

(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  
2021年11月4日(04.11.2021)



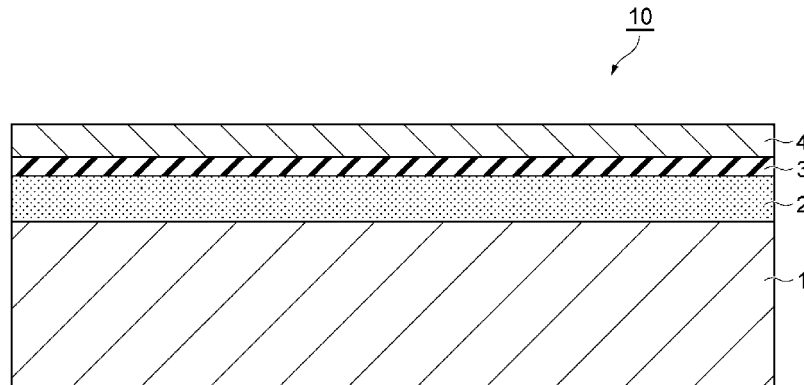
(10) 国際公開番号

**WO 2021/220935 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 9/00* (2006.01)      *B65D 65/40* (2006.01)  
*B32B 27/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2021/016307
- (22) 国際出願日:                      2021年4月22日(22.04.2021)
- (25) 国際出願の言語:                      日本語
- (26) 国際公開の言語:                      日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-079516    2020年4月28日(28.04.2020) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社 (TOPPAN INC.)  
[JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福上 美季 (FUKUGAMI Miki);  
〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).  
古田 薫 (FURUTA Kaoru); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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,

(54) Title: GAS BARRIER FILM

(54) 発明の名称: ガスバリアフィルム



(57) Abstract: A gas barrier film 10 comprises, in this order: a substrate layer 1 containing polypropylene; a resin layer 2 containing a copolymer of propylene and another monomer; a vapor deposition layer 3 of an inorganic oxide; and a gas barrier layer 4. The thickness of the vapor deposition layer 3 is 5 to 300 nm, and the thickness of the resin layer 2 is 0.3 μm or greater. There is at least one softening temperature found on the vapor deposition layer 3 side surface of of the resin layer 2 within a range from 100°C to 170°C as determined by localized thermal analysis (LTA).



WO 2021/220935 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : ポリプロピレンを含む基材層 1 と、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含む樹脂層 2 と、無機酸化物の蒸着層 3 と、ガスバリア層 4 と、をこの順に備え、蒸着層 3 の厚みが 5 ~ 300 nm であり、樹脂層 2 の厚みが 0.3 μm 以上であり、樹脂層 2 の蒸着層 3 側表面の軟化温度が、局所熱分析 (LTA) にて測定したときに、100°C ~ 170°C の範囲に少なくとも 1 つあるである、ガスバリアフィルム 10。

## 明 細 書

発明の名称：ガスバリアフィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリアフィルムに関し、より詳細には、ボイル処理、レトルト処理等の加熱殺菌に対して耐性を有するガスバリアフィルムに関する。

### 背景技術

[0002] ガスバリアフィルムは主に、ボイル処理、レトルト処理等の加熱殺菌を含む食品や医薬品などの包装材料として広く用いられている。これらの内容物を包装するにあたっては、酸素透過率を小さくすることが特に重要視されてきた。このような加熱殺菌を行う包装材料に用いられるバリアフィルムとしては、一般に、基材として耐熱性の高いポリエチレンテレフタレートフィルムが使用されている。

[0003] しかし近年、環境問題への意識の高まりから、包装材料にリサイクル適性を持たせるために、単一素材を使用した包装材料、いわゆるモノマテリアル包材への関心が高まっている。包装材料のフィルムとしては、一般的にポリプロピレン等のオレフィン系フィルムが使用されているため、そのようなフィルムを使用してモノマテリアル包材を作製するためには、ガスバリアフィルムにもポリプロピレンを基材として使用することが求められている。

[0004] ポリプロピレンフィルムは、透明性、機械的強度、耐熱性に優れるため包装材料などに広く使用されている。しかしながら、ポリプロピレンは、ポリエチレンテレフタレート等と異なり、金属蒸着性、他の樹脂との接着性、印刷性などの二次加工性が十分ではない。これらの問題点を解決するため、種々の方法が提案されている。例えば下記特許文献1では、ポリプロピレンフィルムにエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をブレンドする方法、特許文献2、3では、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などを積層する方法などが提案されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭63-291929号公報  
特許文献2：特開昭63-290743号公報  
特許文献3：特許第2969657号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来のガスバリアフィルムでは、加熱殺菌処理後においても酸素透過率を低く抑えることができないことが判明した。
- [0007] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、加熱殺菌処理後においても酸素透過率を低く抑えることが可能なガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、ポリプロピレンを含む基材層と、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含む樹脂層と、無機酸化物の蒸着層と、ガスバリア層と、をこの順に備え、蒸着層の厚みが5～300nmであり、樹脂層の厚みが0.3μm以上であり、樹脂層の蒸着層側表面の軟化温度が、局所熱分析(LTA)にて測定したときに、100℃～170℃の範囲に少なくとも1つある、ガスバリアフィルムを提供する。
- [0009] 樹脂層は、プロピレンとα-オレフィンとの共重合体を含んでいてもよい。
- [0010] 樹脂層の厚みは2.0μm以下であってもよい。
- [0011] 蒸着層は、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。
- [0012] ガスバリア層は、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ ( $\text{OR}^1$ 及び $\text{OR}^3$ は、それぞれ独立に加水分解性基であり、 $\text{R}^2$ は有機官能基である。)から選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物又はその加水分解物と、水酸基を有する水溶性高分子と、を含む塗布液から形成されたものであってよい。

[0013] また、本発明は、上記本発明に係るガスバリアフィルムを含む包装袋を提供する。

[0014] また、本発明は、上記本発明に係るガスバリアフィルムを含むチューブ容器を提供する。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、加熱殺菌処理後においても酸素透過率を低く抑えることが可能なガスバリアフィルムを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。

[図2]口栓付き包装袋の一実施形態を示す斜視図である。

[図3]チューブ容器の一実施形態を示す正面図である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、場合により図面を参照しながら、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0018] <ガスバリアフィルム>

図1は、一実施形態に係るガスバリアフィルムを示す模式断面図である。

図1に示すように、本実施形態に係るガスバリアフィルム10は、基材層1と、樹脂層2と、蒸着層3と、ガスバリア層4と、をこの順に備える。

[0019] [基材層]

基材層は、支持体となるフィルム（ベースフィルム）であり、ポリプロピレンを含む。ポリプロピレンは、結晶性ポリプロピレンであってよく、加熱殺菌のための耐熱性を更に向上させる観点から、プロピレンの単独重合体であるホモポリプロピレンを用いることが好ましい。ただし、本発明の効果を著しく損なわない範囲であれば、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体、或いは当該共重合体とホモポリプロピレンとの混合物を用いてもよい。

[0020] 基材層は、ポリプロピレンからなるフィルムであってよく、ポリプロピレ

ンをシート化して、該シートを通常的手段により延伸し、一軸或いは二軸に配向したフィルムとしてもよい。基材層には、公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、安定剤、ステアリン酸カルシウム、脂肪酸アミド、エルカ酸アミド等の滑剤、帯電防止剤などの有機添加剤、シリカ、ゼオライト、サイロイド、ハイドロタルサイト、シリコン粒子等の粒子状滑剤などの無機添加剤が目的に応じて添加されてもよい。

[0021] 基材層の厚みは、特に制限されないが、例えば、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、 $6\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0022] [樹脂層]

樹脂層は、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含む。加熱殺菌を行う場合、上述した基材層は熱による収縮を起こす。基材層に直接蒸着層を積層したバリアフィルムの場合、この加熱殺菌時の基材層の収縮により蒸着層が破壊されてバリア劣化を起こす。これに対し、本発明のように、樹脂層を設けることで収縮により蒸着層にかかる応力を緩和することができ、その結果蒸着層が破壊されにくくなるものと考えられる。

[0023] 樹脂層は、プロピレンと他のモノマーとの共重合体からなるものであってよい。他のモノマーとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンを使用することが好ましい。

[0024] 樹脂層は、蒸着層側表面の軟化温度が、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲に少なくとも1つあることが必要である。軟化温度とは、局所熱分析(LTA)により得られる温度の値であり、軟化の挙動を示す指標である。軟化温度を評価するためには、加熱機構を有するカンチレバーから構成されたナノサーマル顕微鏡を備える原子間力顕微鏡を用いる。試料台に固定した固定状態の試料表面にカンチレバーを接触させて、コンタクトモードにてカンチレバーに一定の力(触圧)を加え、電圧を印加することにより加熱していくと、試料表面が熱膨張し、カンチレバーは上昇する。さらにカンチレバーを加熱すると、試料表面は軟化し大きな硬度の変化がみられ、カンチレバーは加工し、試料表面に入り込む。このときの急激な変位の変化を検知する。この電圧の

変化点が軟化点であり、電圧を温度に変換することで軟化温度を算出する。このような測定を行うことで、ナノスケール領域の局所的、且つ表面近傍の軟化温度を知ることができる。

- [0025] 原子間力顕微鏡 (AFM) は、オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製のMPF-3D-SA (商品名)、Zthermシステム (商品名) を用いる。特にこの装置に限定されることはなく、ブルカー・ジャパン社のNano Thermal Analysis (商品名) シリーズやnanolR (商品名) シリーズでも測定可能である。さらに、他のメーカーAFMに付属として、Nano Thermal Analysis (商品名) を取り付けて、測定することも可能である。
- [0026] カンチレバーはアナシス・インストゥルメンツ社製のAN2-200 (商品名) を用いる。特にこのカンチレバーに限定されることはなく、レーザー光を十分に反射することができ、電圧を印加することができれば、他のカンチレバーを使用してもよい。
- [0027] カンチレバーに印加する電圧範囲は測定対象の樹脂等にもよるが、1Vから10Vまでが好ましく、試料の損傷も少なく、より空間分解能を高く測定するためには、3Vから8Vまでがより好ましい。
- [0028] 測定可能な軟化温度範囲は測定対象の樹脂等にもよるが、一般的に測定開始温度は常温の25℃程度から測定終了温度は400℃程度まで測定することができる。軟化温度を算出する温度範囲については、25℃以上300℃以下であることが好ましい。
- [0029] 軟化温度の測定においては、カンチレバーに触圧を一定にして熱をかけるが、触圧は試料に接する必要がある、表面を破壊しない力とする必要がある。カンチレバーのばね定数は0.1~3.5N/mが好ましく、タッピングモードとコンタクトモードの両モードでの測定を行なうためには、0.5~3.5N/mのばね定数のカンチレバーを用いるのが好ましい。触圧は0.1~3.0Vが好ましい。
- [0030] カンチレバーの昇温速度については、カンチレバーが備える加熱機構等に

もよるが、一般的に0.1 V/秒以上10 V/秒以下の昇温速度で加熱することが好ましい。より好ましくは0.2 V/秒以上5 V/秒以下の昇温速度で加熱することが好ましい。試料表面が軟化すると、カンチレバーが試料に侵入するようになり、針は降下する。カンチレバーの侵入量は軟化曲線のピークトップが認識できる深さが必要であるため、3~500 nmが好ましい。侵入量が大きいと、カンチレバーが破損することがあるため、より好ましくは5~100 nmである。

[0031] 特にこれらに限定されるわけではないが、膨張の曲線と軟化の曲線を必要に応じた関数によってそれぞれ近似し、これらの交点を算出することで、軟化点や軟化温度とする方法でもよい。または、変位のピークトップを軟化点や軟化温度とする解析方法でもよい。膨張若しくは軟化において、定常状態からのある一定値までの変位としてもよい。

[0032] 試料の正確な温度を計測するため、試料測定後に校正曲線を作成してもよい。校正用サンプルとしては、ポリカプロラクトン（融点：55℃）、低密度ポリエチレン（LDPE、融点：110℃）、ポリプロピレン（PP、融点：164℃）、ポリエチレンテレフタレート（PET、融点：235℃）の4種類を用いてもよい。それぞれ測定位置を変えて2回測定し、その平均値を表面軟化温度として検量線を作成して、校正曲線を作成する。この校正曲線を使用して、電圧を軟化点とし、温度に換算し軟化温度とする。

[0033] 上記軟化温度が100℃以上であれば、耐熱性が低くなりすぎず、加熱殺菌時に軟化してしまい、密着性の低下やバリアの劣化を引き起こすおそれが少ない。また、150℃以下であれば、表層が硬くなりすぎず、ラミネート等をした際に他の層との応力が緩和され、バリア層が破壊されにくく、バリア劣化を引き起こすおそれが少ない。このような観点から、上記軟化温度は、105℃以上が好ましく、また145℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましい。

[0034] プロピレンと他のモノマーとの共重合体において、共重合体における他のモノマーの共重合体比は、好ましくは2~10モル%、より好ましくは3~

6モル%である。他のモノマーの共重合体比が2モル%以上であれば、蒸着層との密着性をより十分に確保することができる。また、10モル%以下であれば、樹脂層の耐熱性がより十分に確保され、加熱殺菌時に密着性の低下を抑制することができる。

[0035] 樹脂層の厚みは、0.3  $\mu\text{m}$ 以上である。厚みが0.3  $\mu\text{m}$ 以上であれば、均一に積層することができ、厚みのばらつきを抑えることができる。また、加熱殺菌時の蒸着層への応力を十分に緩和することができ、バリア劣化を抑制することができると考えられる。このような観点から、樹脂層の厚みは、好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上である。一方、樹脂層の厚みの上限値は、特に制限はないが、基材全体の耐熱性をより十分に確保する観点から、好ましくは2.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは1.8  $\mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 上記基材層及び樹脂層に用いられるポリプロピレンや、ポリプロピレンと他のモノマーとの共重合体は、リサイクルされた樹脂を使用してもよく、また植物などのバイオマス由来の原料を重合して得られた樹脂を使用してもよい。これらの樹脂を使用する場合、単独で使用しても、通常の化石燃料から重合された樹脂と混合して使用してもかまわない。

[0037] [蒸着層]

蒸着層は、例えば水蒸気や酸素に対するガスバリア性向上の観点から上記樹脂層上に設けられるものであり、透明性を有するものであることが好ましい。蒸着層は無機酸化物を含むものであり、無機酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化錫、酸化マグネシウム或いはこれらの混合物を用いることができる。各種殺菌耐性を考慮すると、これらの中では、特に酸化アルミニウム及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

[0038] 無機酸化物の蒸着層の厚みは、5~300 nmである。蒸着層の厚みが5 nm以上であれば、均一で十分な膜厚の膜が得られやすく、ガスバリアフィルムとしての機能を十分に果たすことが可能となる。また、蒸着層の厚みが300 nm以下であれば、蒸着層にフレキシビリティを付与することができ

、成膜後に折り曲げや引っ張りなどの外的要因が加わっても蒸着層に亀裂を生じにくくなる。このような観点から、蒸着層の厚みは、好ましくは6 nm以上であり、好ましくは150 nm以下、より好ましくは100 nm以下である。

[0039] 蒸着層は、通常の真空蒸着法により形成することができる。また、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法やイオンプレーティング法、プラズマ気相成長法（CVD）などを用いることも可能である。ただし生産性を考慮すれば、現時点では真空蒸着法が最も優れている。真空蒸着法の加熱手段としては、電子線加熱方式や抵抗加熱方式、誘導加熱方式のいずれかの方式を用いることが好ましいが、蒸発材料の選択性の幅広さを考慮すると電子線加熱方式を用いることがより好ましい。また、蒸着層と樹脂層との密着性及び蒸着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することも可能である。また、蒸着膜の透明性を上げるために、蒸着の際、酸素等の各種ガスなどを吹き込む反応蒸着を用いても一向にかまわない。

[0040] 樹脂層と蒸着層との密着性を向上させるために、樹脂層の蒸着層側表面にプラズマ処理、コロナ処理等の表面処置を行ってもよく、また、樹脂層と蒸着層との間にアンカーコート層を設けてもかまわない。アンカーコート層を設けることで、加熱殺菌後の密着性やアリア性等をより向上させることができる。アンカーコート層を設けるためのコーティング剤としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらのコーティング剤の中でも、耐熱性及び層間接着強度の観点から、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0041] [ガスバリア層]

ガスバリア層は、蒸着層を保護し、バリア性を補完する目的で設けられる。ガスバリア層は、ケイ素化合物又はその加水分解物と、水酸基を有する水溶性高分子と、を含む塗布液から形成されたものであってよい。

- [0042] 水酸基を有する水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。特にポリビニルアルコール（PVA）をコーティング剤に用いた場合、ガスバリア性がより優れるものとなるため好ましい。
- [0043] ケイ素化合物としては、例えば、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ （ $\text{OR}^1$ 及び $\text{OR}^3$ は、それぞれ独立に加水分解性基であり、 $\text{R}^2$ は有機官能基である。）から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ としては、テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕を用いることが好ましい。テトラエトキシシランは、加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定であるので好ましく用いられる。また、 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ 中の $\text{R}^2$ としてはビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、ウレイド基、イソシアネート基の中から選択されることが好ましい。
- [0044] ガスバリア層は、水溶性高分子を水或いは水／アルコール混合溶媒で溶解させたものに、ケイ素化合物を直接あるいは予め加水分解させるなどの処理を行ったものを混合し、この混合溶液を上記蒸着層上にコーティング後、加熱乾燥して形成される。この溶液中にガスバリア性を損なわない範囲で、イソシアネート化合物、シランカップリング剤、或いは分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤等の公知の添加剤を必要に応じて添加することも可能である。
- [0045] 水溶性高分子にPVAを用いた場合、混合溶液中のPVAの割合は、混合溶液の全固形分量を基準として、質量比で20質量%以上50質量%以下であることが好ましく、25質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。PVAの割合が20質量%以上であると、膜の柔軟性が保持され、ガスバリア層を形成しやすくなる。一方、PVAの割合が50質量%以下であれば、ガスバリアフィルムにより十分なガスバリア性を付与することができる。
- [0046] <包装袋>

本実施形態に係る包装袋は、上述したガスバリアフィルム上に接着層を介してシーラント層を積層して包装材を製造し、該包装材を製袋して袋形状とすることで得ることができる。シーラント層としては、例えば、延伸又は未延伸のポリプロピレンフィルムを使用してもよい。シーラント層の厚さは、特に制限されるものではないが、例えば20 $\mu\text{m}$ 以上であってよく、200 $\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0047] 接着層は、ガスバリアフィルムとシーラント層とを接着する。接着層を構成する接着剤としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、カーボネートポリオールなどの主剤に対し、二官能以上のイソシアネート化合物を作用させたポリウレタン樹脂等が挙げられる。各種ポリオールは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用してもよい。接着層は接着促進を目的として、上述のポリウレタン樹脂に、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、リン化合物、シランカップリング剤などが配合されてもよい。接着層の塗布量としては、所望の接着強度、追随性、及び加工性等を得る観点から、例えば、0.5~10 $\text{g}/\text{m}^2$ であってよい。接着層には、環境配慮の観点から高分子成分がバイオマス由来であるものや生分解性を持つものを使用してもよい。また、接着層にはバリア性を有する接着剤を用いてもよい。

[0048] 包装袋は、1枚の包装材をシーラント層が対向するように二つ折りにした後、3方をヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよく、2枚の包装材をシーラント層が対向するように重ねた後、4方をヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよい。包装袋は、内容物として食品、医薬品等の内容物を収容することができる。また、包装袋は、スタンディングパウチ等の屈曲部（折り曲げ部）を有する形状であってもよい。本実施形態に係る包装袋は、屈曲部を有する形状であって高いガスバリア性を維持することができる。

[0049] 包装袋の他の形態としては、口栓付きの包装袋が挙げられる。口栓付きの包装袋の構造としては、包装袋を形成する2枚のガスバリアフィルムに口栓

を挟み込んで固定したり、包装袋の一面に穴をあけて注出口を接着して固定した構造が挙げられる。注出口は、包装袋の上面に設けることもでき、包装袋の斜め上方に設けてもよく、あるいは包装袋の側面又は底面に設けることもできる。内容物が液状又はゲル状の食品である場合には、直接口をつけて吸出し可能なように、注出口栓（いわゆるスパウト）に加え容器底部に届くストローを設けるものとしてもよい。

[0050] 図2は、口栓付き包装袋（スパウト付きガゼット袋）の一実施形態を示す斜視図である。図2に示す口栓付き包装袋100は、包装袋140を形成するガスバリアフィルムのシール部130に口栓104を挟み込んで固定した構造を有しており、口栓104には、容器底部に届くストロー105が設けられている。また、口栓付き包装袋100は、口栓キャップ104aを閉めることで密封可能となっている。口栓付き包装袋100を構成する包装袋140は、内容物を充填した際に袋の下部が広がり、下膨れ形状となることで自立させることが可能なガゼット袋であってよい。

[0051] また、本実施形態のガスバリアフィルムは、ポリオレフィンを含む基材層とポリオレフィンを含む樹脂層とを備えているため、柔らかく、かつ屈曲後でも高いガスバリア性を保つため、絞り出しパウチとしても好適に用いることができる。絞り出しパウチには、再封可能な口栓を設けてもよく、使い切りとしてパウチを切りとって注出口を設ける構造でもよい。

[0052] 口栓付き包装袋の他の形態として、清涼飲料やアルコール飲料などの液体を収容するバッグ（内袋）をカートン（外箱）に収めたバッグインボックスが挙げられる。本実施形態のガスバリアフィルムは、バッグインボックスの上記バッグ、特に注出用の口栓（チューブ）を備えたバッグ本体に使用することができる。

[0053] 上述したいずれの口栓付き包装袋の場合でも、口栓部分、あるいはキャップも含めた口栓全体に、ガスバリアフィルムの基材層及び樹脂層と同じ樹脂を使用することが、リサイクル性を向上させる観点から好ましい。

[0054] また、本実施形態のガスバリアフィルムは、チューブ容器の胴部に用いる

ことができる。チューブ容器は一般的に、ガスバリアフィルムからなる胴部と、押出成形で製造される注出口部により構成される。注出口部は内容物を排出する口栓部と、胴部に保持された内容物を口栓部に導くための肩部で構成される。

[0055] 図3は、チューブ容器の一実施形態を示す正面図である。図3に示すチューブ容器500は、ガスバリアフィルムからなる胴部510と、胴部510の一端に取り付けられた注出口部520と、注出口部520に取り付けられるキャップ530と、を備える。胴部510は、シール部513でガスバリアフィルムのシーラント層同士が貼り合わされ、かつ注出口部520が取り付けられる一端とは反対側の他端に位置する底部511が閉塞されることで、内容物を収容することができるように形成された筒状の部材である。注出口部520は、内容物を排出する口栓部522と、胴部510に保持された内容物を口栓部522に導くための肩部521とで構成される。キャップ530は、口栓部522の開口の閉塞及び開放を可能とする部材である。

[0056] 本実施形態のガスバリアフィルムはガスバリア性を備え、かつ屈曲後でも高いガスバリア性を保つため、内容物の絞り出し時に繰り返し折り曲げ・屈曲を受ける上述したチューブ容器の胴部への使用に適している。チューブ容器の一種であるラミネートチューブの胴部の層構成としては、例えば最内層から、第1樹脂層（シーラント層）、接着層、金属酸化物層、アンカーコート層、基材層、接着層、第2樹脂層（シーラント層）とすることができ、あるいは最内層から第2樹脂層（シーラント層）、接着層、基材層、アンカーコート層、金属酸化物層、接着層、第1樹脂層（シーラント層）とすることもできる。印刷層は第2樹脂層の一面に設け、接着層を介して基材に貼り合わせても、第1樹脂層の一面に設け、接着層を介して基材の金属酸化物層形成面と貼り合わせてもよい。あるいは、チューブ容器胴部としては、最外層の第1または第2の樹脂層をシーラント層とはせず、ヒートシールを目的とはしない基材層同様の樹脂層とし、ガスバリアフィルムの端部（シール部）において最内層であるシーラント層同士を対向させ貼り合わせることで胴部

を筒状に形成することもできる。この場合は最外層をシーラント層とする必要がないため、最外層の材料として高密度ポリエチレンやポリプロピレン樹脂を選ぶことができ、チューブ容器の耐久性・美粧性を高めることができる。また、シーラント層は一般的に60-100 $\mu$ mの厚みを必要とするため、最外層にシーラント層ではない基材（厚みは20-30 $\mu$ m程度）を使用することで、容器全体のプラスチック使用量を大きく減らすことができる。第1樹脂層を最内層側のシーラント層とする構成では、最外層を基材層として第2樹脂層を設けないことで、さらにチューブ容器全体のプラスチック使用量を減らすことができる。この場合、印刷層は最外層の基材上に形成し、オーバープリントニスで保護してもよい。最外層にシーラント層を設けないチューブ容器では、胴部の積層体の厚みが、積層体の両面にシーラント層を設けるチューブ容器よりも薄いため、ガスバリア層にかかる屈曲時の応力が相対的に大きいと考えられるが、本発明の積層体はガスバリア性を備え、かつ屈曲後も高いガスバリア性を保つため、好ましく用いることができる。チューブ容器の形状としては、最後まで内容物が絞り出しできるように、肩部を胴部に対しテーパーを設けず垂直に設けることもできる。ガスバリアフィルムの基材層とシーラント層とを同じ樹脂とすることで、リサイクル適合性を向上できる。チューブ容器の注出口部及びキャップの材料は特に限定されないが、基材層と同じ樹脂とすることで、さらにリサイクル適合性を向上させることができる。チューブ容器では、最初の開封までの密封を行うために、口栓部の外方から開口部を閉塞する易剥離性のフィルムを貼り付けることがある。本実施形態のガスバリアフィルムは、易剥離性シーラントと組み合わせて、このような開口部封止用蓋材としても用いることができる。

## 実施例

[0057] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0058] <実施例1>

ホモポリプロピレン樹脂とエチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂（

エチレン含有量：3.2モル%)を共押出してホモポリプロピレンを含む基材層と、エチレン-プロピレンランダム共重合体を含む樹脂層との積層体(総厚：20 $\mu$ m)を作製した。樹脂層の厚みは表1に示す厚みとした。

[0059] 続いて、樹脂層上に、アクリル系プライマー溶液をグラビアコートにより塗布乾燥し、厚さ0.1 $\mu$ mのアンカーコート層を形成した。次に、アンカーコート層上に、減圧下の酸素雰囲気中で高周波励起イオンプレーティングによる反応性蒸着により、厚さ30nmの酸化ケイ素の薄膜を蒸着し、無機酸化物の蒸着層を形成した。更に、蒸着層上に、下記に示すA液とB液とC液を配合比(質量%)で70/20/10に混合した溶液をグラビアコート法により塗布した後、80 $^{\circ}$ C20秒の条件下にて乾燥し、厚さ0.3 $\mu$ mのガスバリア層を形成した。このようにして実施例1のガスバリアフィルムを得た。

A液：テトラエトキシシラン(以下TEOSとする)17.9gとメタノール10gに塩酸(0.1N)72.1gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分5質量%(SiO<sub>2</sub>換算)の加水分解溶液。

B液：ポリビニルアルコールの5質量%水/メタノール溶液(水/メタノール重量比=95/5)。

C液： $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシランとイソプロピルアルコール(IPA溶液)に塩酸(1N)を徐々に加え、30分間攪拌し加水分解させた後、水/IPA=1/1溶液で加水分解を行い、固形分5質量%(R<sup>2</sup>Si(OH)<sub>3</sub>換算)に調整した加水分解溶液。

[0060] <実施例2>

エチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂(エチレン含有量：5.0モル%)を用い、樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0061] <実施例3>

エチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂に代えて、エチレン-1-ブテン-1-プロピレンランダム共重合体樹脂(エチレン含有量：2.5モル

%、1-ブテン含有量：3.5モル%)を用い、樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0062] <実施例4>

樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0063] <実施例5>

エチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂(エチレン含有量：1.0モル%)を用い、樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0064] <比較例1>

エチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂に代えて、ホモポリプロピレン樹脂を使用した以外は、実施例1と同様の操作により、樹脂層を含まないガスバリアフィルムを得た。

[0065] <比較例2>

エチレン-プロピレンランダム共重合体樹脂に代えて、エチレン-1-ブテン-1-プロピレンランダム共重合体樹脂(エチレン含有量：3.2モル%、1-ブテン含有量：15モル%)を用い、樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0066] <比較例3>

樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0067] <比較例4>

樹脂層の厚みを表1に示す厚みとした以外は、実施例1と同様の操作によりガスバリアフィルムを得た。

[0068] [評価]

(軟化温度測定)

以下に示す方法で、樹脂層の軟化温度を測定した。なお、測定は無機酸化

物の蒸着層を積層する前の樹脂層の表面、若しくは蒸着層を積層した後にミクロトームにて断面出しを行なった面のどちらで測定してもよい。なお、比較例1については、基材層の表面の軟化温度を測定した。

[0069] 原子間力顕微鏡（AFM）はオックスフォード・インストゥルメンツ株式会社製のMPF-3D-SA（商品名）、Zthermシステム（商品名）、カンチレバーはばね定数：1.5N/mのアナシス・インストゥルメンツ社製のAN2-200（商品名）を用いて、軟化温度の測定を行った。

[0070] カンチレバーの触圧は0.2V、昇温速度を0.5V/秒として加熱した。その結果、試料表面が熱で膨張し、針が上昇した。さらに、加熱すると、軟化し針が下降した。試料表面に対してカンチレバーが50nm侵入したところで、測定終了とした。

[0071] 試料の正確な温度を計測するため、校正曲線の作成を行った。キャリブレーション用サンプルとしては、ポリカプロラクトン（融点：55℃）、低密度ポリエチレン（LDPE、融点：110℃）、ポリプロピレン（PP、融点：164℃）、ポリエチレンテレフタレート（PET、融点：235℃）の4種を用いた。それぞれ測定位置を変えて2回測定し、その平均値を表面軟化温度として検量線を作成して、校正曲線を作成した。膨張の曲線と軟化の曲線を近似し、これらの交点を算出することで軟化温度とした。結果を表1に示す。

[0072] （酸素透過率測定）

実施例及び比較例で作製したガスバリアフィルムに、厚さ60μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により積層し、包装材を作製した。

[0073] 得られた包装材を用いて4辺をシール部とするパウチを作製し、内容物として水を充填した。その後、120℃30分のレトルト殺菌処理を行った。

[0074] レトルト処理後のパウチに対し、酸素透過度測定を行った。測定は酸素透過度測定装置（Modern Control社製、OXTRAN 2/20）を用いて、温度30℃、相対湿度70%の条件で測定した。測定方法は

、J I S K - 7 1 2 6、B法（等圧法）、及びA S T M D 3 9 8 5 - 8 1に準拠し、測定値は単位  $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}]$  で表記した。結果を表1に示す。

[0075] [表1]

	樹脂層の厚み ( $\mu\text{m}$ )	軟化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	酸素透過率 ( $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ )
実施例 1	0.7	130	0.6
実施例 2	1.8	116	1.2
実施例 3	1.2	108	1.4
実施例 4	0.3	135	1.0
実施例 5	0.7	165	0.7
比較例 1	0	214	5.2
比較例 2	1.2	95	3.7
比較例 3	0.2	227	3.5
比較例 4	3.0	133	2.5

### 産業上の利用可能性

[0076] 本発明に係るガスバリアフィルムを用いた包装袋は、加熱殺菌を行ってもバリア劣化の少ない包材として使用できる。また、モノマテリアル包材として、リサイクル性に適したガスバリア性包装材料を提供することができる。

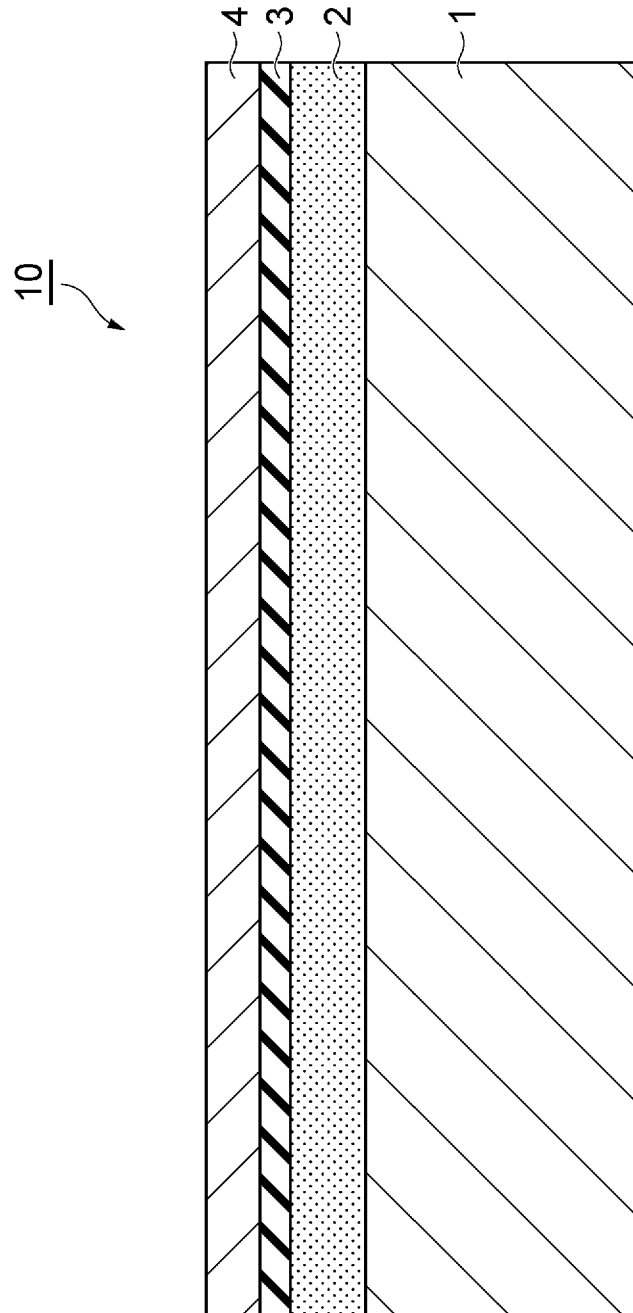
### 符号の説明

[0077] 1…基材層、2…樹脂層、3…蒸着層、4…ガスバリア層、10…ガスバリアフィルム、100…口栓付き包装袋、104…口栓、105…ストロー、140…包装袋、500…チューブ容器、510…胴部、520…注出口部、530…キャップ。

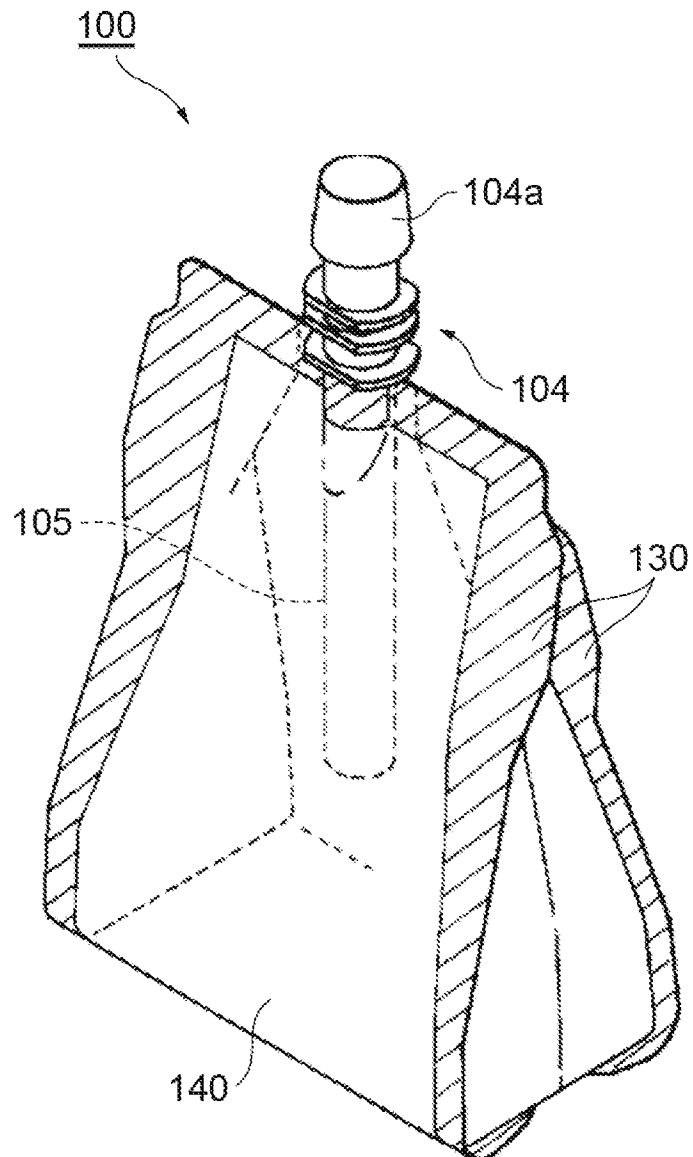
## 請求の範囲

- [請求項1]       ポリプロピレンを含む基材層と、プロピレンと他のモノマーとの共重合体を含む樹脂層と、無機酸化物の蒸着層と、ガスバリア層と、をこの順に備え、
- 前記蒸着層の厚みが5～300nmであり、前記樹脂層の厚みが0.3μm以上であり、
- 前記樹脂層の前記蒸着層側表面の軟化温度が、局所熱分析（LTA）にて測定したときに、100℃～170℃の範囲に少なくとも1つある、ガスバリアフィルム。
- [請求項2]       前記樹脂層が、プロピレンとα-オレフィンとの共重合体を含む、請求項1に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項3]       前記樹脂層の厚みが2.0μm以下である、請求項1又は2に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項4]       前記蒸着層が、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項5]       前記ガスバリア層が、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$ （ $\text{OR}^1$ 及び $\text{OR}^3$ は、それぞれ独立に加水分解性基であり、 $\text{R}^2$ は有機官能基である。）から選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物又はその加水分解物と、水酸基を有する水溶性高分子と、を含む塗布液から形成されたものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のガスバリアフィルム。
- [請求項6]       請求項1～5のいずれか一項に記載のガスバリアフィルムを含む包装袋。
- [請求項7]       請求項1～5のいずれか一項に記載のガスバリアフィルムを含むチューブ容器。

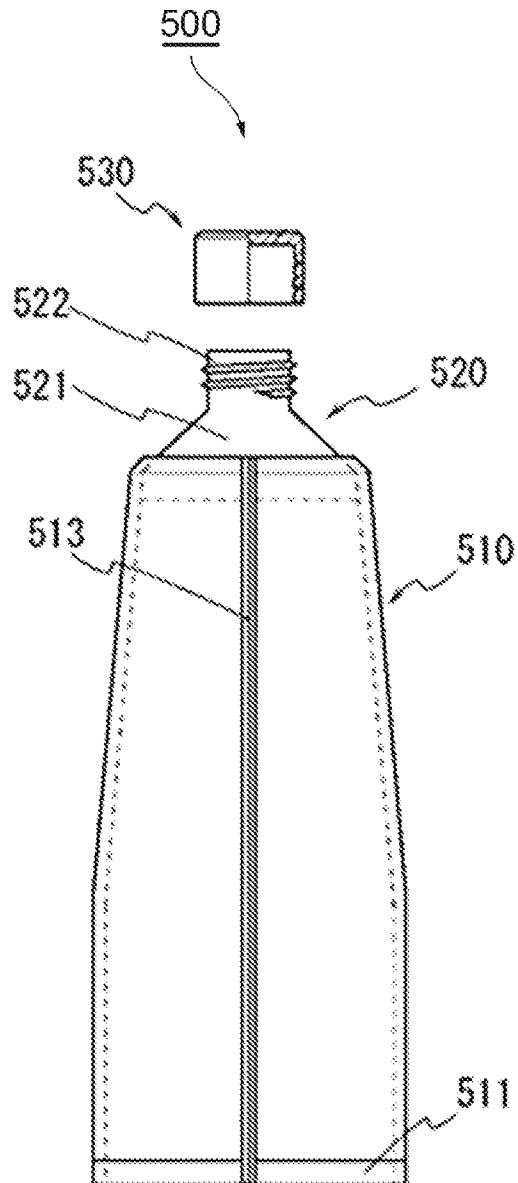
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/016307

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i FI: B32B27/32 E; B32B9/00 A; B65D65/40 D		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-290477 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 11 November 1997 (1997-11-11) claims, paragraphs [0001], [0017], [0019]-[0023], examples	1, 2, 4-7
Y	paragraphs [0021]-[0023]	1-7
X	JP 11-99587 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 13 April 1999 (1999-04-13) claims, paragraphs [0001], [0017]-[0021], [0024]-[0034], examples	1, 2, 6, 7
Y	claims, paragraphs [0001], [0017]-[0021], [0024]-[0034], examples	4, 5
Y	JP 7-329258 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 19 December 1995 (1995-12-19) claims, claim 1, paragraphs [0001], [0002], [0008], [0013], examples	1-7
A	WO 2009/084518 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 July 2009 (2009-07-09) entire text	1-7
A	JP 2001-9976 A (TOKUYAMA CORP.) 16 January 2001 (2001-01-16) entire text	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>09 June 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 July 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/016307**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-290477 A	11 November 1997	(Family: none)	
JP 11-99587 A	13 April 1999	(Family: none)	
JP 7-329258 A	19 December 1995	(Family: none)	
WO 2009/084518 A1	09 July 2009	US 2011/0052867 A1 entire text	
JP 2001-9976 A	16 January 2001	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i                  FI: B32B27/32 E; B32B9/00 A; B65D65/40 D</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 9-290477 A (凸版印刷株式会社) 11.11.1997 (1997 - 11 - 11) 特許請求の範囲、段落[0001][0017][0019]-[0023]、実施例	1, 2, 4-7								
Y	段落[0021]-[0023]	1-7								
X	JP 11-99587 A (凸版印刷株式会社) 13.04.1999 (1999 - 04 - 13) 特許請求の範囲、段落[0001][0017]-[0021][0024]-[0034]、実施例	1, 2, 6, 7								
Y	特許請求の範囲、段落[0001][0017]-[0021][0024]-[0034]、実施例	4, 5								
Y	JP 7-329258 A (東レ株式会社) 19.12.1995 (1995 - 12 - 19) 特許請求の範囲（請求項1）、段落[0001][0002][0008][0013]、実施例	1-7								
A	WO 2009/084518 A1 (東レ株式会社) 09.07.2009 (2009 - 07 - 09) 全文	1-7								
A	JP 2001-9976 A (株式会社トクヤマ) 16.01.2001 (2001 - 01 - 16) 全文	1-7								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
09.06.2021	06.07.2021									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	磯部 洋一郎 4S 4432									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/016307

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-290477 A	11.11.1997	(ファミリーなし)	
JP 11-99587 A	13.04.1999	(ファミリーなし)	
JP 7-329258 A	19.12.1995	(ファミリーなし)	
WO 2009/084518 A1	09.07.2009	US 2011/0052867 A1 全文	
JP 2001-9976 A	16.01.2001	(ファミリーなし)	