

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/042133 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B65D 30/02* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *B65D 81/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074297
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 10 日(10.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-199488 2012 年 9 月 11 日(11.09.2012) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 0 番地
Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 前原 淳(MAEHARA, Atsushi). 岡部 貴
史(OKABE, Takashi). 南條 一成(NANJO, Kazun-
ari). 穴田 有弘(ANADA, Arihiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MOR-
IMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪
府大阪市西区西本町 1 丁目 4 番 1 号オリックス
本町ビル 4 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS BARRIER LAMINATE

(54) 発明の名称: ガスバリア性積層体

(57) Abstract: A gas barrier laminate in which a gas barrier layer (II) is laminated on a plastic substrate (I), the gas barrier laminate characterized in that the plastic substrate (I) contains 0.1-70% by mass of a metal compound, and the gas barrier layer (II) contains a polycarboxylic acid.

(57) 要約: プラスチック基材 (I) にガスバリア層 (II) が積層されてなるガスバリア性積層体であって、プラスチック基材 (I) が金属化合物を 0.1 ~ 70 質量%含有し、ガスバリア層 (II) がポリカルボン酸を含有することを特徴とするガスバリア性積層体。



WO 2014/042133 A1

明 細 書

発明の名称： ガスバリア性積層体

技術分野

[0001] 本発明は、高湿度下においても優れたガスバリア性を有するガスバリア性積層体に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミドフィルム等のプラスチックフィルムは、強度、透明性、成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかし、これらのプラスチックフィルムは、酸素等のガス透過性が大きいので、一般食品、レトルト処理食品、化粧品、医療用品、農薬等の包装に使用した場合、長期間保存する内にフィルムを透過した酸素等のガスにより、内容物の変質が生じることがある。したがって、これらの包装用途に使用するプラスチックフィルムは、ガスバリア性を有することが必要とされ、また水分を含む食品等の包装においては、高湿度下でのガスバリア性も必要とされている。

[0003] プラスチックフィルムにガスバリア性を付与する方法として、フィルムにガスバリア層を積層する方法があり、ガスバリア層として、ポリカルボン酸系ポリマーとポリアルコール系ポリマーと金属化合物とから構成されるものを使用することが知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、高湿度下においてもガスバリア性を有するガスバリア性積層体の製造方法として、プラスチック基材、ガスバリア層（D）、2価以上の金属化合物（E）を含有するポリマー層（F）が積層されてなるガスバリア性積層体（1）を、水の存在下に加熱処理して、ガスバリア性積層体（3）を製造する方法が記載されている。

そして、ガスバリア層（D）は、ポリビニルアルコール（A）とエチレン-マレイン酸共重合体（B）とを含有するガスバリア層形成用塗料（C）から形成されることが記載されている。

また2価以上の金属化合物(E)を含有するポリマー層(F)は、ガスバリア層(D)の少なくとも一方の面に積層されることが記載され、またプラスチック基材とガスバリア層(D)との間に位置するアンダーコート層(F1)として積層されることが記載されている。

[0005] しかしながら、特許文献1の方法は、ガスバリア層を形成した後、金属化合物を含む水中で、オートクレーブを用いた加圧処理がなされており、連続的に実施するのが困難であり、生産性に劣るものであった。

また、特許文献1においては、アンダーコート層は、溶剤系塗料を塗布、乾燥して形成され、その後にガスバリア層は、水系塗料を塗布、乾燥して形成されている。したがって、特許文献1の方法は、溶剤系塗料を使用するために防爆設備が必要になったり、複数回の塗布が必要になるなど、経済性や生産性の点で問題があった。

[0006] 本発明者らは、特許文献1の方法について、溶剤系のアンダーコート層形成用塗料と、水系のガスバリア層形成用塗料とを、カーテンコーターなどを用いて同時に塗布することを検討したが、乾燥時に塗膜がムラになってしまい、得られた積層体は、ガスバリア性が発現しなかった。

また、アンダーコート層形成用の塗料を水系のものに代えて、カーテンコーターなどを用いて同時に塗布することや、アンダーコート層形成用の水系塗料を塗布、乾燥した後に、ガスバリア層形成用水系塗料を塗布することを検討したが、得られた積層体は、いずれもガスバリア性が発現しなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-322626号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、上記問題を解決し、生産性および経済性に優れ、高湿度下でも優れたガスバリア性を有するガスバリア性積層体を提供することにあ

る。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、金属化合物を特定量含有するプラスチック基材（I）を用い、これにポリカルボン酸を含有するガスバリア層（II）を積層してなる積層体が、高湿度下でも優れたガスバリア性を有すことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

（１）プラスチック基材（I）にガスバリア層（II）が積層されてなるガスバリア性積層体であって、プラスチック基材（I）が金属化合物を０．１～７０質量％含有し、ガスバリア層（II）がポリカルボン酸を含有することを特徴とするガスバリア性積層体。

（２）プラスチック基材（I）が、複層フィルムであり、その少なくとも１層が金属化合物を０．１～７０質量％含有することを特徴とする（１）記載のガスバリア性積層体。

（３）プラスチック基材（I）を構成する熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂またはポリエステル樹脂であることを特徴とする（１）または（２）記載のガスバリア性積層体。

（４）ガスバリア層（II）がポリアルコールを含有することを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のガスバリア性積層体。

（５）金属化合物を構成する金属が、マグネシウム、カルシウム、亜鉛から選ばれる１種であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のガスバリア性積層体。

（６）９５℃、３０分の熱水処理後において、２０℃、相対湿度６５％の雰囲気下の酸素透過度が３００ｍｌ／（ｍ^２・ｄａｙ・ＭＰａ）以下であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載のガスバリア性積層体。

（７）同時または逐次二軸延伸されたことを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載のガスバリア性積層体。

（８）上記（１）～（７）のいずれかに記載のガスバリア性積層体を含有す

ることを特徴とする包装用袋。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、生産性および経済性に優れ、高湿度下でも優れたガスバリア性を有するガスバリア性積層体を提供することができる。

すなわち、本発明における、金属化合物を含有するプラスチック基材は、プラスチック基材の原料に金属化合物を添加するだけで製造することができる、従来行われていた、金属化合物を含む層を基材に積層する工程を省略することができる。したがって、従来よりも少ない工程数でガスバリア性積層体を得られ、そのため、生産性やコストの観点から、工業的なメリットは極めて大きい。また、得られたガスバリア性積層体は、高湿度下でも優れたガスバリア性を有する。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のガスバリア積層体は、プラスチック基材（I）にガスバリア層（II）が積層されたものであり、プラスチック基材（I）は、金属化合物を含有することが必要である。

[0012] 金属化合物を構成する金属としては、特に限定されず、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の1価の金属や、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、亜鉛、銅、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム等の2価以上の金属が挙げられる。中でも、カルボン酸と反応しやすいという観点から、イオン化傾向の高い金属が好ましく、ガスバリア性の観点から、1価や2価の金属であることが好ましい。具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛であることが好ましく、マグネシウム、カルシウム、亜鉛であることがより好ましい。金属の種類は1種に限定されず、2種以上でもよい。

[0013] 本発明において金属化合物は、上記金属を含有する化合物であり、化合物としては、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物や、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、硫酸塩等の無機塩や、酢酸塩、ギ酸塩、ステアリン酸塩、クエン酸塩

、リンゴ酸塩、マレイン酸塩などのカルボン酸塩や、スルホン酸塩等の有機酸塩が挙げられ、酸化物、炭酸塩であることが好ましい。また、金属化合物として金属単体を用いてもよい。

[0014] 上記の金属化合物のうち、好ましい例として、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛などを挙げることができ、ガスバリア性の観点からは、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウムなどのマグネシウム塩や炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化亜鉛、酢酸亜鉛などの2価金属化合物が好ましく、プラスチック基材(I)の透明性の観点からは、炭酸リチウムや炭酸水素ナトリウムなどの1価の化合物や、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどのマグネシウム塩が好ましい。これらは1種類で用いてもよく、2種類以上を添加してもよい。

[0015] 金属化合物は粉末状であることが好ましく、その平均粒径は、特に限定されないが、 $0.001 \sim 10.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。プラスチック基材(I)のヘイズを小さくすることができるので、金属化合物は、平均粒径が小さい方が好ましい。しかし、平均粒径が $0.001 \mu\text{m}$ 未満の金属化合物は、表面積が大きいため凝集しやすく、粗大凝集物がフィルム中に散在し、基材の機械物性を低下させることがある。一方、平均粒径が $10.0 \mu\text{m}$ を超える金属化合物を含有するプラスチック基材(I)は、製膜する時に破断する頻度が高くなり、生産性が低下する傾向がある。

[0016] 金属化合物は、無機処理や有機処理などの表面処理を施すことで、分散性や耐候性、熱可塑性樹脂との濡れ性、耐熱性、透明性等を向上させることができる。無機処理としては、アルミナ処理、シリカ処理、チタニア処理、ジ

ルコニア処理、酸化錫処理、酸化アンチモン処理、酸化亜鉛処理等が挙げられる。有機処理としては、脂肪酸化合物、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン等のポリオール化合物、トリエタノールアミン、トリメチロールアミン等のアミン化合物、シリコーン樹脂、アルキルクロロシラン等のシリコーン系の化合物を用いた処理が挙げられる。

[0017] プラスチック基材 (I) 中の金属化合物の含有量は、0.1～70質量%であることが必要であり、0.1～50質量%であることが好ましく、0.2～20質量%であることがより好ましく、0.2～5質量%であることがさらに好ましい。ヘイズの観点からは5質量%未満であることが好ましい。プラスチック基材 (I) 中の金属化合物の含有量が、0.1～70質量%であると、得られるガスバリア性積層体は、優れたガスバリア性を得ることができる。しかし、プラスチック基材 (I) 中の金属化合物の含有量が0.1質量%未満であると、ガスバリア層 (II) のポリカルボン酸と反応して形成される架橋構造が少なくなり、得られるガスバリア性積層体は、ガスバリア性が低下する。一方、含有量が70質量%を超えるプラスチック基材 (I) は、製膜時の延伸において破断する頻度が高くなり、生産性が低下しやすくなり、機械物性も低下しやすい。

[0018] プラスチック基材 (I) に金属化合物を含有させる方法は特に限定されず、その製造工程の任意の時点で、配合することができる。例えば、プラスチック基材 (I) を構成する熱可塑性樹脂を重合するときに金属化合物を添加する方法や、熱可塑性樹脂と金属化合物とを押出機にて混練する方法や、金属化合物を高濃度に練り込んで配合したマスターバッチを製造しこれを熱可塑性樹脂に添加して希釈する方法（マスターバッチ法）などが挙げられる。本発明においてはマスターバッチ法が好ましく採用される。

[0019] 本発明において、プラスチック基材 (I) を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー等のポリオレフィン樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロンMXD6、ナイロン9T等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフ

タレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂、塩化ビニル、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、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などのまたはそれらの混合物が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち、包装用袋を構成したときに、突刺し強力や耐衝撃性等に優れることから、ポリアミド樹脂が好ましく、また、耐熱性と経済性に優れることから、ポリエステル樹脂が好ましい。

[0020] 熱可塑性樹脂には、必要に応じて、プラスチック基材（I）の性能に悪影響を与えない範囲で、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、防腐剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤等の各種の添加剤を、1種あるいは2種以上添加してもよい。また、熱可塑性樹脂には、プラスチック基材（I）のスリップ性を向上させるなどの目的で、金属化合物以外の無機粒子や有機系滑剤を添加してもよく、中でも、シリカを添加することが好ましい。

[0021] プラスチック基材（I）の厚みは、得られるガスバリア性積層体が必要とする機械強度に応じて、適宜選択できる。機械強度やハンドリングのしやすさの理由から、プラスチック基材（I）の厚みは、5～100 μm であることが好ましく、10～30 μm であることがより好ましい。プラスチック基材（I）は、厚みが5 μm 未満であると十分な機械強度が得られず、突刺し強力が悪化する傾向がある。

[0022] プラスチック基材（I）は、金属化合物と熱可塑性樹脂とを含有しておれば、単層構成のフィルムであっても、複層構成のフィルムであってもよい。プラスチック基材（I）が複層フィルムである場合は、その少なくとも1層が金属化合物を0.1～70質量%含有することが必要である。以下、複層フィルムにおける、金属化合物を0.1～70質量%含有する層や、単層フィルムを「金属含有層（M）」と称し、複層フィルムにおける「金属含有層（M）」以外の層を「樹脂層（R）」と称することがある。

[0023] プラスチック基材 (I) が複層フィルムである場合、得られるガスバリア性積層体の構成としては、ガスバリア層 (II) とプラスチック基材 (I) の金属含有層 (M) とが接触している、 $(R) / (M) / (II)$ や、 $(M) / (R) / (M) / (II)$ や、 $(II) / (M) / (R) / (M) / (II)$ などが挙げられる。これらの構成は、ガスバリア層 (II) と金属含有層 (M) とが接触し、ガスバリア層 (II) 中のポリカルボン酸と金属含有層 (M) 中の金属化合物とが反応しやすいため、効率的にガスバリア性を得ることができる。その中でも、製造するための設備や操業性を考慮すると、 $(R) / (M) / (II)$ の構成が好ましい。

また、ガスバリア層 (II) とプラスチック基材 (I) の樹脂層 (R) が接触している、 $(M) / (R) / (II)$ や、 $(R) / (M) / (R) / (II)$ や、 $(II) / (R) / (M) / (R) / (II)$ などが挙げられる。その中でも、製造するための設備や操業性を考慮すると、 $(M) / (R) / (II)$ の構成が好ましい。

[0024] 複層フィルムを構成する金属含有層 (M) と樹脂層 (R) の厚み構成比率は、特に制限されず、金属含有層 (M) の合計厚み (M_t) と、樹脂層 (R) の合計厚み (R_t) の比率 ($(R_t) / (M_t)$) は、 $1 / 1000 \sim 1000 / 1$ であることが好ましく、それぞれの層の厚み制御が容易であるため、 $1 / 100 \sim 100 / 1$ であることがより好ましく、 $1 / 10 \sim 10 / 1$ であることがさらに好ましい。

[0025] 樹脂層 (R) を構成する熱可塑性樹脂にも、上記添加剤が添加されてもよく、ガスバリア性積層体の最外層となる樹脂層 (R) には、スリップ性を向上させる目的で、シリカなどを添加することが好ましい。

[0026] 本発明のガスバリア性積層体を構成するガスバリア層 (II) は、ポリカルボン酸を含有することが必要である。ガスバリア層 (II) 中のポリカルボン酸は、プラスチック基材 (I) 中の金属化合物と反応することによって、ガスバリア性を発現することができる。

[0027] 本発明におけるポリカルボン酸は、分子中にカルボキシル基を2個以上有

する化合物や重合体であり、これらのカルボキシル基は、無水物の構造を形成していてもよい。

ポリカルボン酸の具体例としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリマレイン酸、エチレン-マレイン酸共重合体などのオレフィン-マレイン酸共重合体、アルギン酸のように側鎖にカルボキシル基を有する多糖類、カルボキシル基含有のポリアミド、ポリエステルなどを例示することができる。上記ポリカルボン酸は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0028] ポリカルボン酸が重合体である場合、その重量平均分子量は、1,000～1,000,000であることが好ましく、10,000～150,000であることがより好ましくは、15,000～110,000であることがさらに好ましい。ポリカルボン酸の重量平均分子量が低すぎると、得られるガスバリア層(II)は脆弱になり、一方、分子量が高すぎると、ハンドリング性が損なわれ、場合によっては、後述するガスバリア層(II)を形成するための塗工液中で凝集し、得られるガスバリア層(II)は、ガスバリア性が損なわれる可能性がある。

[0029] 本発明において、上記ポリカルボン酸のうち、ポリアクリル酸やオレフィン-マレイン酸共重合体、特にエチレン-マレイン酸共重合体(以下、EMAと略記することがある)が、ガスバリア性の点から、好ましく用いられる。EMAは、無水マレイン酸とエチレンとを溶液ラジカル重合などの公知の方法で重合することにより得られる。

オレフィン-マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位は、乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した無水マレイン酸構造となりやすく、湿潤時や水溶液中では開環してマレイン酸構造となる。したがって、本発明においては、特記しない限り、マレイン酸単位と無水マレイン単位とを総称してマレイン酸単位という。

EMA中のマレイン酸単位は、5モル%以上であることが好ましく、20

モル％以上であることがより好ましく、30モル％以上であることがさらに好ましく、35モル％以上であることが最も好ましい。

また、EMAの重量平均分子量は、1,000～1,000,000であることが好ましく、3,000～500,000であることがより好ましく、7,000～300,000であることがさらに好ましく、10,000～200,000であることが特に好ましい。

[0030] 本発明においてガスバリア層(II)は、ポリアルコールを含有することが好ましい。ポリアルコールを含有することによって、ガスバリア層(II)中のポリカルボン酸は、プラスチック基材(I)中の金属化合物と反応することに加えて、ポリアルコールとも反応するので、ガスバリア性を向上することができる。

ポリアルコールは、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物であり、低分子化合物としては、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの糖アルコール、グルコースなどの単糖類、マルトースなどの二糖類、ガラクトオリゴ糖などのオリゴ糖が挙げられ、高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、でんぷんなどの多糖類が挙げられる。上記ポリアルコールは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

ポリビニルアルコールやエチレンービニルアルコール共重合体のケン化度は、95モル％以上であることが好ましく、98モル％以上であることがさらに好ましい。また、平均重合度は、50～2,000であることが好ましく、200～1,000であることがより好ましい。

[0031] ガスバリア層(II)における、ポリカルボン酸とポリアルコールとは、OH基とCOOH基のモル比(OH基/COOH基)が、0.01～20となるように含有することが好ましく、0.01～10となるように含有することがさらに好ましく、0.02～5となるように含有することがより好ましく、0.04～2となるように含有することが最も好ましい。

[0032] また、本発明においてガスバリア層(II)は、ポリアクリルアミド、ポリ

メタアクリルアミドまたはポリアミンを含有することも好ましい。これらの化合物を含有することによって、ガスバリア層（II）中のポリカルボン酸は、プラスチック基材（I）中の金属化合物と反応することに加えて、これらの化合物とも反応するので、ガスバリア性を向上することができる。

[0033] ポリアミンは、分子中にアミノ基として第一級、第二級から選ばれる少なくとも1種のアミノ基を2個以上有するものであり、その具体例としては、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、分岐状ポリエチレンジアミン、線状ポリエチレンジアミン、ポリリジン、キトサンのように側鎖にアミノ基を有する多糖類、ポリアルギニンのように側鎖にアミノ基を有するポリアミド類などが挙げられる。

ポリアミンの重量平均分子量は、5,000～150,000であることが好ましい。ポリアミンの重量平均分子量が低すぎると、得られるガスバリア層（II）は脆弱になり、一方、分子量が高すぎると、ハンドリング性が損なわれ、場合によっては、後述するガスバリア層（II）を形成するための塗工液中で凝集し、得られるガスバリア層（II）は、ガスバリア性が損なわれる可能性がある。

[0034] ガスバリア層（II）における、ポリアミンとポリカルボン酸との質量比（ポリアミン／ポリカルボン酸）は、12.5／87.5～27.5／72.5であることが好ましい。ポリアミンの質量比がこれより低いと、ポリカルボン酸のカルボキシル基の架橋が不十分となり、逆に、ポリアミンの質量比がこれより高いと、ポリアミンのアミノ基の架橋が不十分となり、いずれの場合も、得られるガスバリア性積層体は、ガスバリア性に劣ることがある。

[0035] 本発明におけるガスバリア層（II）は、架橋剤を含有してもよい。架橋剤を含有することによって、ガスバリア性を高めることができる。

ガスバリア層（II）における架橋剤の含有量は、ポリカルボン酸100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましい。

架橋剤としては、自己架橋性を有する化合物や、カルボキシル基と反応す

る官能基を分子内に複数個有する化合物が挙げられ、ガスバリア層（II）がポリアルコールを含有する場合は、水酸基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物でもよい。具体的な架橋剤としては、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどのジルコニウム塩化合物、金属アルコキシド等が好ましく挙げられる。これらの架橋剤は、組み合わせて使用してもよい。

[0036] 金属アルコキシドとは、アルコキシ基が結合した金属を含む化合物であり、一部のアルコキシ基の代わりにハロゲンや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が結合していてもよい。ここで、金属とは、S i、A l、T i、Z rなどの原子が挙げられ、ハロゲンとは、塩素、ヨウ素、臭素などが挙げられ、カルボキシル基との反応性を有する官能基とは、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ウレイド基などが挙げられ、アルキル基とは、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、i s o-ブチル基などが挙げられる。このような化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、クロトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラエトキシチタンなどのアルコキシチタン化合物、トリイソプロポキシアルミニウムなどのアルコキシアルミニウム化合物、テトライソプロポキシジルコニウムなどのアルコキシジルコニウム化合物などが挙げられる。

[0037] これらの金属アルコキシドは、その一部または全部が加水分解したもの、部分的に加水分解、縮合したもの、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を用いることもできる。

[0038] 上記の金属アルコキシドとポリカルボン酸とを混合すると、両者が反応し

て塗工することが困難になる場合があるので、予め、加水分解縮合物を形成させてから混合することが好ましい。加水分解縮合物を形成させる方法としては、公知のゾルゲル法で用いられている手法を適用することができる。

[0039] 本発明におけるガスバリア層（II）には、ガスバリア性や、プラスチック基材（I）との接着性を大きく損なわない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、滑剤、防腐剤、消泡剤、濡れ剤、粘度調整剤などが添加されていてもよい。

熱安定剤、酸化防止剤、劣化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物などが挙げられ、これらを混合して使用してもよい。

強化材としては、例えば、クレー、タルク、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、ゼオライト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、フッ素雲母、金属繊維、金属ウィスカー、セラミックウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維、フラーレン（C₆₀、C₇₀など）、カーボンナノチューブなどが挙げられる。

[0040] 本発明においてプラスチック基材（I）上に積層される上記ガスバリア層（II）の厚みは、ガスバリア性積層体のガスバリア性を充分高めるために、0.05 μ mより厚いことが好ましく、経済性の点から、5.0 μ mより薄いことが好ましい。

[0041] 本発明におけるガスバリア層（II）は、プラスチック基材（I）上に、ガスバリア層（II）形成用塗工液を塗布、乾燥することによって、形成することができる。

上記塗工液は、作業性の面から水性であることが好ましいため、塗工液を構成するポリカルボン酸や、ポリアルコールやポリアミンは、水溶性または水分散性であることが好ましく、水溶性であることがより好ましい。

[0042] 本発明において、ポリカルボン酸とポリアルコールとを混合して水性の塗工液を調製する場合、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対して、0.1～20当量%のアルカリ化合物を加えることが好ましい。ポリカルボン酸は、カルボキシル基の含有量が多いと親水性が高くなるので、アルカリ化合物を添加しなくても水溶液にすることができる。しかし、アルカリ化合物を適正量添加することにより、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性を格段に向上することができる。アルカリ化合物は、ポリカルボン酸のカルボキシル基を中和できるものであればよく、その添加量は、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対して、0.1～20モル%であることが好ましい。

[0043] 上記塗工液の調製は、攪拌機を備えた溶解釜等を用いて、公知の方法で行うことができ、例えば、ポリカルボン酸とポリアルコールとを別々に水溶液とし、塗工前に混合する方法が好ましい。この時、上記アルカリ化合物をポリカルボン酸の水溶液に加えておくと、その水溶液の安定性を向上させることができる。

[0044] また本発明において、ポリカルボン酸とポリアミンとを混合して水性の塗工液を調製する場合、ゲル化を抑制するために、ポリカルボン酸に塩基を添加しておくことが好ましい。塩基は、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性を阻害しないものであればよく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等の無機物や、アンモニア、メチルアミン、ジエタノールアミン等の有機物が挙げられ、乾燥、熱処理で揮発しやすいことから、アンモニアであることが好ましい。塩基の添加量は、ポリカルボン酸のカルボキシル基に対して、0.6当量以上であることが好ましく、0.7当量以上であることがより好ましくは、0.8当量以上であることがさらに好ましい。塩基の添加量が少ないと、塗工液は塗工中にゲル化し、プラスチック基材（I）上にガスバリア層（II）を形成することが困難となることがある。

[0045] ガスバリア層（II）形成用塗工液をプラスチック基材（I）に塗布する方法は特に限定されず、エアーナイフコーター、キスロールコーター、メタリングバーコーター、グラビアロールコーター、リバーシロールコーター、ディ

ップコーター、ダイコーター等、あるいはこれらを組み合わせた方法を用いることができる。

[0046] ガスバリア層（II）形成用塗工液をプラスチック基材（I）に塗布後、直ちに加熱処理を行い、乾燥皮膜の形成と加熱処理を同時に行ってもよいし、また塗布後、ドライヤー等による熱風の吹き付けや赤外線照射等により水分等を蒸発させて乾燥皮膜を形成させた後に、加熱処理を行ってもよい。ガスバリア層（II）の状態やガスバリア性等の物性に特に障害が生じない限り、塗布後、直ちに加熱処理を行うことが好ましい。

加熱処理方法としては特に限定されず、オーブン等の乾燥雰囲気下で加熱処理を行う方法が挙げられる。工程の短縮化等を考慮すると、ガスバリア層（II）形成用塗工液を塗布した後でプラスチック基材（I）の延伸を行うのが好ましい。

上記のいずれの場合においても、ガスバリア層（II）を形成したプラスチック基材（I）を、100℃以上の加熱雰囲気中で5分間以下の熱処理を施すことが好ましい。

[0047] ガスバリア層（II）が、ポリカルボン酸とポリアルコールとを含有する場合においては、それらの比率や、添加成分の有無やその含有量等によっても影響を受け得るので、塗工液を塗布後の加熱処理温度は、一概には言えないが、100～300℃であることが好ましく、120～250℃であることがより好ましく、140～240℃であることがさらに好ましく、160～220℃であることが特に好ましい。熱処理温度が低過ぎると、ポリカルボン酸とポリアルコールとの架橋反応を十分に進行させることができず、十分なガスバリア性を有する積層体を得ることが困難になることがあり、一方、高過ぎると、ガスバリア層（II）などが脆化するおそれなどがある。

また、熱処理時間は、5分間以下であることが好ましく、1秒間～5分間であることがより好ましく、3秒間～2分間であることがさらに好ましく、5秒間～1分間であることが特に好ましい。熱処理時間が短すぎると、上記架橋反応を十分に進行させることができず、ガスバリア性を有する積層体を

得ることが困難になり、一方、長すぎると生産性が低下する。

[0048] また、プラスチック基材 (I) に塗布されたガスバリア層 (II) 形成用塗工液は、上記乾燥の前後に、必要に応じて、紫外線、X線、電子線等の高エネルギー線照射が施されてもよい。このような場合には、高エネルギー線照射により架橋または重合する成分が配合されていてもよい。

[0049] 本発明のガスバリア性積層体は、上記の構成を有するため、ガスバリア性に優れるものであり、95℃、30分の熱水処理したガスバリア性積層体は、20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した酸素透過度を、300 ml / (m² · day · MPa) 以下とすることができ、酸素透過度は、 $1 \times 10^{-2} \sim 300 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \sim 200 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-2} \sim 100 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ であることがさらに好ましい。

[0050] 本発明のガスバリア性積層体は、引張強度が150 MPa以上であることが好ましく、180 MPa以上であることがより好ましい。引張強度が150 MPa未満であると、機械強度が十分ではなく、突刺し強度が低下する傾向がある。また、引張伸度は、引張強度と同様の観点から、60%以上が好ましく、80%以上であることがより好ましい。

[0051] 本発明のガスバリア性積層体の耐ピンホール性は、5℃雰囲気下での500回繰り返し屈曲疲労テストにおけるピンホールの発生個数が100個以下であることが好ましく、20個以下であることがより好ましい。

上記耐ピンホール性は、具体的には、MIL-B-131Fに示される Fed. Test Method Std. 101CのMethod 2017に従い、12インチ×8インチのサンプルを直径3.5インチの円筒状に把持し、初期把持間隔7インチ、最大屈曲時の把持間隔1インチとして、いわゆるゲルボテスター（理学工業社製）で5℃の条件下で500回屈曲を与えた後のピンホール数の発生数を測定し評価したものである。

[0052] 本発明のガスバリア性積層体の透明性は、ヘイズが70%以下であること

が好ましく、50%以下であることがより好ましく、30%以下であることがさらに好ましく、15%以下であることが特に好ましく、10%以下であることが最も好ましい。ただし、用途によっては、透明性を必要としない場合があるため、この限りではない。

[0053] 本発明のガスバリア性積層体は、以下のような方法により製造することができる。

単層構成のフィルムからなるプラスチック基材（I）は、例えば、金属化合物を混合した熱可塑性樹脂を、押出機で加熱溶融してTダイよりフィルム状に押し出し、エアーナイフキャスト法、静電印加キャスト法など公知のキャスト法により回転する冷却ドラム上で冷却固化して、未延伸状態のプラスチック基材（I）のフィルムを得る。

また、複層構成のフィルムからなるプラスチック基材（I）は、例えば、金属化合物を混合した熱可塑性樹脂を押出機Aで加熱溶融し、また熱可塑性樹脂を押出機Bで加熱溶融し、それぞれ溶融した2種の樹脂をダイス中で重ね合わせて、例えば、金属含有層（M）／樹脂層（R）の2層構成のフィルムをTダイから押し出し、上記同様、冷却固化することによって、未延伸状態を得ることができる。

このような方法でプラスチック基材（I）に金属化合物を含有させることにより、従来行われていた、金属化合物を含む層を基材に積層する工程を省略することができる。

得られた単層や複層の未延伸フィルムに、前述の方法でガスバリア層（II）形成用塗工液を塗布してガスバリア層（II）を形成し、テンター式同時二軸延伸機にて、縦方向（MD）および横方向（TD）に同時二軸延伸を施すことで、同時二軸延伸されたガスバリア性積層体を得ることができる。

また得られた未延伸フィルムを縦方向（MD）に延伸したのち、前述の方法でガスバリア層（II）形成用塗工液を塗布してガスバリア層（II）を形成し、次いで横方向（TD）に延伸を施すことで、逐次二軸延伸されたガスバリア性積層体を得ることができる。

なお、未延伸フィルムが配向していると、後工程で延伸性が低下することがあるため、未延伸フィルムは、実質的に無定形、無配向の状態であることが好ましい。

[0054] 熱可塑性樹脂としてポリアミド樹脂を用いる場合は、未延伸フィルムを、80℃を超えないように温調した水槽に移送し、5分間以内で浸水処理を施し、0.5～15%吸湿処理することが好ましい。

また、フィルムの延伸倍率は、一軸延伸の場合は1.5倍以上であることが好ましく、縦横二軸延伸の場合も、縦横に各々1.5倍以上であることが好ましく、面積倍率で、通常3倍以上であることが好ましく、6～20倍であることがより好ましく、6.5～13倍であることがさらに好ましい。延伸倍率がこの範囲であると、優れた機械物性のガスバリア性積層体を得ることが可能となる。

延伸処理工程を経たフィルムは、延伸処理が行われたテンター内において150～300℃の温度で熱固定され、必要に応じて0～10%、好ましくは2～6%の範囲で、縦方向および／または横方向の弛緩処理が施される。熱収縮率を低減するためには、熱固定時間の温度および時間を最適化するだけでなく、熱弛緩処理を熱固定処理の最高温度より低い温度で行うことが望ましい。

[0055] 延伸方法は特に限定されないが、同時二軸延伸方法を用いる方が好ましい。同時二軸延伸方法は、一般に、機械的特性、光学特性、熱寸法安定性、耐ピンホール性などの実用特性を兼備させることができる。このほか、縦延伸の後に横延伸を行う逐次二軸延伸方法では、縦延伸時にフィルムの配向結晶化が進行して横延伸時の熱可塑性樹脂の延伸性が低下することにより、金属化合物の配合量が多い場合にフィルムの破断頻度が高くなる傾向がある。このため、本発明においては、吸水処理を施し、同時二軸延伸方法を採用することが好ましい。

[0056] 本発明のガスバリア性積層体は、ガスバリア性を高める目的で、積層体を製造した後に加湿された雰囲気下で処理することもできる。加湿処理により

、プラスチック基材（I）の金属化合物とガスバリア層（II）のポリカルボン酸との作用を、より促進することができる。このような加湿処理は、高温、高湿度下の雰囲気において積層体を放置してもよいし、高温の水に直接積層体を接触させてもよい。加湿処理条件は種々目的により異なるが、高温高湿の雰囲気下で放置する場合は、温度30～130℃、相対湿度50～100%が好ましい。高温の水に接触させる場合も、温度30～130℃程度（100℃以上は加圧下）が好ましい。加湿処理時間は処理条件により異なるが、一般に数秒から数百時間の範囲が選ばれる。

[0057] 本発明のガスバリア性積層体には、必要に応じて、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよい。

[0058] 本発明のガスバリア性積層体は、シーラントなど樹脂層を積層することにより、種々の積層フィルムとすることができる。

シーラントとして用いる樹脂としては、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、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン／ポリプロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸／メタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸／メタクリル酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、ヒートシール強度や材質そのものの強度が高いポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン／ポリプロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂が好ましい。これらの樹脂は、単独で用いても、また他の樹脂と共重合や溶融混合して用いても、さらに酸変性などが施されていてもよい。

シーラント層をガスバリア性積層体に形成する方法としては、シーラント樹脂からなるフィルムまたはシートを、接着剤を介して、ガスバリア性積層体にラミネートする方法や、シーラント樹脂をガスバリア性積層体に押出ラミネートする方法などが挙げられる。前者の方法においては、シーラント樹脂からなるフィルムまたはシートは、未延伸状態であっても低倍率の延伸状態でもよいが、実用的には、未延伸状態であることが好ましい。

シーラント層の厚みは、特に限定されないが、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $40 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0059] 本発明のガスバリア性積層体を用いて包装用袋を作製することができ、この包装用袋は、例えば、飲食品、果物、ジュース、飲料水、酒、調理食品、水産練り製品、冷凍食品、肉製品、煮物、餅、液体スープ、調味料、その他の各種の飲食料品、液体洗剤、化粧品、化成品といった内容物を充填包装することができる。

実施例

[0060] 次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0061] 1. 測定方法

(1) 平均粒径

レーザー式粒度分析計「マイクロトラック HRA」（日機装社製）にて測定した粒径分布（体積分布）カーブにおける50%の累積パーセントの値を求めた。平均粒径測定用の試料は、金属化合物0.5gに対して50gのIPAを加え、超音波分散処理を3分間行なって調製した。

[0062] (2) 各層厚み

得られたガスバリア性積層体を 23°C 、50%RHの環境下に2時間以上放置してから、走査型電子顕微鏡（SEM）によりフィルム断面観察を行い、各層の厚みを測定した。

[0063] (3) 酸素透過度

得られたガスバリア性積層体を 95°C 、30分の条件で熱水処理した後、 23°C 、50%RHの環境下に2時間以上放置してから、モコン社製酸素バリア測定器（OX-TRAN 2/20）を用いて、温度 20°C 、相対湿度65%の雰囲気下における酸素透過度を測定した。単位は $\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ である。

なお、実施例32～34、比較例3では、得られたガスバリア性積層体を 40°C 、90%RHで3日間処理した後、 23°C 、50%RHの環境下に2時

間以上放置してから、温度 20℃、相対湿度 65%の雰囲気下における酸素透過度を測定した。

[0064] (4) ヘイズ

日本電色社製ヘイズメーター (NDH 2000) を用い、JIS K 7105 に準じて、ガスバリア性積層体の全光線透過率 (T_t)、拡散透過率 (T_d) の測定を行い、下記式に基づいて、ヘイズを計算した。

$$\text{ヘイズ (\%)} = (T_d / T_t) \times 100$$

[0065] 2. 原料

下記の実施例・比較例において使用した原料は、以下のとおりである。

(1) プラスチック基材 (I) 構成用の熱可塑性樹脂

- ・ PA6 : ナイロン 6 樹脂 (ユニチカ社製 A1030BRF、相対粘度 3.0)
- ・ PET : ポリエチレンテレフタレート樹脂 (ユニチカ社製 UT-CBR 極限粘度 0.62)

[0066] (2) プラスチック基材 (I) 構成用の金属化合物

- ・ MgO : 酸化マグネシウム (タテホ化学工業社製 PUREMAG FN M-G 平均粒径 0.4 μm)
- ・ MgO-2 : 酸化マグネシウム (タテホ化学工業社製 TATEHOMAG #H-10 平均粒径 4.9 μm)
- ・ MgCO₃ : 炭酸マグネシウム (神島化学工業社製 MSS 平均粒径 1.2 μm)
- ・ CaCO₃ : 炭酸カルシウム (白石工業社製 Vigot 15 平均粒径 0.5 μm)
- ・ ZnO : 酸化亜鉛 (堺化学工業社製 FINEX-50 平均粒径 0.02 μm)

[0067] (3) プラスチック基材 (I) 構成用の金属化合物マスターチップ

- ・ マスターチップ 1 :

PA6 の 55 質量部と、MgO の 45 質量部とを混練してマスターチップ

を作成し、金属化合物の含有量が15～45質量%である金属含有層(M)を調製する際に使用した。

・マスターチップ2：

PA6の25質量部と、MgOの75質量部とを混練してマスターチップを作成し、金属化合物の含有量が45質量%を超える金属含有層(M)を調製する際に使用した。

・マスターチップ3：

PA6の85質量部と、MgOの15質量部とを混練してマスターチップを作成し、金属化合物の含有量が15質量%未満の金属含有層(M)を調製する際に使用した。

・マスターチップ4：

PETの85質量部と、MgOの15質量部とを混練して作成した。

・マスターチップ5：

PA6の85質量と、MgO-2の15質量部とを混練して作成した。

・マスターチップ6：

PA6の85質量と、MgCO₃の15質量部とを混練して作成した。

・マスターチップ7：

PA6の85質量と、CaCO₃の15質量部とを混練して作成した。

・マスターチップ8：

PA6の85質量と、ZnOの15質量部とを混練して作成した。

[0068] (4) ガスバリア層(II) 形成用塗工液のポリカルボン酸成分

・EMA水溶液：

EMA(重量平均分子量60,000)と水酸化ナトリウムとを水に加え、加熱溶解後、室温に冷却して調製した、EMAのカルボキシル基の10モル%が水酸化ナトリウムにより中和された、固形分15質量%のEMA水溶液。

・PAA水溶液：

ポリアクリル酸(東亜合成社製 A10H、数平均分子量200,000

、25重量%水溶液)と、水酸化ナトリウムとを用いて調製した、ポリアクリル酸のカルボキシル基の10モル%が水酸化ナトリウムにより中和された、固形分15質量%のポリアクリル酸(PAA)水溶液。

・P(AA-MA)：

アクリル酸-無水マレイン酸共重合体水溶液(ALDRICH社製、樹脂濃度50質量%、質量平均分子量3,000)

[0069] (5) ガスバリア層(II) 形成用塗工液の他の樹脂成分

・PVA水溶液：

ポリビニルアルコール(クラレ社製 ポバール105、ケン化度98~99%、平均重合度約500)を水に加え、加熱溶解後、室温に冷却することにより調製した、固形分15質量%のポリビニルアルコール(PVA)水溶液。

・EVOH水溶液：

エチレン-ビニルアルコール共重合体(クラレ社製 エクセバールAQ-4105)を溶解した、固形分10質量%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)水溶液。

・澱粉：

可溶性でんぷん(和光純薬工業社製)

・PAM：

ポリアクリルアミド(キシダ化学社製、試薬、重量平均分子量900万~1000万重合度12.7万~14.1万)。

[0070] 実施例1

ナイロン6樹脂とマスターチップとを、酸化マグネシウムの含有量が0.1質量%となるように混合した。この混合物を押出機に投入し、270℃のシリンダー内で溶融した。溶融物をTダイオリフィスよりシート状に押し出し、10℃に冷却した回転ドラムに密着させて急冷することで、厚さ150μmの未延伸プラスチック基材(I)フィルムを得た。得られた未延伸フィルムを50℃の温水槽に送り、2分間の浸水処理を施した。

次に、PVAとEMAの質量比（固形分）が50／50になるように、PVA水溶液とのEMA水溶液とを混合して、固形分10質量%のガスバリア層（II）形成用塗工液を得た。この塗工液を、浸水処理を施した未延伸フィルムの片面に塗布した後、乾燥した。

フィルムの端部を、テンター式同時二軸延伸機のクリップに保持させ、180℃で、MD、TDにそれぞれ3.3倍に延伸した。その後、TDの弛緩率を5%として、210℃で4秒間の熱処理を施し、室温まで徐冷して、厚みが15μmのプラスチック基材（I）に、厚みが0.3μmのガスバリア層（II）を積層したガスバリア性積層体を得た。

[0071] 実施例2～16、18、20～34、比較例1～4

表1～2に記載の金属化合物含有量になるように、ナイロン6樹脂とマスターチップとを混合し、また、延伸後の厚みが表1～2に記載の厚みになるようにした以外は、実施例1と同様にして、未延伸プラスチック基材（I）フィルムを得て、浸水処理を施した。

次に、PVAなどの他の樹脂やポリカルボン酸について、種類や質量比（固形分）が表1～2に記載のものになるようにした以外は、実施例1と同様にして、ガスバリア層（II）形成用塗工液を調製した。

得られた塗工液を用いて、延伸後の厚みが表1～2に記載の厚みになるようにした以外は、実施例1と同様にして、未延伸フィルムに塗布、乾燥後、同時二軸延伸してガスバリア性積層体を得た。

なお、実施例22では、平均粒径の異なる酸化マグネシウムを用いた以外は実施例21と同様にした。実施例21の積層体のヘイズは、14.7%、実施例22の積層体のヘイズは、46.4%であった。

実施例27では、熱可塑性樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）を使用したのにもない、さらに、次のように条件を変更した。すなわち、シリンダー温度を280℃として未延伸フィルムを作製し、得られた未延伸フィルムの浸水処理を施さなかった。また、同時二軸延伸における温度を90℃とし、熱処理の温度を230℃とした。

実施例 33 では、未延伸フィルムに、同時二軸延伸も施したのち、ガスバリア層 (II) 形成用塗工液を乾燥後の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ になるように塗布した。

実施例 34 では、未延伸フィルムに、ガスバリア層 (II) 形成用塗工液を乾燥後の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ になるように塗布したが、同時二軸延伸を施さなかった。

比較例 3 では、未延伸フィルムに、ガスバリア層 (II) 形成用塗工液を塗布せず、また同時二軸延伸も施さなかった。

[0072] 実施例 17

ガスバリア層 (II) 形成用塗工液を、次のようにして調製した。

すなわち、数平均分子量 200,000 のポリアクリル酸 (PAA) と、ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製、PVA-105) とを質量比が 97 : 3 となるように蒸留水に溶解した。次に、アンモニア水を加えて、ポリアクリル酸のカルボキシル基の 1.5 モル% を中和した。このようにして、水溶液中の固形分濃度が 10 質量% であり、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとを含む高分子水溶液を得た。次に、テトラメトキシシラン (TMOS) 68.4 質量部をメタノール 82.0 質量部に溶解し、続いて γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 13.6 質量部を溶解した後、蒸留水 5.13 質量部と 0.1 N の塩酸 12.7 質量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10°C で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 185 質量部で希釈した後、攪拌下の上記高分子水溶液 634 質量部に速やかに添加し、溶液を得た。

上記方法で調製した溶液を、ガスバリア層 (II) 形成用塗工液として使用した以外は実施例 4 と同様にして、ガスバリア性積層体を得た。

[0073] 実施例 19

ガスバリア層 (II) 形成用塗工液を、次のようにして調製した。

すなわち、数平均分子量 200,000 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 質量% である PAA 水溶液を得

た。続いて、このPAA水溶液に、13質量%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の部分中和物水溶液を得た。

また、数平均分子量40,000のポリアクリル酸(PAA)100質量部をメタノール1064質量部に溶解し、続いて、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMOS)166質量部を攪拌しながら加えた。このようにして、APTMOSメタノール溶液(19-1)を得た。APTMOSメタノール溶液(19-1)では、APTMOSのアミノ基の少なくとも一部がPAAのカルボキシル基によって中和されている。

次に、テトラメトキシシラン(TMOS)34.5質量部をメタノール34.5質量部に溶解することによって、TMOSメタノール溶液を調製した。このTMOSメタノール溶液の温度を10℃以下に維持しながら、蒸留水2.3質量部と0.1Mの塩酸5.7質量部とを加え、攪拌しながら10℃で60分間、加水分解および縮合反応を行うことによって、溶液(19-2)を得た。

続いて、溶液(19-2)を、メタノール214.7質量部および蒸留水436.1質量部で希釈した後、攪拌しながら上記PAAの部分中和物水溶液235.9質量部を添加し、溶液(19-3)を得た。

続いて、溶液(19-3)を攪拌しながらAPTMOSメタノール溶液(19-1)36.2質量部を加え、さらに30分間攪拌することによって、溶液(19-4)を得た。

上記方法で調製した溶液(19-4)を、ガスバリア層(II)形成用塗工液として使用した以外は実施例4と同様にして、ガスバリア性積層体を得た。

[0074] 実施例35

ナイロン6樹脂とマスターチップとを、酸化マグネシウムの含有量が50質量%となるように混合した。この混合物を押出機Aに投入し、260℃で溶融押出した。一方、ナイロン6樹脂を押出機Bに投入し260℃で溶融押

出した。

押出機 A、押出機 B でそれぞれ溶融した 2 種の樹脂をダイス中で重ね合わせて、金属含有層 (M) / 樹脂層 (R) の 2 層構成のシートを T ダイから押し出し、表面温度 20℃ の冷却ロールに密着させて、(M) / (R) = 5 / 145 μm となる厚み 150 μm の未延伸の複層フィルムを得た。得られた未延伸の複層フィルムを 50℃ の温水槽に送り、2 分間の浸水処理を施した。

次に、実施例 1 と同様にして調製した塗工液を、未延伸複層フィルムの金属含有層 (M) 面に塗布した後、乾燥した。

実施例 1 と同様にして、同時二軸延伸、熱処理を施して、厚みが 0.5 μm の金属含有層 (M) と厚みが 14.5 μm の樹脂層 (R) とからなる、厚みが 15 μm のプラスチック基材 (I) の金属含有層 (M) に、厚みが 0.3 μm のガスバリア層 (II) を積層したガスバリア性積層体を得た。

[0075] 実施例 36 ~ 40、42 ~ 48、比較例 5 ~ 6

表 3 に記載の組成になるように、ナイロン 6 樹脂とマスターチップとを混合し、また、延伸後の厚みが表 3 に記載の厚みになるように、押出機 A、B の押出量を変更した以外は実施例 35 と同様にして、未延伸の複層フィルムを得て、浸水処理を施した。

次に、PVA などの他の樹脂やポリカルボン酸について、質量比 (固形分) が表 3 に記載のものになるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリア層 (II) 形成用塗工液を調製した。

得られた塗工液を用いて、延伸後の厚みが表 3 に記載の厚みになるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、未延伸フィルムに塗布、乾燥後、同時二軸延伸してガスバリア性積層体を得た。

なお、実施例 48 では、熱可塑性樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) を使用したのにともない、さらに、次のように条件を変更した。すなわち、シリンダー温度を 280℃ とし、未延伸フィルムを作製し、得られた未延伸フィルムの浸水処理を施さなかった。また、同時二軸延伸に

おける温度を90℃とし、熱処理の温度を230℃とした。

[0076] 実施例41

ガスバリア層（II）形成用塗工液を、未延伸複層フィルムの樹脂層（R）面に塗布した以外は、実施例40と同様にして、厚みが3μmの金属含有層（M）と厚みが12μmの樹脂層（R）とからなる、厚みが15μmのプラスチック基材（I）の樹脂層（R）に、厚みが0.3μmのガスバリア層（II）を積層したガスバリア性積層体を得た。

[0077] 実施例、比較例で得られたガスバリア性積層体の構成や、酸素透過度を測定した結果を表1～3に示す。

[0078]

[表1]

	積層体の構成				プラスチック基材(I)				ガスバリア層(II)						酸素透過度	ヘイズ			
	層構成			厚み(μm)	樹脂層(R)		金属含有層(M)		組成										
					樹脂	金属化合物	金属含有量(質量%)	樹脂	他樹脂	ポリカルボン酸	質量比	塩基	中和度(mol%)	架橋剤					
実施例	1	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.1	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	125	1.4
	2	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.2	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	21	1.9
	3	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.5	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	8	3.1
	4	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	7	4.6
	5	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	5	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	6	18.2
	6	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	15	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	6	47.3
	7	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.5	PA6	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	11	2.9
	8	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	1	5.1
	9	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	15	PA6	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.2	48.5
	10	M/II	—	15	0.3	—	—	MgCO ₃	4	PA6	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	52	13.2
	11	M/II	—	15	0.3	—	—	CaCO ₃	2	PA6	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	15	60.4
	12	M/II	—	15	0.3	—	—	ZnO	4	PA6	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	41	65.5
	13	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	EVOH	EMA	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	14	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	澱粉	EMA	EMA	3/7	NaOH	10	—	12	—
	15	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	PVA	PAA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	16	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	PVA	P(AA-MA)	3/7	NaOH	10	—	7	—
	17	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	PVA	PAA	3/97	NH ₃	1.5	アルコキシラン	1	—
	18	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PAM	PAM	PAA	3/7	NaOH	10	—	15	—
	19	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	—	—	PAA	—	NH ₃	1	アルコキシラン	1	—
比較例	1	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.05	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	406	—
	2	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	90	PA6	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	延伸不可	—

[0079] [表2]

	積層体の構成				プラスチック基材(I)				ガスバリア層(II)						酸素透過度 ml/ (m ² ・day・ MPa)	ヘイズ			
	層構成	厚み(μm)		樹脂層(R)	金属含有層(M)			組成											
		R	M		樹脂	金属 化合物	含有量 (質量%)	樹脂	他樹脂	ポリカルボン酸	質量比	塩基	中和度 (mol%)	架橋剤					
実施例	20	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	1	—
	21	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	1	14.7
	22	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO-2	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	46.4
	23	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.2	—
	24	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	30	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.1	—
	25	M/II	—	30	0.5	—	—	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.9	—
	26	M/II	—	15	2	—	—	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.8	—
	27	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	5	PET	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	3	—
	28	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	3	—
	29	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	7/3	NaOH	10	—	70	—
	30	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	1	PA6	EVOH	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	31	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	1	PA6	PVA	PAA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	32	M/II	—	15	0.2	—	—	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	5*	—
	33	M/II	—	15	0.2	—	—	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	69*	—
	34	M/II	—	150	0.2	—	—	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	23*	—
比較例	3	M	—	150	—	—	—	—	MgO	1	PA6	—	—	—	—	—	—	42*	—
	4	M/II	—	15	0.5	—	—	—	MgO	5	PA6	PVA	—	1/0	—	—	—	650	—

* 40℃、90%RHで3日間処理したガスバリア性積層体を測定。

[0080] [表3]

	積層体の構成			プラスチック基材(I)				ガスバリア層(II)					酸素透過度 ml/ (m ² ・day・ MPa)	ヘイズ (%)			
	層構成	厚み(μm)		樹脂層(R)	金属含有層(M)		他樹脂	ポリカルボン酸	質量比	塩基	中和度 (mol%)	架橋剤					
		R	M		II	樹脂									金属化合物	含有量 (質量%)	樹脂
実施例	35	R/M/II	14.5	0.5	0.3	PA6	MgO	50	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	0.2	—
	36	R/M/II	14.5	0.5	0.3	PA6	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	201	0.5
	37	R/M/II	14	1	0.3	PA6	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	78	1.4
	38	R/M/II	13	2	0.3	PA6	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	16	1.1
	39	R/M/II	12	3	0.3	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	0.3	27.3
	40	R/M/II	12	3	0.3	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.3	25.4
	41	M/R/II	12	3	0.3	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	47	24.1
	42	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	0.3	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	32	—
	43	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	9	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	44	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	30	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.1	—
	45	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	45	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.04	—
	46	R/M/II	13	2	0.5	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.8	—
	47	R/M/II	5	10	0.5	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	7/3	NaOH	10	—	0.3	—
	48	R/M/II	10	5	0.5	PET	MgO	15	PET	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.9	—
	5	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	75	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	延伸不可	—
	6	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	15	PA6	PVA	—	—	1/0	—	—	650	—
比較例																	

[0081] 実施例1～48では、いずれも、ガスバリア性に優れたガスバリア性積層

体が得られた。また、未延伸フィルムを同時二軸延伸してから、ガスバリア層（II）形成用塗工液を塗布してガスバリア層を形成した実施例 33 のガスバリア性積層体よりも、未延伸フィルムにガスバリア層（II）形成用塗工液を塗布してから同時二軸延伸した実施例 32 のガスバリア性積層体の方が、さらにガスバリア性に優れていた。

比較例 1 では、プラスチック基材（I）に含まれる金属化合物が 0.1 質量％未満であったため、十分なガスバリア性を有するガスバリア性積層体を得られなかった。

比較例 2 と 5 では、プラスチック基材（I）に含まれる金属化合物が 70 質量％を超えていたため、製膜時の延伸において破断し、ガスバリア性積層体を得られなかった。

比較例 4 と 6 では、ガスバリア層（II）にポリカルボン酸を含有していなかったため、十分なガスバリア性を有するガスバリア性積層体を得られなかった。

請求の範囲

- [請求項1] プラスチック基材（I）にガスバリア層（II）が積層されてなるガスバリア性積層体であって、プラスチック基材（I）が金属化合物を0.1～70質量％含有し、ガスバリア層（II）がポリカルボン酸を含有することを特徴とするガスバリア性積層体。
- [請求項2] プラスチック基材（I）が、複層フィルムであり、その少なくとも1層が金属化合物を0.1～70質量％含有することを特徴とする請求項1記載のガスバリア性積層体。
- [請求項3] プラスチック基材（I）を構成する熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂またはポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載のガスバリア性積層体。
- [請求項4] ガスバリア層（II）がポリアルコールを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性積層体。
- [請求項5] 金属化合物を構成する金属が、マグネシウム、カルシウム、亜鉛から選ばれる1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガスバリア性積層体。
- [請求項6] 95℃、30分の熱水処理後において、20℃、相対湿度65％の雰囲気下の酸素透過度が $300\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア性積層体。
- [請求項7] 同時または逐次二軸延伸されたことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のガスバリア性積層体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性積層体を含有することを特徴とする包装用袋。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B65D30/00-33/38, B65D65/00-71/08, B65D71/12, B65D71/24, B65D71/28, B65D73/00-79/02, B65D81/18-81/30, B65D81/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-276421 A (Kureha Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 1, 4, 10, 12; paragraphs [0001], [0008], [0015], [0019], [0022], [0031], [0052], [0054], [0055]; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2005-144761 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims 1 to 3; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2013 (05.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-219518 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), claim 1; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B65D30/00-33/38, B65D65/00-71/08, B65D71/12, B65D71/24, B65D71/28, B65D73/00-79/02, B65D81/18-81/30, B65D81/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-276421 A (株式会社クレハ) 2007. 10. 25, 【請求項 1】、【請求項 4】、【請求項 10】、【請求項 12】、 【0001】、【0008】、【0015】、【0019】、【0022】、 【0031】、【0052】、【0054】、【0055】、【実施例】 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2005-144761 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 06. 09, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、【0001】、【実施例】 (ファミリーなし)	1 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 大輔

4 S

4 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-219518 A (東洋インキ製造株式会社) 2006. 08. 24, 【請求項 1】、【0 0 0 1】、【実施例】 (ファミリーなし)	1 - 8



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104619497 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201380047124. 9 *B32B 27/34*(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 10 *B65D 30/02*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *B65D 65/40*(2006. 01)

2012-199488 2012. 09. 11 JP *B65D 81/24*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/074297 2013. 09. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/042133 JA 2014. 03. 20

(71) 申请人 尤尼吉可株式会社

地址 日本兵库县

(72) 发明人 前原淳 冈部贵史 南條一成

穴田有弘

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 苗堃 陈剑华

(51) Int. Cl.

B32B 27/30(2006. 01)

B32B 27/20(2006. 01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

气体阻隔性层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种气体阻隔性层叠体,其是在塑料基材 (I) 层叠气体阻隔层 (II) 而成,其特征在于,塑料基材 (I) 含有 0.1 ~ 70 质量%的金属化合物,气体阻隔层 (II) 含有聚羧酸。

1. 一种气体阻隔性层叠体,其是在塑料基材(I)层叠气体阻隔层(II)而成,其特征在于,塑料基材(I)含有0.1~70质量%的金属化合物,气体阻隔层(II)含有聚羧酸。

2. 如权利要求1所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,塑料基材(I)为多层膜,且其至少1层含有0.1~70质量%的金属化合物。

3. 如权利要求1或2所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,构成塑料基材(I)的热塑性树脂为聚酰胺树脂或聚酯树脂。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,气体阻隔层(II)含有多元醇。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,构成金属化合物的金属为选自镁、钙、锌中的1种。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,在95℃热水处理30分钟后,在20℃、相对湿度65%的气氛下的透氧度为 $300\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,被同时或依次双轴拉伸。

8. 一种包装用袋,其特征在于,含有权利要求1~7中任一项所述的气体阻隔性层叠体。

气体阻隔性层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及即使在高湿度下也具有优异的气体阻隔性的气体阻隔性层叠体。

背景技术

[0002] 聚酰胺膜等的塑料膜的强度、透明性、成型性优异,因此作为包装材料而用于广泛的用途。然而,由于这些塑料膜的氧等的气体透过性大,用于一般食品、蒸煮处理食品、化妆品、医疗用品、农药等的包装时,有长期间保存时由于透过膜的氧等的气体,产生内容物的变质。因此,用于这些包装用途的塑料膜需要具有气体阻隔性,此外,对于含有水分的食品等的包装,也需要在高湿度下的气体阻隔性。

[0003] 作为对塑料膜赋予气体阻隔性的方法,有在膜上层叠气体阻隔层的方法,作为气体阻隔层,已知使用由聚羧酸系聚合物、多元醇系聚合物和金属化合物构成的气体阻隔层。

[0004] 例如,专利文献 1 中,作为即使在高湿度下也具有气体阻隔性的气体阻隔性层叠体的制造方法,记载有在水的存在下对将塑料基材、气体阻隔层 (D)、含有 2 价以上的金属化合物 (E) 的聚合物层 (F) 层叠而成的气体阻隔性层叠体 (1) 进行加热处理,制造气体阻隔性层叠体 (3) 的方法。

[0005] 然后,记载有气体阻隔层 (D) 是由含有聚乙烯醇 (A) 和乙烯-马来酸共聚物 (B) 的气体阻隔层形成用涂料 (C) 形成。

[0006] 此外,记载有含有 2 价以上的金属化合物 (E) 的聚合物层 (F) 层叠于气体阻隔层 (D) 的至少一面,此外,记载有作为位于塑料基材与气体阻隔层 (D) 之间的底涂层 (F1) 层叠。

[0007] 然而,专利文献 1 的方法是在形成气体阻隔层后,在含有金属化合物的水中,使用高压釜进行加压处理,难以连续地实施,生产率差。

[0008] 此外,专利文献 1 中,底涂层是将溶剂系涂料涂布、干燥而形成,其后,气体阻隔层是将水系涂料涂布、干燥而形成。因此,专利文献 1 的方法中,为了使用溶剂系涂料,需要防爆设备,或需要多次的涂布等,在经济性、生产率的方面存在问题。

[0009] 本发明的发明人等对专利文献 1 的方法研究了使用帘式涂布机等同时地涂布溶剂系的底涂层形成用涂料和水系的气体阻隔层形成用涂料,但干燥时涂膜变得不均,得到的层叠体没有呈现气体阻隔性。

[0010] 此外,研究了将底涂层形成用的涂料替换为水系的涂料而使用帘式涂布机等同时地涂布,或将底涂层形成用的水系涂料涂布、干燥后涂布气体阻隔层形成用水系涂料,得到的层叠体均未呈现气体阻隔性。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1:日本特开 2004-322626 号公报

发明内容

[0014] 本发明的课题是提供一种气体阻隔性层叠体,其解决上述问题,生产率和经济性优异,即使在高湿度下也具有优异的气体阻隔性。

[0015] 本发明的发明人等对上述课题进行了深入研究,其结果发现,使用含有特定量金属化合物的塑料基材(I),在其上层叠含有聚羧酸的气体阻隔层(II)而成的层叠体即使在高湿度下也具有优异的气体阻隔性,完成了本发明。

[0016] 即,本发明的主旨如下所述。

[0017] (1) 一种气体阻隔性层叠体,其是在塑料基材(I)层叠气体阻隔层(II)而成,其特征在于,塑料基材(I)含有0.1~70质量%的金属化合物,气体阻隔层(II)含有聚羧酸。

[0018] (2) 如(1)所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,塑料基材(I)为多层膜,且其至少1层含有0.1~70质量%的金属化合物。

[0019] (3) 如(1)或(2)所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,构成塑料基材(I)的热塑性树脂为聚酰胺树脂或聚酯树脂。

[0020] (4) 如(1)~(3)中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,气体阻隔层(II)含有多元醇。

[0021] (5) 如(1)~(4)中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,构成金属化合物的金属为选自镁、钙、锌中的1种。

[0022] (6) 如(1)~(5)中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,在95℃热水处理30分钟后,在20℃、相对湿度65%的气氛下的透氧度为 $300\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下。

[0023] (7) 如(1)~(6)中任一项所述的气体阻隔性层叠体,其特征在于,被同时或依次双轴拉伸。

[0024] (8) 一种包装用袋,其特征在于,含有(1)~(7)中任一项所述的气体阻隔性层叠体。

[0025] 根据本发明,可以提供一种生产率和经济性优异,即使在高湿度下也具有优异的气体阻隔性的气体阻隔性层叠体。

[0026] 即,本发明中的含有金属化合物的塑料基材仅在塑料基材的原料中添加金属化合物就可以制造,可以省略以往进行的将含有金属化合物的层层叠于基材的工序。因此,可以通过比以往少的工序数得到气体阻隔性层叠体,因此,从生产率、成本的观点出发,工业上的优势极大。此外,得到的气体阻隔性层叠体即使在高湿度下也具有优异的气体阻隔性。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明详细地进行说明。

[0028] 本发明的气体阻隔层叠体是在塑料基材(I)层叠气体阻隔层(II)的层叠体,塑料基材(I)需要含有金属化合物。

[0029] 作为构成金属化合物的金属,没有特别的限定,可举出锂、钠、钾、铷、铯等1价的金属、镁、钙、锶、钡、铜、钴、铁、镍、铝等2价以上的金属。其中,从容易与羧酸反应的观点出发,优选为离子化倾向高的金属,从气体阻隔性的观点出发,优选为1价、2价的金属。具体而言,优选为锂、钠、钾、镁、钙、锌,更优选为镁、钙、锌。金属的种类不限定于1种,也可以是2种以上。

[0030] 本发明中,金属化合物是含有上述金属的化合物,作为化合物,可举出氧化物、氢

氧化物、卤化物；碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、硫酸盐等无机盐；乙酸盐、甲酸盐、硬脂酸盐、柠檬酸盐、苹果酸盐、马来酸盐等羧酸盐；磺酸盐等有机酸盐，优选为氧化物、碳酸盐。此外，也可以使用金属单质作为金属化合物。

[0031] 上述金属化合物中，作为优选例，可举出碳酸锂、碳酸氢钠、氧化镁、碳酸镁、氢氧化镁、乙酸镁、氧化钙、碳酸钙、氢氧化钙、氯化钙、磷酸钙、硫酸钙、乙酸钙、乙酸锌、氧化锌、碳酸锌等，从气体阻隔性的观点出发，优选为氧化镁、碳酸镁、氢氧化镁、乙酸镁等镁盐、碳酸钙、乙酸钙、氧化锌、乙酸锌等 2 价金属化合物，从塑料基材 (I) 的透明性的观点出发，优选为碳酸锂、碳酸氢钠等 1 价的化合物、氧化镁、碳酸镁、氢氧化镁等镁盐。它们可以使用 1 种，也可以添加 2 种以上。

[0032] 金属化合物优选为粉末状，其平均粒径没有特别的限定，优选为 $0.001 \sim 10.0 \mu\text{m}$ ，更优选为 $0.005 \sim 5.0 \mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。由于可以减小塑料基材 (I) 的雾度，金属化合物优选平均粒径较小。然而，平均粒径小于 $0.001 \mu\text{m}$ 的金属化合物由于表面积大而容易凝聚，有时粗大凝聚物分散于膜中，使基材的机械物性下降。另一方面，存在含有平均粒径大于 $10.0 \mu\text{m}$ 的金属化合物的塑料基材 (I) 在制膜时断裂的频率变高，生产率下降的趋势。

[0033] 金属化合物通过施行无机处理、有机处理等表面处理，可以提高分散性或耐候性、与热塑性树脂的润湿性、耐热性、透明性等。作为无机处理，可举出氧化铝处理、二氧化硅处理、氧化钛处理、氧化锆处理、氧化锡处理、氧化锑处理、氧化锌处理等。作为有机处理，可举出使用脂肪酸化合物、季戊四醇、三羟甲基丙烷等多元醇化合物、三乙醇胺、三羟甲基胺等胺化合物、有机硅树脂、烷基氯硅烷等有机硅系的化合物的处理。

[0034] 塑料基材 (I) 中的金属化合物的含量需要为 0.1 ~ 70 质量%，优选为 0.1 ~ 50 质量%，更优选为 0.2 ~ 20 质量%，进一步优选为 0.2 ~ 5 质量%。从雾度的观点出发，优选小于 5 质量%。若塑料基材 (I) 中的金属化合物的含量为 0.1 ~ 70 质量%，则得到的气体阻隔性层叠体可以得到优异的气体阻隔性。然而，若塑料基材 (I) 中的金属化合物的含量小于 0.1 质量%，则与气体阻隔层 (II) 的聚羧酸反应而形成的交联结构变少，得到的气体阻隔性层叠体的气体阻隔性下降。另一方面，含量大于 70 质量%的塑料基材 (I) 在制膜时的拉伸中断裂的频率变高，生产率容易下降，机械物性也容易下降。

[0035] 使塑料基材 (I) 含有金属化合物的方法没有特别的限定，可以在其制造工序的任意的时刻配合。例如，可举出在将构成塑料基材 (I) 的热塑性树脂进行聚合时添加金属化合物的方法、将热塑性树脂和金属化合物以挤出机混炼的方法、制造以高浓度捏合配合金属化合物的母料且将它添加至热塑性树脂而稀释的方法（母料法）等。本发明中优选采用母料法。

[0036] 本发明中，作为构成塑料基材 (I) 的热塑性树脂，可举出聚乙烯、聚丙烯、离聚物等聚烯烃树脂、尼龙 6、尼龙 66、尼龙 46、尼龙 MXD6、尼龙 9T 等聚酰胺树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚乳酸等聚酯树脂、氯乙烯、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚芳酯树脂、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物、乙烯 - 乙烯醇共聚物等或它们的混合物。这些热塑性树脂中，构成包装用袋时，从插刺强度或耐冲击性等优异出发，优选为聚酰胺树脂，此外，从耐热性和经济性优异出发，优选为聚酯树脂。

[0037] 热塑性树脂中,也可以根据需要在对塑料基材(I)的性能不造成不良影响的范围内,添加热稳定剂、抗氧化剂、强化材料、颜料、抗劣化剂、耐候剂、阻燃剂、增塑剂、防腐剂、紫外线吸收剂、防静电剂、防粘连剂等各种的添加剂中的1种或2种以上。此外,热塑性树脂中,可以以提高塑料基材(I)的平滑性为目的而添加除金属化合物以外的无机粒子或有机系润滑剂,其中,优选添加二氧化硅。

[0038] 塑料基材(I)的厚度可以根据得到的气体阻隔性层叠体所需的机械强度适当选择。从机械强度或操作的容易性的理由出发,塑料基材(I)的厚度优选为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$,更优选为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。若塑料基材(I)的厚度小于 $5 \mu\text{m}$ 则存在无法得到充分的机械强度,插刺强度变差的趋势。

[0039] 塑料基材(I)只要含有金属化合物和热塑性树脂,则可以是单层构成的膜,也可以是多层构成的膜。塑料基材(I)为多层膜时,其至少1层需要含有0.1~70质量%的金属化合物。以下,有时将多层膜中的含有0.1~70质量%的金属化合物的层、单层膜称为“含金属层(M)”,将多层膜中的除“含金属层(M)”以外的层称为“树脂层(R)”。

[0040] 塑料基材(I)为多层膜时,作为得到的气体阻隔性层叠体的构成,可举出气体阻隔层(II)与塑料基材(I)的含金属层(M)接触的(R)/(M)/(II)、(M)/(R)/(M)/(II)、(II)/(M)/(R)/(M)/(II)等。这些构成中,气体阻隔层(II)与含金属层(M)接触,且气体阻隔层(II)中的聚羧酸与含金属层(M)中的金属化合物容易反应,因此可以有效地得到气体阻隔性。其中,若考虑用于制造的设备、操作性,则优选为(R)/(M)/(II)的构成。

[0041] 此外,可举出气体阻隔层(II)与塑料基材(I)的树脂层(R)接触的(M)/(R)/(II)、(R)/(M)/(R)/(II)、(II)/(R)/(M)/(R)/(II)等。其中,若考虑用于制造的设备、操作性,则优选为(M)/(R)/(II)的构成。

[0042] 构成多层膜的含金属层(M)与树脂层(R)的厚度构成比率没有特别的限制,含金属层(M)的合计厚度(Mt)与树脂层(R)的合计厚度(Rt)的比率((Rt)/(Mt))优选为 $1/1000 \sim 1000/1$,由于容易控制各层的厚度,更优选为 $1/100 \sim 100/1$,进一步优选为 $1/10 \sim 10/1$ 。

[0043] 在构成树脂层(R)的热塑性树脂中也可以添加上述添加剂,在成为气体阻隔性层叠体的最外层的树脂层(R)中,以提高平滑性为目的,优选添加二氧化硅等。

[0044] 构成本发明的气体阻隔性层叠体的气体阻隔层(II)需要含有聚羧酸。气体阻隔层(II)中的聚羧酸可以通过与塑料基材(I)中的金属化合物反应而呈现气体阻隔性。

[0045] 本发明中的聚羧酸是在分子中具有2个以上羧基的化合物或聚合物,这些羧基也可以形成酐的结构。

[0046] 作为聚羧酸的具体例,可以例示1,2,3,4-丁烷四羧酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸-马来酸共聚物、聚马来酸、乙烯-马来酸共聚物等烯炔-马来酸共聚物、藻酸之类的在侧链具有羧基的多糖类、含羧基的聚酰胺、聚酯等。上述聚羧酸可以分别单独使用,或组合使用2种以上。

[0047] 聚羧酸为聚合物时,其重均分子量优选为 $1000 \sim 1000000$,更优选为 $10000 \sim 150000$,进一步优选为 $15000 \sim 110000$ 。若聚羧酸的重均分子量过低,则得到的气体阻隔层(II)变得脆弱,另一方面,若分子量过高,则会损害操作性,根据情况,有可能在用于形成后述气体阻隔层(II)的涂布液中凝聚,得到的气体阻隔层(II)损害气体阻隔性。

[0048] 本发明中,上述聚羧酸中,从气体阻隔性的方面出发,优选使用聚丙烯酸或烯烃-马来酸共聚物,尤其是乙烯-马来酸共聚物(以下有时简记为EMA)。EMA是通过将马来酸酐与乙烯通过溶液自由基聚合等公知的方法进行聚合而得到。

[0049] 对于烯烃-马来酸共聚物中的马来酸单元,在干燥状态下邻接羧基容易成为脱水环化的马来酸酐结构,在湿润时或水溶液中开环而成为马来酸结构。因此,本发明中,只要没有特别说明,将马来酸单元和马来酸酐单元总称为马来酸单元。

[0050] EMA中的马来酸单元优选为5摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,最优选为35摩尔%以上。

[0051] 此外,EMA的重均分子量优选为1000~1000000,更优选为3000~500000,进一步优选为7000~300000,特别优选为10000~200000。

[0052] 本发明中气体阻隔层(II)优选含有多元醇。通过含有多元醇,气体阻隔层(II)中的聚羧酸除了与塑料基材(I)中的金属化合物反应以外,也与多元醇反应,因此可以提高气体阻隔性。

[0053] 多元醇是在分子内具有2个以上羟基的化合物,作为低分子化合物,可举出甘油、季戊四醇等糖醇、葡萄糖等单糖类、麦芽糖等二糖类、半乳寡糖等寡糖,作为高分子化合物,可举出聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、淀粉等多糖类。上述多元醇可以分别单独使用,或组合使用2种以上。

[0054] 聚乙烯醇或乙烯-乙烯醇共聚物的皂化度优选为95摩尔%以上,进一步优选为98摩尔%以上。此外,平均聚合度优选为50~2000,更优选为200~1000。

[0055] 气体阻隔层(II)中的聚羧酸与多元醇优选OH基与COOH基的摩尔比(OH基/COOH基)以成为0.01~20的方式含有,进一步优选以成为0.01~10的方式含有,更优选以成为0.02~5的方式含有,最优选以成为0.04~2的方式含有。

[0056] 此外,本发明中气体阻隔层(II)优选也含有聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺或聚胺。通过含有这些化合物,气体阻隔层(II)中的聚羧酸除了与塑料基材(I)中的金属化合物反应以外,也与这些化合物反应,因此可以提高气体阻隔性。

[0057] 聚胺在分子中具有2个以上作为氨基的选自伯氨基、仲氨基中的至少1种氨基,作为其具体例,可举出聚烯丙基胺、聚乙烯基胺、支链状聚乙烯亚胺、线状聚乙烯亚胺、聚赖氨酸、壳聚糖之类的在侧链具有氨基的多糖类、聚精氨酸之类的在侧链具有氨基的聚酰胺类等。

[0058] 聚胺的重均分子量优选为5000~150000。若聚胺的重均分子量过低,则得到的气体阻隔层(II)变得脆弱,另一方面,若分子量过高,则会损害操作性,根据情况,有可能在用于形成后述气体阻隔层(II)的涂布液中凝聚,得到的气体阻隔层(II)气体阻隔性受损。

[0059] 气体阻隔层(II)中的聚胺与聚羧酸的质量比(聚胺/聚羧酸)优选为12.5/87.5~27.5/72.5。若聚胺的质量比此低,则聚羧酸的羧基的交联变得不充分,反过来,若聚胺的质量比此高,则聚胺的氨基的交联变得不充分,在任意情况下,得到的气体阻隔性层叠体的气体阻隔性均差。

[0060] 本发明中的气体阻隔层(II)也可以含有交联剂。通过含有交联剂,可以提高气体阻隔性。

[0061] 气体阻隔层(II)中的交联剂的含量相对于聚羧酸100质量份优选为0.1~30质

量份,更优选为 1 ~ 20 质量份。

[0062] 作为交联剂,可举出具有自体交联性的化合物、在分子内具有多个与羧基反应的官能团的化合物,气体阻隔层 (II) 含有多元醇时,也可以是在分子内具有多个与羟基反应的官能团的化合物。作为具体的交联剂,可优选举出异氰酸酯化合物、三聚氰胺化合物、尿素化合物、环氧化合物、碳二亚胺化合物、碳酸锆铵等锆盐化合物、金属醇盐等。这些交联剂也可以组合使用。

[0063] 金属醇盐是含有键合了烷氧基的金属的化合物,也可以替换一部分的烷氧基而键合卤素或以具有与羧基的反应性的官能团取代的烷基。这里,金属可举出 Si、Al、Ti、Zr 等原子,卤素可举出氯、碘、溴等,具有与羧基的反应性的官能团可举出环氧基、氨基、异氰酸酯基、脲基等,烷基可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等。作为这种化合物的例子,可举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、氯三乙氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3- 脲基丙基三乙氧基硅烷、3- 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷化合物、四异丙氧基钛、四乙氧基钛等烷氧基钛化合物、三异丙氧基铝等烷氧基铝化合物、四异丙氧基锆等烷氧基锆化合物等。

[0064] 这些金属醇盐也可以使用将其一部分或全部水解的化合物、部分地水解、缩合的化合物、完全地水解且将其一部分缩合的化合物、或它们的组合。

[0065] 若将上述金属醇盐与聚羧酸混合,有时两者反应而涂布变得困难,因此优选预先形成水解缩合物后混合。作为形成水解缩合物的方法,可以应用以公知的溶胶凝胶法使用的方法。

[0066] 本发明中的气体阻隔层 (II) 中,只要不显著损害气体阻隔性、与塑料基材 (I) 的粘接性,也可以添加热稳定剂、抗氧化剂、强化材料、颜料、抗劣化剂、耐候剂、阻燃剂、增塑剂、脱模剂、润滑剂、防腐剂、消泡剂、润湿剂、粘度调节剂等。

[0067] 作为热稳定剂、抗氧化剂、抗劣化剂,例如,可举出受阻酚类、磷化合物、受阻胺类、硫化合物、铜化合物、碱金属的卤化物等,也可以将它们混合使用。

[0068] 作为强化材料,例如,可举出粘土、滑石、硅灰石、二氧化硅、氧化铝、硅酸钙、铝酸钠、铝硅酸钠、硅酸镁、玻璃球、炭黑、沸石、蒙脱石、水滑石、氟云母、金属纤维、金属晶须、陶瓷晶须、钛酸钾晶须、氮化硼、石墨、玻璃纤维、碳纤维、富勒烯 (C60、C70 等)、碳纳米管等。

[0069] 本发明中,为了充分提高气体阻隔性层叠体的气体阻隔性,塑料基材 (I) 上层叠的上述气体阻隔层 (II) 的厚度优选与 0.05 μm 相比厚,从经济性的方面出发,优选与 5.0 μm 相比薄。

[0070] 本发明中的气体阻隔层 (II) 可以通过在塑料基材 (I) 上涂布、干燥气体阻隔层 (II) 形成用涂布液而形成。

[0071] 从操作性的方面出发,上述涂布液优选为水性,因此构成涂布液的聚羧酸、多元醇、聚胺优选为水溶性或水分散性,更优选为水溶性。

[0072] 本发明中,将聚羧酸和多元醇混合而制备水性的涂布液时,相对于聚羧酸的羧基,优选加入 0.1 ~ 20 当量%的碱性化合物。若聚羧酸的羧基的含量多,则亲水性变高,因此即使不添加碱性化合物也可以制成水溶液。然而,通过添加适当量碱性化合物,可以格外提高得到的气体阻隔性层叠体的气体阻隔性。碱性化合物只要可以中和聚羧酸的羧基即可,

其添加量相对于聚羧酸的羧基优选为 0.1 ~ 20 摩尔%。

[0073] 上述涂布液的制备可以使用具备搅拌机的溶解釜等以公知的方法进行,例如,优选将聚羧酸和多元醇分别制成水溶液,在涂布前混合的方法。此时,若将上述碱性化合物预先加入至聚羧酸的水溶液,可以提高该水溶液的稳定性。

[0074] 此外,本发明中,将聚羧酸和聚胺混合而制备水性的涂布液时,为了抑制凝胶化,优选在聚羧酸中预先添加碱。碱只要是不阻碍得到的气体阻隔性层叠体的气体阻隔性的碱即可,例如,可举出氢氧化钠、氢氧化钙等无机物、氨、甲基胺、二乙醇胺等有机物,从容易以干燥、热处理挥发出发,优选为氨。碱的添加量相对于聚羧酸的羧基优选为 0.6 当量以上,更优选为 0.7 当量以上,进一步优选为 0.8 当量以上。若碱的添加量少,则有时涂布液在涂布中凝胶化,塑料基材 (I) 上形成气体阻隔层 (II) 变得困难。

[0075] 将气体阻隔层 (II) 形成用涂布液涂布于塑料基材 (I) 的方法没有特别的限定,可以使用气刀涂布机、吻合辊式涂布机 (kiss-roll coater)、计量棒涂布机、凹版辊涂机、逆转辊涂布机、浸渍涂布机、模涂机等或将它们组合的方法。

[0076] 可以将气体阻隔层 (II) 形成用涂布液涂布于塑料基材 (I) 后,立即进行加热处理,同时进行干燥皮膜的形成和加热处理,此外,也可以在涂布后通过利用干燥机等吹热风、紫外线照射等使水分等蒸发而形成干燥皮膜,然后进行加热处理。只要不对气体阻隔层 (II) 的状态或气体阻隔性等物性特别产生障碍,优选在涂布后立即进行加热处理。

[0077] 作为加热处理方法,没有特别的限定,可举出在烤箱等的干燥气氛下进行加热处理的方法。若考虑工序的缩短化等,则优选在涂布气体阻隔层 (II) 形成用涂布液后进行塑料基材 (I) 的拉伸。

[0078] 上述任一情况中,均优选对形成气体阻隔层 (II) 的塑料基材 (I) 在 100℃ 以上的加热气氛中施行 5 分钟以下的热处理。

[0079] 气体阻隔层 (II) 含有聚羧酸和多元醇时,也能够因为它们的比率、添加成分的有无、其含量等而受到影响,因此将涂布液涂布后的加热处理温度不能一概而论,优选为 100 ~ 300℃,更优选为 120 ~ 250℃,进一步优选为 140 ~ 240℃,特别优选为 160 ~ 220℃。若热处理温度过低,则有时无法使聚羧酸与多元醇的交联反应充分地进行,得到具有充分的气体阻隔性的层叠体变得困难,另一方面,若过高,则有可能气体阻隔层 (II) 等脆化等。

[0080] 此外,热处理时间优选为 5 分钟以下,更优选为 1 秒钟 ~ 5 分钟,进一步优选为 3 秒钟 ~ 2 分钟,特别优选为 5 秒钟 ~ 1 分钟。若热处理时间过短,则无法使上述交联反应充分地进行,得到具有气体阻隔性的层叠体变得困难,另一方面,若过长,则生产率下降。

[0081] 此外,涂布于塑料基材 (I) 的气体阻隔层 (II) 形成用涂布液可以在上述干燥的前后根据需要施以紫外线、X 射线、电子射线等高能射线照射。在这种情况下,也可以通过高能射线照射配合交联或聚合的成分。

[0082] 本发明的气体阻隔性层叠体具有上述构成,因此气体阻隔性优异,经 95℃、30 分钟的热水处理的气体阻隔性层叠体在 20℃、相对湿度 65% 的气氛下测定的透氧度可以设为 $300\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下,透氧度优选为 $1 \times 10^{-2} \sim 300\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$,更优选为 $1 \times 10^{-2} \sim 200\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$,进一步优选为 $1 \times 10^{-2} \sim 100\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 。

[0083] 本发明的气体阻隔性层叠体优选拉伸强度为 150MPa 以上,更优选为 180MPa 以上。若拉伸强度小于 150MPa,则存在机械强度不充分、插刺强度下降的趋势。此外,从与拉伸强

度同样的观点出发,拉伸伸度优选为 60% 以上,更优选为 80% 以上。

[0084] 就本发明的气体阻隔性层叠体的耐针孔性而言,在 5℃ 气氛下的反复 500 次弯曲疲劳测试中的针孔的产生个数优选为 100 个以下,更优选为 20 个以下。

[0085] 具体而言,上述耐针孔性是按照 MIL-B-131F 所示的 Fed. Test Method Std. 101C 的 Method 2017,将 12 英寸 × 8 英寸的样品维持在直径 3.5 英寸的圆筒状,以初期维持间隔 7 英寸、最大弯曲时的维持间隔 1 英寸,用所谓的 Gelbo 测试仪(理学工业公司制)在 5℃ 的条件下给予 500 次弯曲后,测定针孔数的产生数且进行评价。

[0086] 就本发明的气体阻隔性层叠体的透明性而言,雾度优选为 70% 以下,更优选为 50% 以下,进一步优选为 30% 以下,特别优选为 15% 以下,最优选为 10% 以下。但是,有时根据用途而不需要透明性,因此不限于此。

[0087] 本发明的气体阻隔性层叠体可以通过如以下的方法制造。

[0088] 由单层构成的膜构成的塑料基材(I)例如是将混合了金属化合物的热塑性树脂以挤出机加热熔融,通过 T 型模头挤出为膜状,通过气刀流延法、静电流延法等公知的流延法在旋转的冷却滚筒上冷却固化,得到未拉伸状态的塑料基材(I)的膜。

[0089] 此外,由多层构成的膜构成的塑料基材(I)例如是将混合了金属化合物的热塑性树脂以挤出机 A 加热熔融,此外,将热塑性树脂以挤出机 B 加热熔融,将分别熔融的 2 种树脂在模头中重叠,例如,从 T 型模挤出含金属层(M)/树脂层(R)的 2 层构成的膜,与上述同样,通过冷却固化,可以以未拉伸状态得到。

[0090] 通过以这种方法使塑料基材(I)含有金属化合物,可以省略以往进行的将含有金属化合物的层在基材层叠的工序。

[0091] 在得到的单层或多层的未拉伸膜用前述的方法涂布气体阻隔层(II)形成用涂布液而形成气体阻隔层(II),以拉幅式同时双轴拉伸机在纵方向(MD)和横方向(TD)施行同时双轴拉伸,从而可以得到经同时双轴拉伸的气体阻隔性层叠体。

[0092] 此外,在纵方向(MD)拉伸得到的未拉伸膜后,用前述的方法涂布气体阻隔层(II)形成用涂布液而形成气体阻隔层(II),接下来,在横方向(TD)施行拉伸,从而可以得到经依次双轴拉伸的气体阻隔性层叠体。

[0093] 另外,若未拉伸膜为取向,则有时在后工序中拉伸性下降,因此未拉伸膜优选实质上为无定形、无取向的状态。

[0094] 使用聚酰胺树脂作为热塑性树脂时,优选将未拉伸膜以不大于 80℃ 的方式输送至调整温度的水槽,在 5 分钟以内施行浸水处理,进行 0.5 ~ 15% 吸湿处理。

[0095] 此外,膜的拉伸倍率在单轴拉伸时优选为 1.5 倍以上,纵横双轴拉伸的情况也优选在纵横各为 1.5 倍以上,以面积倍率计,优选为通常的 3 倍以上,更优选为 6 ~ 20 倍,进一步优选为 6.5 ~ 13 倍。若拉伸倍率为该范围,则能够得到优异的机械物性的气体阻隔性层叠体。

[0096] 经过拉伸处理工序的膜在进行拉伸处理的拉幅机内以 150 ~ 300℃ 的温度热固定,根据需要在 0 ~ 10%、优选在 2 ~ 6% 的范围内施行纵方向和 / 或横方向的松弛处理。为了减少热收缩率,优选不仅使得热固定时间的温度和时间最佳化,而且以与热固定处理的最高温度相比低的温度进行热松弛处理。

[0097] 拉伸方法没有特别的限定,优选使用同时双轴拉伸方法。同时双轴拉伸方法一般

是可以兼具机械特性、光学特性、热尺寸稳定性、耐针孔性等实用特性。另外,在纵拉伸后进行横拉伸的依次双轴拉伸方法中,在纵拉伸时进行膜的取向结晶化,横拉伸时的热塑性树脂的拉伸性下降,从而存在金属化合物的配合量多时膜的断裂频率变高的趋势。因此,本发明中,优选施行吸水处理,且采用同时双轴拉伸方法。

[0098] 以提高气体阻隔性为目的,本发明的气体阻隔性层叠体也可以在制造层叠体后在加湿的气氛下处理。通过加湿处理,可以更促进塑料基材(I)的金属化合物与气体阻隔层(II)的聚羧酸的作用。这种加湿处理可以在高温、高湿度下的气氛中放置层叠体,也可以使高温的水直接接触层叠体。加湿处理条件根据各种目的而不同,但在高温高湿的气氛下放置时,优选为温度 30 ~ 130℃、相对湿度 50 ~ 100%。与高温的水接触时也优选为温度 30 ~ 130℃左右(100℃以上是在加压下)。加湿处理时间根据处理条件而不同,一般选择数秒至数百小时的范围。

[0099] 对本发明的气体阻隔性层叠体也可以根据需要施行电晕放电处理等表面处理。

[0100] 本发明的气体阻隔性层叠体通过层叠密封材料等树脂层,可以制成各种层叠膜。

[0101] 作为密封材料使用的树脂可举出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、离聚物树脂、乙烯-丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸/甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙酸乙烯酯系树脂等,优选为热密封强度或材质本身的强度高的聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯共聚物等聚烯烃树脂。这些树脂可以单独使用,也可以与其它树脂共聚或熔融混合而使用,也可以施行酸改性等。

[0102] 作为将密封材料层形成为气体阻隔性层叠体的方法,可举出将由密封材料树脂构成的膜或片材介由粘接剂层压于气体阻隔性层叠体的方法、将密封材料树脂挤出层压于气体阻隔性层叠体的方法等。在前者的方法中,由密封材料树脂构成的膜或片材可以是未拉伸状态也可以是低倍率的拉伸状态,但在实用上优选为未拉伸状态。

[0103] 密封材料层的厚度没有特别的限定,优选为 20 ~ 100 μm,更优选为 40 ~ 70 μm。

[0104] 可以使用本发明的气体阻隔性层叠体制作包装用袋,该包装用袋例如可以填充包装饮食品、水果、果汁、饮料水、酒、烹调食品、水产膏状制品、冷冻食品、肉制品、煮物、饼、液体汤、调味料、其它等各种的饮食料品、液体洗涤剂、化妆品、化学合成品之类的内容物。

[0105] 实施例

[0106] 接着,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0107] 1. 测定方法

[0108] (1) 平均粒径

[0109] 求出以激光式粒度分析计“Microtrac HRA”(日机装公司制)测定的粒径分布(体积分布)曲线中的 50% 的累积百分比的值。平均粒径测定用的试样是对金属化合物 0.5g 加入 50g 的 IPA,进行 3 分钟的超声波分散处理而制备。

[0110] (2) 各层厚度

[0111] 将得到的气体阻隔性层叠体在 23℃、50% RH 的环境下放置 2 小时以上后,利用扫描型电子显微镜(SEM)进行膜截面观察,测定各层的厚度。

[0112] (3) 透氧度

[0113] 将得到的气体阻隔性层叠体在 95℃、30 分钟的条件下进行热水处理后,在 23℃、

50% RH 的环境下放置 2 小时以上后,使用 MOCON 公司制氧阻隔测定器 (OX-TRAN 2/20) 测定在温度 20℃、相对湿度 65% 的气氛下的透氧度。单位为 $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 。

[0114] 另外,实施例 32 ~ 34、比较例 3 中,将得到的气体阻隔性层叠体在 40℃、90% RH 下处理 3 天后,在 23℃、50% RH 的环境下放置 2 小时以上后,测定在温度 20℃、相对湿度 65% 的气氛下的透氧度。

[0115] (4) 雾度

[0116] 使用日本电色公司制雾度计 (NDH 2000) 按照 JIS K 7105 进行气体阻隔性层叠体的总光线透射率 (Tt)、扩散透射率 (Td) 的测定,基于下述式计算雾度。

[0117] 雾度 (%) = $(\text{Td}/\text{Tt}) \times 100$

[0118] 2. 原料

[0119] 下述实施例・比较例中使用的原料如下所述。

[0120] (1) 塑料基材 (I) 构成用的热塑性树脂

[0121] • PA6: 尼龙 6 树脂 (UNITIKA 公司制 A1030BRF, 相对粘度 3.0)

[0122] • PET: 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂 (UNITIKA 公司制 UT-CBR 特性粘度 0.62)

[0123] (2) 塑料基材 (I) 构成用的金属化合物

[0124] • MgO: 氧化镁 (Tateho 化学工业公司制 PUREMAG FNM-G 平均粒径 0.4 μm)

[0125] • MgO-2: 氧化镁 (Tateho 化学工业公司制 TATEHOMAG#H-10 平均粒径 4.9 μm)

[0126] • MgCO_3 : 碳酸镁 (神岛化学工业公司制 MSS 平均粒径 1.2 μm)

[0127] • CaCO_3 : 碳酸钙 (白石工业公司制 Vigot15 平均粒径 0.5 μm)

[0128] • ZnO: 氧化锌 (堺化学工业公司制 FINEX-50 平均粒径 0.02 μm)

[0129] (3) 塑料基材 (I) 构成用的金属化合物母粒

[0130] • 母粒 1:

[0131] 将 55 质量份的 PA6 和 45 质量份的 MgO 混炼而制成母粒,在制备金属化合物的含量为 15 ~ 45 质量%的含金属层 (M) 时使用。

[0132] • 母粒 2:

[0133] 将 25 质量份的 PA6 和 75 质量份的 MgO 混炼而制成母粒,在制备金属化合物的含量大于 45 质量%的含金属层 (M) 时使用。

[0134] • 母粒 3:

[0135] 将 85 质量份的 PA6 和 15 质量份的 MgO 混炼而制成母粒,在制备金属化合物的含量小于 15 质量%的含金属层 (M) 时使用。

[0136] • 母粒 4:

[0137] 将 85 质量份的 PET 和 15 质量份的 MgO 混炼而制成。

[0138] • 母粒 5:

[0139] 将 85 质量份的 PA6 和 15 质量份的 MgO-2 混炼而制成。

[0140] • 母粒 6:

[0141] 将 85 质量份的 PA6 和 15 质量份的 MgCO_3 混炼而制成。

[0142] • 母粒 7:

[0143] 将 85 质量份的 PA6 和 15 质量份的 CaCO_3 混炼而制成。

[0144] • 母粒 8:

[0145] 将 85 质量份的 PA6 和 15 质量份的 ZnO 混炼而制成。

[0146] (4) 气体阻隔层 (II) 形成用涂布液的聚羧酸成分

[0147] • EMA 水溶液：

[0148] 将 EMA (重均分子量 60000) 和氢氧化钠加入水中, 加热溶解后, 冷却至室温而制备的通过氢氧化钠中和 EMA 的羧基的 10 摩尔%的固体成分 15 质量%的 EMA 水溶液。

[0149] • PAA 水溶液：

[0150] 使用聚丙烯酸 (东亚合成公司制 A10H, 数均分子量 200000, 25 重量%水溶液) 和氢氧化钠制备的通过氢氧化钠中和聚丙烯酸的羧基的 10 摩尔%的固体成分 15 质量%的聚丙烯酸 (PAA) 水溶液。

[0151] • P (AA-MA)：

[0152] 丙烯酸-马来酸酐共聚物水溶液 (ALDRICH 公司制, 树脂浓度 50 质量%, 质均分子量 3000)

[0153] (5) 气体阻隔层 (II) 形成用涂布液的其它树脂成分

[0154] • PVA 水溶液：

[0155] 将聚乙烯醇 (Kuraray 公司制 POVAL105, 皂化度 98 ~ 99%, 平均聚合度约 500) 加入水中, 加热溶解后, 冷却至室温, 从而制备的固体成分 15 质量%的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液。

[0156] • EVOH 水溶液：

[0157] 将溶解了乙烯-乙烯醇共聚物 (Kuraray 公司制 EXCEVAL AQ-4105) 的固体成分 10 质量%的乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 水溶液。

[0158] • 淀粉：

[0159] 可溶性淀粉 (和光纯药工业公司制)

[0160] • PAM：

[0161] 聚丙烯酰胺 (Kishida 化学公司制, 试剂, 重均分子量 900 万 ~ 1000 万聚合度 12.7 万 ~ 14.1 万)。

[0162] 实施例 1

[0163] 将尼龙 6 树脂和母粒以氧化镁的含量为 0.1 质量%的方式混合。将该混合物投入挤出机, 在 270℃的料筒内熔融。将熔融物从 T 型模孔挤出为片状, 使其与冷却至 10℃的旋转滚筒密合而骤冷, 从而得到厚度 150 μm 的未拉伸塑料基材 (I) 膜。将得到的未拉伸膜输送至 50℃的温水槽, 施行 2 分钟的浸水处理。

[0164] 接着, 以 PVA 与 EMA 的质量比 (固体成分) 为 50/50 的方式混合 PVA 水溶液和 EMA 水溶液, 得到固体成分 10 质量%的气体阻隔层 (II) 形成用涂布液。将该涂布液涂布于施行了浸水处理的未拉伸膜的单面后, 进行干燥。

[0165] 使膜的端部保持于拉幅式同时双轴拉伸机的夹子处, 在 180℃分别在 MD、TD 拉伸至 3.3 倍。其后, 以 TD 的松弛率为 5%, 在 210℃施行 4 秒钟的热处理, 缓慢冷却至室温, 得到在厚度为 15 μm 的塑料基材 (I) 层叠有厚度为 0.3 μm 的气体阻隔层 (II) 的气体阻隔性层叠体。

[0166] 实施例 2 ~ 16、18、20 ~ 34、比较例 1 ~ 4

[0167] 以成为表 1 ~ 2 中记载的金属化合物含量的方式混合尼龙 6 树脂和母粒, 此外, 除

了使得拉伸后的厚度为表 1 ~ 2 中记载的厚度以外,与实施例 1 同样地得到未拉伸塑料基材 (I) 膜,施行浸水处理。

[0168] 接着,对于 PVA 等其它树脂或聚羧酸,除了使得种类、质量比(固体成分)为表 1 ~ 2 中记载的种类、质量比以外,与实施例 1 同样地制备气体阻隔层 (II) 形成用涂布液。

[0169] 除了使用得到的涂布液,使得拉伸后的厚度为表 1 ~ 2 中记载的厚度以外,与实施例 1 同样地在未拉伸膜上涂布、干燥后,进行同时双轴拉伸而得到气体阻隔性层叠体。

[0170] 另外,实施例 22 中,除了使用平均粒径不同的氧化镁以外,与实施例 21 同样地进行。实施例 21 的层叠体的雾度为 14.7%,实施例 22 的层叠体的雾度为 46.4%。

[0171] 实施例 27 中,使用聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂 (PET) 作为热塑性树脂,与此同时,进一步变更如下条件。即,将料筒温度设为 280℃ 而制作未拉伸膜,未实施得到的未拉伸膜的浸水处理。此外,将同时双轴拉伸中的温度设为 90℃,将热处理的温度设为 230℃。

[0172] 实施例 33 中,对未拉伸膜还施行同时双轴拉伸后,将气体阻隔层 (II) 形成用涂布液以干燥后的厚度为 0.2 μm 的方式涂布。

[0173] 实施例 34 中,将气体阻隔层 (II) 形成用涂布液以干燥后的厚度为 0.2 μm 的方式涂布于未拉伸膜,但未施行同时双轴拉伸。

[0174] 比较例 3 中,对未拉伸膜未涂布气体阻隔层 (II) 形成用涂布液,且也未施行同时双轴拉伸。

[0175] 实施例 17

[0176] 以下述方式制备气体阻隔层 (II) 形成用涂布液。

[0177] 即,将数均分子量 200000 的聚丙烯酸 (PAA) 与聚乙烯醇 (株式会社 Kuraray 制, PVA-105) 以质量比为 97 : 3 的方式溶解于蒸馏水中。接着,加入氨水,中和聚丙烯酸的羧基的 1.5 摩尔%。由此,得到水溶液中的固体成分浓度为 10 质量%、含有聚丙烯酸和聚乙烯醇的高分子水溶液。接着,将四甲氧基硅烷 (TMOS) 68.4 质量份溶解于 82.0 质量份的甲醇中,接下来,溶解 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 13.6 质量份后,加入蒸馏水 5.13 质量份和 0.1N 的盐酸 12.7 质量份而制备溶胶,一边将其搅拌一边在 10℃ 进行 1 小时的水解和缩合反应。将得到的溶胶以 185 质量份的蒸馏水稀释后,快速添加于搅拌下的上述高分子水溶液 634 质量份中,得到溶液。

[0178] 除了将以上述方法制备的溶液用作气体阻隔层 (II) 形成用涂布液以外,与实施例 4 同样地得到气体阻隔性层叠体。

[0179] 实施例 19

[0180] 以下述方式制备气体阻隔层 (II) 形成用涂布液。

[0181] 即,将数均分子量 200000 的聚丙烯酸 (PAA) 以蒸馏水溶解,得到水溶液中的固体成分浓度为 13 质量%的 PAA 水溶液。接下来,在该 PAA 水溶液中加入 13 质量%氨水溶液,中和 PAA 的羧基的 1 摩尔%,得到 PAA 的部分中和物水溶液。

[0182] 此外,将数均分子量 40000 的聚丙烯酸 (PAA) 100 质量份溶解于甲醇 1064 质量份中,接下来,一边搅拌一边加入 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 166 质量份。由此,得到 APTMS 甲醇溶液 (19-1)。APTMS 甲醇溶液 (19-1) 中,APTMS 的氨基的至少一部分通过 PAA 的羧基中和。

[0183] 接着,通过将四甲氧基硅烷 (TMOS) 34.5 质量份溶解于甲醇 34.5 质量份中,制备

TMOS 甲醇溶液。一边将该 TMOS 甲醇溶液的温度维持在 10℃ 以下一边加入蒸馏水 2.3 质量份和 0.1M 的盐酸 5.7 质量份,且一边搅拌一边在 10℃ 进行 60 分钟的水解和缩合反应,从而得到溶液 (19-2)。

[0184] 接下来,将溶液 (19-2) 以甲醇 214.7 质量份和蒸馏水 436.1 质量份稀释后,一边搅拌一边添加上述 PAA 的部分中和物水溶液 235.9 质量份,得到溶液 (19-3)。

[0185] 接下来,一边搅拌溶液 (19-3) 一边加入 APTMOS 甲醇溶液 (19-1) 36.2 质量份,进一步搅拌 30 分钟,从而得到溶液 (19-4)。

[0186] 除了将以上述方法制备的溶液 (19-4) 作为气体阻隔层 (II) 形成用涂布液使用以外,与实施例 4 同样地得到气体阻隔性层叠体。

[0187] 实施例 35

[0188] 将尼龙 6 树脂和母粒以氧化镁的含量为 50 质量%的方式混合。将该混合物投入挤出机 A,以 260℃ 熔融挤出。另一方面,将尼龙 6 树脂投入挤出机 B,以 260℃ 熔融挤出。

[0189] 将分别以挤出机 A、挤出机 B 熔融的 2 种树脂在模头中重叠,将含金属层 (M)/树脂层 (R) 的 2 层构成的片材从 T 型模头挤出,使其密合于表面温度 20℃ 的冷却辊,得到 (M)/(R) = 5/145 μm 的厚度 150 μm 的未拉伸的多层膜。将得到的未拉伸的多层膜输送至 50℃ 的温水槽,施行 2 分钟的浸水处理。

[0190] 接着,将与实施例 1 同样地制备的涂布液涂布于未拉伸多层膜的含金属层 (M) 面后,进行干燥。

[0191] 与实施例 1 同样地施行同时双轴拉伸、热处理,得到在由厚度为 0.5 μm 的含金属层 (M) 和厚度为 14.5 μm 的树脂层 (R) 构成的厚度为 15 μm 的塑料基材 (I) 的含金属层 (M) 上层叠有厚度为 0.3 μm 的气体阻隔层 (II) 的气体阻隔性层叠体。

[0192] 实施例 36 ~ 40、42 ~ 48、比较例 5 ~ 6

[0193] 以成分表 3 中记载的组成的方式混合尼龙 6 树脂和母粒,并且以拉伸后的厚度为表 3 中记载的厚度的方式变更挤出机 A、B 的挤出量,除此以外,与实施例 35 同样地得到未拉伸的多层膜,施行浸水处理。

[0194] 接着,对于 PVA 等其它树脂或聚羧酸,使得质量比 (固体成分) 为表 3 中记载的质量比,除此以外,与实施例 1 同样地制备气体阻隔层 (II) 形成用涂布液。

[0195] 使用得到的涂布液,使得拉伸后的厚度为表 3 中记载的厚度,除此以外,与实施例 1 同样地在未拉伸膜涂布、干燥后,进行同时双轴拉伸而得到气体阻隔性层叠体。

[0196] 另外,实施例 48 中,使用聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂 (PET) 作为热塑性树脂,与此同时进一步变更如下条件。即,将料筒温度设为 280℃ 而制作未拉伸膜,未实施得到的未拉伸膜的浸水处理。此外,将同时双轴拉伸中的温度设为 90℃,将热处理的温度设为 230℃。

[0197] 实施例 41

[0198] 将气体阻隔层 (II) 形成用涂布液涂布于未拉伸多层膜的树脂层 (R) 面以外,与实施例 40 同样地得到在由厚度为 3 μm 的含金属层 (M) 和厚度为 12 μm 的树脂层 (R) 构成的厚度为 15 μm 的塑料基材 (I) 的树脂层 (R) 上层叠有厚度为 0.3 μm 的气体阻隔层 (II) 的气体阻隔性层叠体。

[0199] 测定实施例、比较例中得到的气体阻隔性层叠体的构成、透氧度的结果示于表 1 ~ 3。

[0200] [表 1]

[0201]

	层叠体的构成				塑料基材 (I)				气体阻隔层 (II)							透氧度	雾度	
	层构成	厚度 (μm)		树脂层 (R)	含金属层 (M)		组成						ml/ (m ² ·day· MPa)	(%)				
		R	M	II	树脂	金属化合物	含量(质量%)	树脂	其它树脂	聚羧酸	质量比	碱			中和度(mol%)	交联剂		
实施例	1	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.1	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	125	1.4
	2	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.2	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	21	1.9
	3	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	8	3.1
	4	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	7	4.6
	5	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	6	18.2
	6	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	15	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	6	47.3
	7	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	11	2.9
	8	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	1	5.1
	9	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.2	48.5
	10	M/II	—	15	0.3	—	—	MgCO ₃	4	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	52	13.2
	11	M/II	—	15	0.3	—	—	CaCO ₃	2	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	15	60.4
	12	M/II	—	15	0.3	—	—	ZnO	4	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	41	65.5
	13	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	EVOH	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	14	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	淀粉	EMA	3/7	NaOH	10	—	12	—
	15	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	PAA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	16	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	P(AA-MA)	3/7	NaOH	10	—	7	—
	17	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PVA	PAA	3/97	NH ₃	1.5	烷氧基硅烷	1	—
	18	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	PAM	PAA	3/7	NaOH	10	—	15	—
	19	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	1	PA6	—	PAA	—	NH ₃	1	烷氧基硅烷	1	—
比较例	1	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	0.05	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	406	—
	2	M/II	—	15	0.3	—	—	MgO	90	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	无法拉伸	—

[0202] [表 2]

[0203]

	层叠体的构成				塑料基材 (I)				气体阻隔层 (II)						透氧度	雾度	
	层构成	厚度 (μm)		树脂层 (R)	含金属层 (M)		树脂	其它树脂	聚羧酸	质量比	碱	中和度 (mol%)	交联剂	ml/ (m ² ·day·MPa)	(%)		
		R	M	II	金属化合物	含量 (质量%)											
实施例	20	M/II	—	15	0.5	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	1	—
	21	M/II	—	15	0.5	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	1	14.7
	22	M/II	—	15	0.5	—	MgO-2	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	46.4
	23	M/II	—	15	0.5	—	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.2	—
	24	M/II	—	15	0.5	—	MgO	30	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.1	—
	25	M/II	—	30	0.5	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.9	—
	26	M/II	—	15	2	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	0.8	—
	27	M/II	—	15	0.5	—	MgO	5	PET	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	3	—
	28	M/II	—	15	0.5	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	3	—
	29	M/II	—	15	0.5	—	MgO	5	PA6	PVA	EMA	7/3	NaOH	10	—	70	—
	30	M/II	—	15	0.5	—	MgO	1	PA6	EVOH	EMA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	31	M/II	—	15	0.5	—	MgO	1	PA6	PVA	PAA	3/7	NaOH	10	—	5	—
	32	M/II	—	15	0.2	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	5*	—
	33	M/II	—	15	0.2	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	69*	—
	34	M/II	—	150	0.2	—	MgO	1	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	23*	—
比较例	3	M	—	150	—	—	MgO	1	PA6	—	—	—	—	—	—	42*	—
	4	M/II	—	15	0.5	—	MgO	5	PA6	PVA	—	1/0	—	—	—	650	—

*测定在40℃、90%RH下处理3天的气体阻隔性层叠体

[0204] [表 3]
[0205]

	层叠体的构成				塑料基材 (I)		气体阻隔层 (II)						透氧度 ml/ (m ² ·day· MPa)	雾度 (%)		
	层构成		厚度 (μm)		树脂层 (R)	含金属层 (M)		组成								
						金属化合物	含量 (质量%)	树脂	其它 树脂	聚羧酸	质量比	碱			中和度 (mol%)	交联剂
实施例	35	R/M/II	14.5	0.5	0.3	PA6	MgO	50	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	—
	36	R/M/II	14.5	0.5	0.3	PA6	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	0.5
	37	R/M/II	14	1	0.3	PA6	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	1.4
	38	R/M/II	13	2	0.3	PA6	MgO	0.5	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	1.1
	39	R/M/II	12	3	0.3	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	5/5	NaOH	10	—	27.3
	40	R/M/II	12	3	0.3	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	25.4
	41	M/R/II	12	3	0.3	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	24.1
	42	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	0.3	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
	43	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	9	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
	44	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	30	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
	45	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	45	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
	46	R/M/II	13	2	0.5	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
比较例	47	R/M/II	5	10	0.5	PA6	MgO	15	PA6	PVA	EMA	7/3	NaOH	10	—	—
	48	R/M/II	10	5	0.5	PET	MgO	15	PET	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
	5	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	75	PA6	PVA	EMA	3/7	NaOH	10	—	—
	6	R/M/II	10	5	0.5	PA6	MgO	15	PA6	PVA	—	1/0	—	—	—	—

[0206] 实施例 1 ~ 48 中均可以得到气体阻隔性优异的气体阻隔性层叠体。此外,与将未拉伸膜同时双轴拉伸后涂布气体阻隔层 (II) 形成用涂布液而形成气体阻隔层的实施例 33 的气体阻隔性层叠体相比,对未拉伸膜涂布气体阻隔层 (II) 形成用涂布液后进行同时双轴拉伸的实施例 32 的气体阻隔性层叠体的气体阻隔性更加优异。

[0207] 比较例 1 中,塑料基材 (I) 所含的金属化合物小于 0.1 质量%,因此未能得到具有充分的气体阻隔性的气体阻隔性层叠体。

[0208] 比较例 2 和 5 中,塑料基材 (I) 所含的金属化合物大于 70 质量%,因此在制膜时的拉伸中断裂,未能得到气体阻隔性层叠体。

[0209] 比较例 4 和 6 中,气体阻隔层 (II) 中不含聚羧酸,因此未能得到具有充分的气体阻隔性的气体阻隔性层叠体。

Abstract

A gas barrier laminate in which a gas barrier layer (II) is laminated on a plastic substrate (I), the gas barrier laminate characterized in that the plastic substrate (I) contains 0.1-70% by mass of a metal compound, and the gas barrier layer (II) contains a polycarboxylic acid.