例と同じである比較例3～7では、レトルト処理後および屈曲試験後のいずれの段階でも、酸素バリア性が低かった。

【0261】

以上のように、ガスバリア性積層体単独の評価と同様に、所定のガスバリア層を用いた本発明の輸液バッグは、優れた特性を示した。

【産業上の利用可能性】

【0262】

本発明は、輸液バッグに利用でき、たとえば、アミノ酸輸液剤、電解質輸液剤、糖質輸液剤、輸液用脂肪乳剤などの液状の医薬品が充填される輸液バッグに利用できる。本発明の輸液バッグは、高温での加熱殺菌処理が可能であり、酸素バリア性が極めて良好である。本発明の輸液バッグによれば、加熱殺菌処理前、加熱殺菌処理中、加熱殺菌処理後、輸送後、保存後においても、充填されている液状医薬品が酸素によって変質することを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0263】

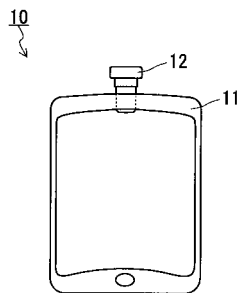
【図1】本発明の輸液バッグの一例を示す正面図である。

【符号の説明】

【0264】

- 10 輸液バッグ
- 11 ヒートシール部
- 12 口栓部

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 航

岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

Fターム(参考) 4C047 AA11 BB03 BB05 BB11 BB12 BB13 BB14 BB15 BB16 BB17

BB18 BB19 BB20 BB25 BB26 BB27 BB29 BB30 BB31 BB32

BB35 CC05 GG04

4F100 AA01D AK07C AK25B AT00A BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A BA10B

EH66D GB16 GB66 JD02B JD03