(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
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/078232 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/073160

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 22 日(22.12.2010)

(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 2009-293446 2009 年 12 月 24 日(24.12.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 **(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)** [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津曲　祐美 **(TSUMAGARI, Yumi)** [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地　東洋紡績株式会社　犬山工場内 Aichi (JP). 高津　洋二 **(Takatsu, Yoji)** [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地　東洋紡績株式会社　犬山工場内 Aichi (JP). 稲垣　京子 **(INAGAKI, Kyoko)** [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地　東洋紡績株式会社　犬山工場内 Aichi (JP). 大川　剛 **(OKAWA, Takeshi)** [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地　東洋紡績株式会社　犬山工場内 Aichi (JP). 森原　芳治 **(MORIHARA, Yoshiharu)** [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地　東洋紡績株式会社　犬山工場内 Aichi (JP). 松田　修成 **(MATSUDA, Shyusei)** [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号　東洋紡績株式会社　本社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 植木　久一, 外 **(UEKI, Kyuichi** et al.**)**; 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号　フジタ東洋紡ビル９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, 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, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称 : ガスバリア性積層フィルム

(57) Abstract: Disclosed is a gas barrier multilayer film which has excellent gas barrier properties and excellent adhesion between layers. The gas barrier multilayer film is suppressed in decrease of the gas barrier properties and is free from separation of layers even after long-term exposure to a high temperature, high humidity environment or after retort processing. Specifically disclosed is a gas barrier multilayer film, in which (A) a first inorganic thin film layer, (C) a gas barrier resin composition layer and (D) a second inorganic thin film layer are sequentially arranged in this order on at least one surface of a plastic film with or without another layer interposed therebetween. The gas barrier resin composition layer (C) is formed from a gas barrier resin composition that contains (a) a gas barrier resin that is composed of an ethylene-vinyl alcohol copolymer, (b) an inorganic layered compound and (c) at least one additive selected from among coupling agents and crosslinking agents. The content of the inorganic layered compound (b) is 0.1-20% by mass of the total 100% by mass of the gas barrier resin (a), the inorganic layered compound (b) and the additive (c).

(57) 要約:　高温高湿の環境下に長期間曝された際や、レトルト処理後であっても、ガスバリア性の低下が少なく層間剥離が起こらない、優れたガスバリア性及び層間密着性を有するガスバリア性積層フィルムを提供する。プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、（Ａ）第１無機薄膜層、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び（Ｄ）第２無機薄膜層が、他の層を介して又は介さずにこの順に積層されており、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層が、エチレン－ビニルアルコール系共重合体からなるガスバリア性樹脂（ａ）と無機層状化合物（ｂ）とカップリング剤及び架橋剤から選ばれる少なくとも１種の添加剤(ｃ)とを含んでなるガスバリア性樹脂組成物から形成され、無機層状化合物（ｂ）の含有量が、ガスバリア性樹脂（ａ）、無機層状化合物（ｂ）及び前記添加剤(ｃ)の合計１００質量％中０．１質量％～２０質量％である。

WO 2011/078232 A1

明　細　書

発明の名称 ： ガスバリア性積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、透明性を有し、水蒸気や酸素等に対するバリア性に優れ、食品、医薬品、工業製品等の包装フィルムとして有用であるほか、長期の安定したガスバリア性や耐久性が求められる太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途においても好適に用いられるガスバリア性積層フィルムに関する。詳しくは、高温高湿の環境下に長期間曝されたり、レトルト処理されても、良好なガスバリア性と密着性（ラミネート強度）を発現することができるガスバリア性積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、ガスバリア性フィルムとして、プラスチックフィルムの表面に、アルミニウム等の金属薄膜や、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜を積層させたフィルムが知られていた。なかでも、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、これらの混合物等の無機酸化物の薄膜を積層させたフィルムは、透明であり内容物の確認が可能であることから、食品用途で広く用いられている。

[0003] しかしながら、これらの無機薄膜を積層させたフィルムは、薄膜形成の工程でピンホールやクラック等が発生し易く、さらに加工工程において無機薄膜層がひび割れてクラックが発生し易いため、期待通りの十分なガスバリア性は得られていない。そこで、このような欠点を改善する方法として、無機薄膜の上にさらにガスバリア性層を設ける試みがなされている。例えば、無機薄膜上に特定の粒径及びアスペクト比の無機層状化合物を含有する樹脂層をコートしたガスバリア性フィルムが提案されている（特許文献１）。

[0004] また、プラスチックフィルムの表面に高いガスバリア性を有する樹脂組成物をコートしたフィルムも多く提案されている。このようなフィルムに用いられる樹脂組成物においては、さらにガスバリア性を向上させる方法として

、樹脂組成物中に無機層状化合物等の扁平形態の無機物を分散させる方法が知られており、例えば、基材フィルム上に、エチレンービニルアルコール系共重合体、水溶性ジルコニウム系架橋剤及び無機層状化合物からなるバリアコート層を設けることが提案されている（特許文献２）。

[0005] しかし、これらの方法によれば、ボイル時や高湿下での特性の改良は認められるものの、太陽電池や電子ペーパー等の工業用途として必要な高温高湿環境下での長期間使用に耐えうるガスバリア性は得られていない。また、レトルト後のガスバリア性及びラミネート強度も充分に満足しうるレベルには至っておらず、安定した品質のガスバリア性フィルムは得られていないのが現状であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第３６８１４２６号公報

特許文献2：特開２００８－２９７５２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、各種食品、医薬品、工業製品等の包装フィルムのほか、太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途にも用いることができる、優れたガスバリア性及び層間密着性を有するガスバリア性積層フィルムを提供することにある。特に、高温高湿の環境下に長期間曝された際や、レトルト処理後であっても、ガスバリア性の低下が少なく層間剥離が生じにくいガスバリア性積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決することができた本発明のガスバリア性積層フィルムは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、（Ａ）第１無機薄膜層、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び（Ｄ）第２無機薄膜層が、他の層を介

して又は介さずにこの順に積層されており、前記（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層が、エチレン－ビニルアルコール系共重合体からなるガスバリア性樹脂（ａ）と、無機層状化合物（ｂ）と、カップリング剤及び架橋剤から選ばれる少なくとも１種の添加剤（ｃ）とを含んでなるガスバリア性樹脂組成物から形成され、該ガスバリア性樹脂組成物中の無機層状化合物（ｂ）の含有量が、前記ガスバリア性樹脂（ａ）、前記無機層状化合物（ｂ）及び前記添加剤（ｃ）の合計１００質量%中、０．１質量%～２０質量%であることを特徴とする。

[0009] 前記無機層状化合物（ｂ）は、スメクタイトであることが好適である。

前記（Ａ）第１無機薄膜層及び／又は前記（Ｄ）第２無機薄膜層は、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを含む多元系無機酸化物を含有することが好ましい。

[0010] 前記添加剤（ｃ）としてカップリング剤を用いる場合、前記カップリング剤は、有機官能基を１種類以上有するシランカップリング剤であることが好ましい。前記添加剤（ｃ）として架橋剤を用いる場合、前記架橋剤は、水素結合性基用架橋剤であることが好ましい。前記添加剤（ｃ）の含有量（カップリング剤と架橋剤を含有する場合には合計含有量）は、前記ガスバリア性樹脂（ａ）、前記無機層状化合物（ｂ）及び前記添加剤（ｃ）の合計１００質量%中、０．３質量%～２０質量%であることが好ましい。

[0011] また、前記（Ａ）第１無機薄膜層と前記（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層との間に、（Ｂ）アンカーコート層を有することも好ましい態様である。この場合、前記（Ｂ）アンカーコート層を形成するアンカーコート剤組成物は、有機官能基を１種類以上有するシランカップリング剤を含有していることが好ましい。この場合、前記アンカーコート剤組成物中の前記シランカップリング剤の含有量は、アンカーコート剤組成物１００質量%中、０．１質量%～１０質量%であることが好ましい。

[0012] さらに、前記（Ｂ）アンカーコート層、前記（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び前記（Ｄ）第２無機薄膜層からなる積層構造を一つの繰り返し単位

とし、該単位が２以上繰り返されてなる態様も好適である。

[0013] さらに、前記プラスチックフィルムと前記（Ａ）第１無機薄膜層との間に、プライマーコート層を有する態様も好適である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高温高湿の環境下に長期間曝された際や、レトルト処理後であっても、長期に安定性した酸素、水蒸気に対する優れたガスバリア性を持ち、また層間接着力が高くラミネート強度に優れたガスバリア性積層フィルムが得られる。かかるガスバリア性積層フィルムは、特に、レトルト処理を行ってもガスバリア性及び層間接着力の低下が少なく、各種用途に適した実用性の高いものであり、しかも生産安定性に優れ、均質な特性が得られやすいという利点がある。したがって、このような本発明のガスバリア性積層フィルムは、各種食品、医薬品、工業製品等の包装フィルムのほか、太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途にも好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明のガスバリア性積層フィルムは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、（Ａ）第１無機薄膜層、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び（Ｄ）第２無機薄膜層が、他の層を介して又は介さずにこの順に積層されている。以下、本発明のガスバリア性積層フィルムについて、各層ごとに説明する。

[0016] １．プラスチックフィルム

まず、本発明で用いるプラスチックフィルムは、有機高分子からなるフィルムであればよく、特に制限はされない。前記有機高分子としては、ポリエステルのほか、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリ乳酸等を挙げることができる。

[0017] 前記ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

ブチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレート等が挙げられる。また、これらを主成分とする共重合体であってもよい。ポリエステルが共重合体である場合、そのジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の多官能カルボン酸；アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；等が用いられ、グリコール成分としては、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール；ｐ－キシリレングリコール等の芳香族グリコール；１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール；平均分子量が１５０～２００００のポリエチレングリコール；等が用いられる。

[0018] 特に、本発明のガスバリア性フィルムを、太陽電池用のバリアフィルム、有機エレクトロルミネッセンス用のバリアフィルム、電子ペーパー用のバリアフィルム等として用いる場合には、前記プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレートからなるフィルムが好ましい。とりわけ、太陽電池用のバリアフィルムとして用いる場合には、耐加水分解性が高いことが求められるため、プラスチックフィルムの酸価は１０当量／トン以下であることが好ましく、より好ましくは５当量／トン以下である。前記プラスチックフィルムがポリエチレンテレフタレートで構成される場合、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度（ＩＶ値）は０．６０以上が好ましく、より好ましくは０．６５以上であり、０．９０以下が好ましく、より好ましくは０．８０以下である。なお、ＩＶ値は、フェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（６／４質量比）の混合溶媒中、３０℃で測定した値である。また、前記ポリエチレンテレフタレート中の環状三量体の含有量は０．７質量%以下が好ましく、より好ましくは０．５質量%以下である。

[0019] 前記プラスチックフィルムを構成する有機高分子は、フィルム強度、透明性、耐熱性等を損なわない範囲で、必要に応じて、さらに他のモノマーを少

量共重合したり、他の有機高分子をブレンドしても良い。また、前記有機高分子には、例えば、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤等の公知の添加剤を添加してもよい。

[0020] 前記プラスチックフィルムの厚さは１μｍ以上が好ましく、より好ましくは２μｍ以上、さらに好ましくは３μｍ以上であり、５００μｍ以下が好ましく、より好ましくは３００μｍ以下、さらに好ましくは１００μｍ以下である。

前記プラスチックフィルムの透明度は、特に限定されるものではないが、透明性が求められる包装材料として使用する場合には、５０％以上の光線透過率をもつものが望ましい。

[0021] 前記プラスチックフィルムは、例えば、溶融押出しによりフィルム化した後、必要に応じ、長手方向及び／又は幅方向に延伸、冷却、熱固定を施すことにより得ることができる。フィルム化の方法としては、押出し法、キャスト法など、公知の方法を採用することができる。

なお、前記プラスチックフィルムは、単層型フィルムであってもよいし、積層型フィルムであってもよい。積層型フィルムとする場合の各層のフィルムの種類、積層数、積層方法等は特に限定されず、目的に応じて公知の方法から任意に選択することができる。

[0022] 前記プラスチックフィルムには、本発明の目的を損なわないかぎりにおいて、コロナ放電処理、グロー放電、火炎処理、表面粗面化処理等の表面処理が施されていてもよく、また、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾等が施されてもよい。

[0023] ２．（Ａ）第１無機薄膜層、（Ｄ）第２無機薄膜層

前記（Ａ）第１無機薄膜層及び（Ｄ）第２無機薄膜層は、金属又は無機酸化物からなる薄膜である。前記金属薄膜を形成する材料は、薄膜にできるものなら特に制限はないが、例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、インジウム等が挙げられ、コスト等の観点からアルミニウムが好ましい。また、前記無機酸化物薄膜を形成する材料は、薄膜にでき

るものなら特に制限はないが、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等が挙げられ、好ましくは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムである。これらの中でも、ガスバリア性に優れることから、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを含む多元系無機酸化物薄膜がより好ましく、酸化ケイ素・酸化アルミニウム二元系無機酸化物薄膜が最も好ましい。ここでいう酸化ケイ素とはＳｉＯやＳｉO_2等の各種珪素酸化物の混合物であり、酸化アルミニウムとは、ＡｌＯやＡｌ$_2O_3$等の各種アルミニウム酸化物の混合物である。

[0024] なお、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを含む多元系無機酸化物薄膜が、ガスバリア性に優れる理由は、多元系無機酸化物薄膜は薄膜中の無機物の比率により膜のフレキシブル性やガスバリア性を変化させることが可能であり、性能バランスの取れた良好な薄膜を得ることができるからである。また、後述するように第２無機薄膜層上に接着剤層やヒートシール層を設ける場合、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを含む多元系無機酸化物薄膜と接着剤層との間において高い密着力が得られやすく、ヒートシール層が剥離しにくいからである。

[0025] 前記酸化ケイ素・酸化アルミニウム二元系無機酸化物薄膜において、無機酸化物薄膜中に占める酸化アルミニウムの含有量は、２０質量%以上が好ましく、より好ましくは３０質量%以上、さらに好ましくは４０質量%以上であり、９９質量%以下が好ましく、より好ましくは７５質量%以下、さらに好ましくは６０質量%以下である。酸化ケイ素・酸化アルミニウム系二元系無機酸化物薄膜中の酸化アルミニウムの含有量が２０質量%以上であれば、ガスバリア性がより向上し、９９質量%以下であれば、蒸着膜の柔軟性が良好となり、ガスバリア性積層フィルムの曲げや寸法変化に強くなり、二元系とすることの効果がより向上する。

前記酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを含む多元系無機酸化物薄膜は、酸化ケイ素・酸化アルミニウムを含み、さらに他の無機酸化物を含んでいてもよく、このような多元系無機酸化物薄膜もガスバリア性積層体としての効果

は大きい。

[0026] なお、無機酸化物薄膜が酸化ケイ素・酸化アルミニウム二元系無機酸化物薄膜である場合、該無機酸化物薄膜の比重の値と無機酸化物薄膜中の酸化アルミニウムの含有量（質量%）との関係を、Ｄ＝０．０１Ａ＋ｂ（Ｄ：薄膜の比重、Ａ：薄膜中の酸化アルミニウムの質量%）で示すときに、ｂ値が１．６～２．２となるのが好ましく、さらに好ましくは１．７～２．１となるのがよい。もちろんこの範囲に限定されるものではないが、ｂ値が１．６よりも小さい領域のときには、酸化ケイ素・酸化アルミニウム系薄膜の構造が粗となり、一方、ｂ値が２．２よりも大きい領域の場合、酸化ケイ素・酸化アルミニウム二元系無機酸化物薄膜が硬くなる傾向にある。

[0027] 本発明において、（Ａ）第１無機薄膜層と（Ｄ）第２無機薄膜層は、同じ組成でも良く、異なる組成でも良い。さらに、（Ａ）第１無機薄膜層及び（Ｄ）第２無機薄膜層は、それぞれを２層以上の積層構成としてもよい。

[0028] 本発明において、（Ａ）第１無機薄膜層及び（Ｄ）第２無機薄膜層の膜厚は、いずれも１ｎｍ以上が好ましく、より好ましくは５ｎｍ以上であり、８００ｎｍ以下が好ましく、より好ましくは５００ｎｍ以下である。膜厚が１ｎｍ以上であれば、ガスバリア性がより向上する。なお、８００ｎｍを超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性の向上の効果は得られない。

[0029] （Ａ）第１無機薄膜層及び（Ｄ）第２無機薄膜層を形成する方法としては、特に制限はなく、蒸着法など公知の薄膜形成法を適宜採用すればよい。以下、無機薄膜層を形成する方法を、酸化ケイ素・酸化アルミニウム二元系無機酸化物薄膜を例に説明する。蒸着法による薄膜形成法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法（ＰＶＤ法）、あるいは化学蒸着法（ＣＶＤ法）等が適宜用いられる。例えば、真空蒸着法を採用する場合は、蒸着原料としてSiO_2とAl_2O_3の混合物、あるいはＳｉO_2とＡｌの混合物等が好ましく用いられる。これら蒸着原料としては通常粒子が用いられるが、その際、各粒子の大きさは蒸着時の圧力が変化しな

い程度の大きさであることが望ましく、好ましい粒子径は１ｍｍ～５ｍｍである。加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱などの方式を採用することができる。また、反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用することも可能である。さらに、基材（プラスチックフィルム）にバイアスを印加したり、基材（プラスチックフィルム）を加熱したり冷却する等、成膜条件も任意に変更することができる。このような蒸着材料、反応ガス、基板バイアス、加熱・冷却等は、スパッタリング法やＣＶＤ法を採用する場合にも同様に適用可能である。以上のような方法により、透明でガスバリア性に優れ、各種処理、例えば、煮沸処理やレトルト処理、さらには耐屈曲性試験にも耐えることができる優れた性能のガスバリア性積層フィルムを得ることが可能となる。

[0030] ３．（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層

本発明において（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層は、ガスバリア性樹脂組成物から形成される。前記ガスバリア性樹脂組成物は、エチレン－ビニルアルコール系共重合体（以下、「ＥＶＯＨ」と称することもある）からなるガスバリア性樹脂（ａ）と無機層状化合物（ｂ）と添加剤（ｃ）とを含んでなる。以下、ガスバリア性樹脂組成物を構成する個々の成分ごとに説明する。

[0031] ３－１．ガスバリア性樹脂（ａ）

ガスバリア性樹脂（ａ）として用いることができるＥＶＯＨとしては、例えば、エチレン－酢酸ビニル系共重合体をケン化して得られるものが挙げられる。ここで、エチレン－酢酸ビニル系共重合体とは、エチレンと酢酸ビニルと必要に応じてその他の単量体とからなる単量体成分を共重合して得られるものである。エチレン－酢酸ビニル系共重合体において、共重合前の単量体成分におけるエチレン比率（エチレンの含有率）は２０モル%～６０モル%であることが好ましく、より好ましくは２０～５０モル%である。エチレン比率が２０モル%以上であれば、高湿度下におけるガスバリア性がより向上し、また、レトルト処理後のラミネート強度の低下がより抑制される。一

方、エチレン比率が６０モル%以下であれば、ガスバリア性がより向上する。前記エチレン－酢酸ビニル系共重合体は、酢酸ビニル成分のケン化度が９５モル%以上のものが好ましい。酢酸ビニル成分のケン化度が９５モル%以上であればガスバリア性や耐油性がより良好となる。

[0032] 前記ＥＶＯＨは、溶剤中での溶解安定性を向上させるために、過酸化物等により処理して分子鎖切断し、低分子量化したものであってもよい。このとき用いることのできる過酸化物としては、例えば下記(i)～(vii)のタイプのものが挙げられる。

(i)過酸化水素（H_2O_2）

(ii) M_2O_2型（Ｍ：Ｎａ、Ｋ、NH_4、Ｒｂ、Ｃｓ、Ａｇ、Ｌｉ等）

(iii) M’O_2型（M’：Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｃｓ、Ｈｇ等）

(iv) Ｒ－Ｏ－Ｏ－Ｒ型（Ｒ：アルキル基、以下の「Ｒ」も同様）：過酸化ジエチル等の過酸化ジアルキル類

(v) Ｒ－ＣＯ－Ｏ－Ｏ－ＣＯ－Ｒ型：過酸化ジアセチル、過酸化ジアミル、過酸化ジベンゾイル等の過酸化アシル等

(vi) 過酸化酸型

ａ）－Ｏ－Ｏ－結合を持つ酸：過硫酸（H_2SO_5）、過リン酸（H_3PO_5）等

ｂ）Ｒ－ＣＯ－Ｏ－ＯＨ：過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸等

(vii)過酸化水素包含物：（ＮａＯＯＨ）$_2$／H_2O_2、（ＫＯＯＨ）$_2$／３H_2O_2等

これらの中でも特に(i)過酸化水素が、後に還元剤、還元性酵素もしくは触媒を用いて容易に分解できる点で好ましい。

[0033] 前記ＥＶＯＨを過酸化物で処理する方法としては特に限定されず、公知の処理方法を用いることができる。具体的には、例えば、ＥＶＯＨを溶解した溶液（以下、「ＥＶＯＨ溶液」と称することもある）に、過酸化物や分子鎖切断を行うための触媒（例えば、硫酸鉄等）を添加し、攪拌下で４０～９０℃で加熱する方法が挙げられる。

[0034] より詳しくは、過酸化物として過酸化水素を使用する方法を例にとると、

ＥＶＯＨ溶液（例えば、後述する溶剤中に溶解させた溶液）に過酸化水素（通常は３５質量%水溶液）を添加し、攪拌下で、温度４０℃～９０℃、１時間～５０時間の条件で処理すればよい。過酸化水素（３５質量%水溶液）の添加量は、溶液中のＥＶＯＨ１００質量部に対して３質量部～３００質量部程度である。また、分子鎖切断を行うための触媒として、酸化分解の反応速度を調整するため、金属触媒（$CuCl_2$、$CuSO_4$、MoO_3、$FeSO_4$、$TiCl_4$、SeO_2等）をＥＶＯＨ溶液当たり１ｐｐｍ～５０００ｐｐｍ（質量基準、以下同じ）程度添加してもよい。かかる処理の終了時点は、溶液の粘度が初期の１割程度以下となった点を一つの目安とすることができる。処理終了後の溶液から公知の方法にて溶媒を除去することにより、分子末端に０．０３ｍｅｑ／ｇ～０．２ｍｅｑ／ｇ程度のカルボキシル基を有する末端カルボン酸変性ＥＶＯＨを得ることができる。

[0035] 前記ガスバリア性樹脂（ａ）の含有量は、ガスバリア性樹脂（ａ）、無機層状化合物（ｂ）及び添加剤（ｃ）の合計１００質量%中、６６質量%以上であることが好ましく、より好ましくは７５質量%以上、さらに好ましくは７９質量%以上であり、最も好ましくは８３質量%以上であり、９９．６質量%以下であることが好ましく、より好ましくは９９質量%以下、さらに好ましくは９８質量%以下、最も好ましくは９１．５質量%以下である。ガスバリア性樹脂（ａ）の含有量を前記範囲内とすることにより、高温高湿下の長期使用やレトルト処理後のラミネート強度の低下をより効率よく抑制することができる。

[0036] ３－２．無機層状化合物（ｂ）

前記無機層状化合物（ｂ）としては、スメクタイト、カオリン、雲母、ハイドロタルサイト、クロライト等の粘土鉱物（その合成品を含む）を挙げることができる。具体的には、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチーブンサイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト、加水ハロイサイト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、金雲母、タルク

、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、バーミキュライト、ザンソフィライト、緑泥石等を挙げることができる。また前記無機層状化合物（ｂ）として鱗片状シリカ等も使用できる。これらの中でも特に、スメクタイト（その合成品を含む）が、水蒸気バリア性が良好な点で好ましい。なお、無機層状化合物（ｂ）は単独で用いてもよいし２種以上を併用してもよい。

[0037] また前記無機層状化合物（ｂ）としては、その中に酸化還元性を有する金属イオン、特に鉄イオンが存在するものが好ましい。さらに、このようなものの中でも、塗工適性やガスバリア性の点からはモンモリロナイトが好ましい。モンモリロナイトとしては、従来からガスバリア剤に使用されている公知のものが使用できる。例えば、下記一般式：

$$（X，Y）_{2\sim3}Z_4O_{10}（OH）_2 \cdot mH_2O \cdot （W\omega）$$

（式中、Ｘは、Ａｌ、Ｆｅ（lll）、Ｃｒ（lll）を表す。Ｙは、Ｍｇ、Ｆｅ（ll）、Ｍｎ（ll）、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｌｉを表す。Ｚは、Ｓｉ、Ａｌを表す。Ｗは、Ｋ、Ｎａ、Ｃａを表す。H_2Oは、層間水を表す。ｍ及びωは、正の実数を表す。）

で示されるモンモリロン石群鉱物を使用することができる。これらの中でも、式中のＷがＮａであるものが水性媒体中でへき開する点から好ましい。

[0038] 前記無機層状化合物（ｂ）の大きさや形状は、特に制限されないが、粒径（長径）としては５μｍ以下が好ましく、そのアスペクト比としては５０～５０００、より好ましくは２００～３０００である。

[0039] 前記無機層状化合物（ｂ）の含有量は、ガスバリア性樹脂（ａ）、無機層状化合物（ｂ）及び添加剤（ｃ）の合計１００質量%中、０．１質量%以上であることが好ましく、より好ましくは０．５質量%以上、さらに好ましくは１．０質量%以上、特に好ましくは１．２質量%以上であり、２０質量%以下であることが好ましく、より好ましくは７．０質量%以下、さらに好ましくは６．０質量%以下、特に好ましくは５．０質量%以下である。無機層状化合物（ｂ）が０．１質量%未満であると、高温高湿下の長期使用やレトル

ト処理によってガスバリア性が低下したり、レトルト処理後のラミネート強度が低下しやすくなる場合がある。一方、無機層状化合物（ｂ）の含有量が２０質量%を超えると、やはり高温高湿下の長期使用やレトルト処理によって、ラミネート強度やガスバリア性が低下する傾向がある。これは、高温高湿下の長期使用やレトルト処理により層間剥離強度が低下して、無機薄膜層とガスバリア性樹脂組成物層間で剥離が生じたり、ガスバリア性樹脂組成物層の柔軟性が低下して、使用中の各種応力や振動もしくはレトルト処理時のシャワー水の応力などによりガスバリア性樹脂組成物層に亀裂が入ったりする結果、ガスバリア性が低下しやすくなると推測される。

[0040] ちなみに、従来、ガスバリア性樹脂組成物層中の無機層状化合物（ｂ）の含有量が少ない場合にはガスバリア性は低くなり、多い場合にはガスバリア性は高くなると考えられていた。しかし、本発明のように無機薄膜層と積層する場合においては、ガスバリア性樹脂組成物層中の無機層状化合物（ｂ）の含有量が上記のように比較的少ない場合であっても、無機薄膜との相乗効果により高いガスバリア性を示す。これは、無機薄膜層上に形成されたガスバリア性樹脂組成物層が無機薄膜のピンホールや割れによって生じた欠点を埋める機能を果たすとともに、無機薄膜の割れなどの破損を防ぐ機能をも発揮するからであると考えられる。しかも、かかる機能は無機層状化合物（ｂ）の含有量が少なくても十分に発現されるので、無機層状化合物の含有量に拘らず高いガスバリア性を確保できるものと考えられる。逆に、無機層状化合物（ｂ）の含有量が多くなると、高温高湿下の長期使用やレトルト処理の際に層間接着力の低下や膜の柔軟性の低下といった現象が現れ、無機薄膜の破損を防ぐ機能が低下して、全体としてはそれ以上のガスバリア性の向上効果が得られないだけでなく、逆にガスバリア性の低下につながることになると考えられる。

[0041] ３－３．添加剤（ｃ）

前記添加剤（ｃ）は、カップリング剤及び架橋剤から選ばれる少なくとも１種である。これらの添加剤（ｃ）は、層間接着性の向上に寄与する。カッ

プリング剤は、樹脂組成物に使用されるものであれば特に限定されないが、有機官能基を１種類以上有するシランカップリング剤（以下「有機官能基含有シランカップリング剤」と称することもある）が好ましく、架橋剤としては、水素結合性基用架橋剤が好ましい。添加剤（ｃ）は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0042] 前記有機官能基含有シランカップリング剤が有する有機官能基としては、例えば、エポキシ基、アミノ基、アルコキシ基、イソシアネート基などが挙げられる。

具体的には、エポキシ基含有シランカップリング剤としては、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、３－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、２－グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、２－グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0043] アミノ基含有シランカップリング剤としては、２－アミノエチルトリメトキシシラン、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、２－［Ｎ－（２－アミノエチル）アミノ］エチルトリメトキシシラン、３－［Ｎ－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルトリメトキシシラン、３－［Ｎ－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルトリエトキシシラン、３－［Ｎ－（２－アミノエチル）アミノ］プロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0044] アルコキシ基含有シランカップリング剤としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0045] イソシアネート基含有シランカップリング剤としては、γ－イソ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メチルジメトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0046] 水素結合性基用架橋剤としては、例えば水酸基やカルボキシル基などの水素結合性基の間に介在しうる化合物であればよく、例えば、水溶性ジルコニウム化合物、水溶性チタン化合物などが挙げられる。

水溶性ジルコニウム化合物の具体例としては、塩酸化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、乳酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム八水和物、オキシ塩化ジルコニウム、モノヒドロキシトリス（ラクテート）ジルコニウムアンモニウム、テトラキス（ラクテート）ジルコニウムアンモニウム、モノヒドロキシトリス（スレート）ジルコニウムアンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、塗布凝集力の向上効果及びラミネート用ガスバリア性樹脂組成物としての安定性の点から、塩酸化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウムが好ましく、特に塩酸化ジルコニウムが好ましい。

[0047] 水溶性チタン化合物の具体例としては、チタンラクテート、チタンラクテートアンモニウム塩、ジイソプロポキシチタン（トリエタノールアミネート）、ジ－ｎ－ブトキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）等が挙げられる。

[0048] 前記添加剤（ｃ）の含有量（カップリング剤及び架橋剤の合計量）は、ガスバリア性樹脂（ａ）、無機層状化合物（ｂ）及び添加剤（ｃ）の合計１００質量％中、０．３質量％以上であることが好ましく、より好ましくは０．５質

量%以上、さらに好ましくは１．０質量%以上であり、最も好ましくは８質量%以上であり、２０質量%以下であることが好ましく、より好ましくは１８質量%以下、さらに好ましくは１５質量%以下、最も好ましくは１２質量%以下である。添加剤（ｃ）の含有量を前記範囲内とすることにより、高温高湿下の長期使用やレトルト処理後のラミネート強度の低下をより効率よく抑制することができる。

[0049] ３－４．形成方法

ガスバリア性樹脂組成物層の形成は、例えば、１）ガスバリア性樹脂組成物を構成する各材料を溶媒に溶解・分散させた塗工液を用意し、これをガスバリア性樹脂組成物層形成面（例えば第１無機薄膜層や後述するアンカーコート層（Ｂ）など）に塗工する方法、２）ガスバリア性樹脂組成物を溶融して、ガスバリア性樹脂組成物層形成面に押し出してラミネートする方法、３）ガスバリア性樹脂組成物を構成する各材料を用いてフィルムを別途作成し、これをガスバリア性樹脂組成物層形成面に接着剤等で貼り合わせる方法、などが挙げられる。これらの中でも１）の塗工液を用いる方法が簡便性、生産性等の点で好ましい。なお、この際に（Ａ）第１無機薄膜層上に後述する（Ｂ）アンカーコート層を設け、該（Ｂ）アンカーコート層面をガスバリア性樹脂組成物層形成面としてガスバリア性樹脂組成物層を設けてもよい。（Ｂ）アンカーコート層については後述する。

[0050] 以下、ガスバリア性樹脂組成物層の形成方法の一例として、上記１）の方法について説明する。

[0051] ガスバリア性樹脂組成物を塗工液とするための溶媒（溶剤）としては、ＥＶＯＨを溶解し得る水性または非水性の溶剤を使用できるが、水と低級アルコールとの混合溶剤を用いることが好ましい。具体的には、水と炭素数２～４の低級アルコール（エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｉｓｏ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等）との混合溶剤が好適である。このような混合溶剤を使用するとＥＶＯＨの溶解性が良好

となり、適度な固形分を維持できる。前記混合溶媒中の低級アルコールの含有量は１５質量%～７０質量%が好ましい。混合溶剤中の低級アルコール含有量が７０質量%以下であれば、前記無機層状化合物（ｂ）を分散した場合、無機層状化合物のへき開がより進行し、また、１５質量%以上であれば、ガスバリア性樹脂組成物を溶解、分散させた塗工液の塗工適性がより向上する。

[0052] ガスバリア性樹脂組成物（該樹脂組成物を構成する各材料）を溶媒（溶剤）に溶解、分散させる方法は、特に限定されないが、例えば、ガスバリア性樹脂（ａ）として用いるＥＶＯＨと無機層状化合物（ｂ）とは、予めＥＶＯＨを溶解させた溶液中に、無機層状化合物（ｂ）（必要に応じて予め水等の分散媒体中に膨潤・へき開させておいてもよい）を添加してもよいし、あるいは、予め水等の分散媒体中に無機層状化合物（ｂ）を膨潤・へき開させておいた分散液中に、ＥＶＯＨ（必要に応じて予め溶剤に溶解させておいてもよい）を添加してもよい。なお、添加剤（ｃ）は、どのタイミングで添加してもよく、例えば、上述したＥＶＯＨの溶液や無機層状化合物（ｂ）の分散液の中に予め添加しておいてもよいのであるが、できるだけ添加剤の影響を抑えるという観点からは最終段階（ガスバリア性樹脂（ａ）と無機層状化合物（ｂ）を混合した後）で添加することが好ましい。

[0053] ガスバリア性樹脂組成物（該樹脂組成物を構成する各材料）を混合するにあたり、無機層状化合物（ｂ）を均一に分散させるには、従来公知の攪拌装置や分散装置を利用すればよいのであるが、特に透明で安定な無機層状化合物（ｂ）の分散液を得るには、高圧分散機（例えば、ＡＰＶゴーリン社製の「ゴーリン」、ナノマイザー社製の「ナノマイザー」、マイクロフライデックス社製の「マイクロフルイタイザー」、スギノマシン社製の「アルチマイザー」、Ｂｅｅ社製の「ＤｅＢｅｅ」など）を使用することが好ましい。これら高圧分散機の圧力条件としては１００ＭＰａ以下とすることが好ましい。圧力条件が１００ＭＰａ以下であれば、無機層状化合物（ｂ）の粉砕を抑制でき、目的であるガスバリア性が良好となる。塗工の方式は、グラビアコ

ート、バーコート、ダイコート、スプレーコート等従来の方式が、塗工液の特性に合わせて採用することができる。

[0054] ガスバリア性樹脂組成物の塗工液を塗工した後には、必要に応じて加熱乾燥を施すことができる。その場合、乾燥温度は好ましくは１００℃以上、より好ましくは１３０℃以上、さらに好ましくは１５０℃以上であり、好ましくは２００℃以下である。乾燥温度が１００℃以上であれば、塗工層が十分に乾燥でき、ガスバリア性樹脂組成物層の結晶化や架橋が進行し、高温高湿下の長期使用やレトルト処理後のガスバリア性やラミネート強度がより良好となる。一方、乾燥温度が２００℃以下であれば、プラスチックフィルムに熱がかかりすぎることが抑制され、フィルムが脆くなったり、収縮してしまうことが抑制され、加工性が良好となる。また、別処理工程での追加の熱処理、例えば一度フィルムを巻き取った後、巻き返しながら、またはロールで、或はラミネート工程等の後工程を行う前やその途中で追加の加熱処理（１５０～２００℃）を行うことも効果的である。

[0055] 以上のようにして形成されたガスバリア性樹脂組成物層の厚さは、０．０１μｍ以上が好ましく、より好ましくは０．０５μｍ以上、さらに好ましくは０．０８μｍ以上であり、０．７０μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．５０μｍ以下、さらに好ましくは０．３０μｍ以下である。厚さが０．０１μｍ以上であれば、高温高湿下の長期使用やレトルト処理後のガスバリア性がより向上し、０．７０μｍ以下であれば、塗工液を用いた場合でも乾燥しやすくなり、ラミネート強度がより向上する。

[0056] ４．（Ｂ）アンカーコート層

本発明のガスバリア性積層フィルムにおいては、（Ａ）第１無機薄膜層と（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層との間に、（Ｂ）アンカーコート層を有することが好ましい。（Ｂ）アンカーコート層を有することにより、（Ａ）第１無機薄膜層と（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層との接着力をより向上させることができる。なお、（Ｂ）アンカーコート層は、（Ａ）第１無機薄膜層と（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層との間に限らず、例えば（Ｃ）ガスバリ

ア性樹脂組成物層と（Ｄ）第２無機薄膜層との間に設けてもよい。

[0057] 前記アンカーコート層は、アンカーコート剤組成物と溶媒とを含有するアンカーコート層用塗工液を用いて形成される。前記アンカーコート剤組成物としては、例えば、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、チタン系、イソシアネート系、イミン系、ポリブタジエン系等の樹脂に、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系等の硬化剤を添加したものが挙げられる。前記溶媒（溶剤）としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体；等が挙げられる。

[0058] 前記アンカーコート剤組成物は、有機官能基を１種類以上有するシランカップリング剤を含有していることが好ましい。前記有機官能基としては、アルコキシ基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。かかるシランカップリング剤の具体例としては、ガスバリア性樹脂組成物を構成する添加剤（ｃ）として例示したシランカップリング剤と同様である。前記シランカップリング剤の含有量としては、アンカーコート剤組成物（樹脂、硬化剤及びシランカップリング剤）の合計１００質量%中、０．１質量%以上が好ましく、より好ましくは３質量%以上であり、１０質量%以下が好ましく、より好ましくは７質量%以下である。アンカーコート剤組成物中のシランカップリング剤の含有量が０．１質量%以上であればレトルト処理後のラミネート強度がより向上し、１０質量%以下であれば、特に良好な水蒸気バリア性を保持させることができる。

[0059] アンカーコート層の厚さは、０．０１μｍ以上が好ましく、より好ましくは０．０５μｍ以上、さらに好ましくは０．１０μｍ以上、最も好ましくは０．１５μｍ以上であり、０．７μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．５μｍ以下、さらに好ましくは０．３μｍ以下である。アンカーコート層の厚さが０．０１μｍ以上であれば、レトルト処理によるラミネート強度の低

下がより抑制され、一方、０．７μｍ以下であれば、コート斑が発生せずガスバリア性がより良好となる。

[0060] ５．プライマーコート層

本発明のガスバリア性積層フィルムにおいては、プラスチックフィルムと（Ａ）第１無機薄膜層との間に、プライマーコート層を有することが好ましい。プライマーコート層を有することにより、ガスバリア性積層フィルムの平面性が向上し、プラスチックフィルムと（Ａ）第１無機薄膜層との接着力もより向上する。

[0061] プライマーコート層は、プライマーコート層を構成する樹脂成分を溶解又は分散させたプライマーコート層用塗工液を用いて形成できる。プライマーコート層を構成する樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、共重合ポリエステル樹脂等が挙げられ、特にポリウレタン樹脂と共重合ポリエステル樹脂とを併用することが好ましい。

[0062] 前記ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ポリヒドロキシ酸、鎖伸長剤等を反応させることにより得ることができる。前記ポリイソシアネート化合物としては、プラスチックフィルムへのコート特性の観点から、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが好ましく挙げられ、特にメタキシリレンジイソシアネート（ＭＸＤＩ）や水添キシリレンジイソシアネート（水添ＸＤＩ）が、酸素バリア性及び水蒸気バリア性の点で好ましい。さらに、ＭＸＤＩと水添ＸＤＩを併用すると、自己架橋が進行しやすくなるという利点がある。前記ポリオール化合物としては、低分子量のグリコールからオリゴマーまで用いることができるが、ガスバリア性の観点からは、通常、エチレングリコール等のアルキレングリコールが好ましい。前記ポリヒドロキシ酸としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等が挙げられる。前記鎖伸長剤としては、２－［（２－アミノエチル）アミノ］エタノール、２－アミノエチルアミノプロパノール等のヒドロキシル基含有ジアミン等が挙げられる。ポリウレタン樹脂の製造法は特に限定されず、アセトン法やプレポリマー法など通常

のポリウレタン樹脂の水性化技術を利用して調製できる。また、ポリウレタン樹脂を製造する際のウレタン化反応では、必要に応じてアミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等のウレタン化触媒を使用してもよい。

[0063] 前記ポリウレタン樹脂は、ウレタン基及びウレア基（尿素基）の合計濃度が高く、かつ酸基を有することが好ましい。ポリウレタン樹脂のウレタン基及びウレア基の合計濃度は、ガスバリア性の観点から、１５質量%～６０質量%が好ましい。なお、ウレタン基濃度及びウレア基濃度とは、ウレタン基の分子量（５９ｇ／当量）又はウレア基の分子量（一級アミノ基（アミノ基）：５８ｇ／当量、二級アミノ基（イミノ基）：５７ｇ／当量）を、繰り返し構成単位構造の分子量で除した値を意味する。前記ポリウレタン樹脂の酸価は、水溶性又は水分散性を付与できる範囲で調整すればよいが、通常５ｍｇＫＯＨ／ｇ～１００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。

[0064] 前記共重合ポリエステル樹脂は、水分散性を付与する観点から、カルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩等の親水性基を有する重合体であるか、もしくは親水性のグラフト重合体であることが好ましい。前記共重合ポリエステル樹脂は、例えば、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート等のカルボン酸エステルと、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール等のポリオール化合物とをエステル交換反応した後、さらにフマル酸等のポリカルボン酸とエステル化反応させることにより得ることができる。

[0065] プライマーコート層を構成する樹脂成分として前記ポリウレタン樹脂と前記共重合ポリエステル樹脂とを併用する場合、ポリウレタン樹脂と共重合ポリエステル樹脂の比率は、ポリウレタン樹脂／共重合ポリエステル樹脂（質量比）＝１０／９０～７０／３０が好ましく、１５／８５～５０／５０がより好ましい。ポリウレタン樹脂と共重合ポリエステル樹脂の比率が前記範囲とすることで、プラスチックフィルムへの密着性がより向上する。

[0066] プライマーコート層用塗工液は、溶媒を含有していてもよい。例えば、前記ポリウレタン樹脂や前記共重合ポリエステル樹脂を樹脂成分とする場合、

これらの溶解性や分散性の点から、さらには形成されるプライマー層のコートの均一性や製造時の安全性の点から、溶媒として、水単独溶媒もしくは水／低級アルコール混合溶媒を用いることが好ましい。プライマーコート層用塗工液の全固形分濃度は２質量%～３５質量%が好ましい。

プライマーコート層用塗工液には、樹脂成分と溶媒のほかに、必要に応じて、静電防止剤、滑り剤、アンチブロッキング剤等の公知の無機または有機の各種添加剤を含有させてもよい。

[0067] プライマーコート層をプラスチックフィルム上に形成する方法は、特に制限されない。プライマーコート層用塗工液の粘度や塗布量などに応じて、公知の水系溶液の塗工方法から採用すればよく、例えばファウンテンバーコーティング法等を採用することができる。

[0068] プライマーコート層の厚さは、ガスバリア性や経済性の点から、０．１μｍ以上が好ましく、０．５μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．３μｍ以下である。プライマーコート層の厚さが０．１μｍ以上であれば、ガスバリア性、特に水蒸気バリア性により優れることとなり、一方、０．５μｍ以下であれば、プライマーコート層の自己架橋が十分に進行するので、ガスバリア性がより良好となる。

[0069] ６．積層構成

本発明のガスバリア性積層フィルムは、プラスチックフィルム側から、少なくとも（Ａ）第１無機薄膜層／（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層／（Ｄ）第２無機薄膜層を順に有しているが、この積層構成に限定されず、例えば上述した（Ｂ）アンカーコート層を適宜組合わせることができる。そのような積層構成としては、例えば、態様（ｉ）（Ａ）第１無機薄膜層／（Ｂ）アンカーコート層／（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層／（Ｄ）第２無機薄膜層；態様（ｉｉ）（Ａ）第１無機薄膜層／（Ｂ１）第１アンカーコート層／（Ｃ１）第１ガスバリア性樹脂組成物層／（Ｄ）第２無機薄膜層／（Ｂ２）第２アンカーコート層／（Ｃ２）第２ガスバリア性樹脂組成物層；等が挙げられる。これらの中では、態様（ｉ）が好ましい。

また本発明のガスバリア性積層フィルムの積層構成においては、プライマーコート層を組合わせることもでき、上述したように、プラスチックフィルムと（Ａ）第１無機薄膜層の間にプライマーコート層を設ける態様も好ましい。例えば上記態様（ｉ）、（ｉｉ）の場合、ガスバリア性樹脂組成物層と第２無機薄膜層との間にプライマーコート層を設けてもよい。

[0070] 本発明のガスバリア性積層フィルムにおいては、特に、（Ｂ）アンカーコート層、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び（Ｄ）第２無機薄膜層からなる積層構造を一つの繰り返し単位とし、該単位が２以上繰り返されてなる構成も好ましい態様である。なお、この態様における（Ｂ）アンカーコート層、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び（Ｄ）第２無機薄膜層や、上記態様（ｉｉ）のアンカーコート層のように、積層構成において同じ種類の層を２以上積層する場合には、各層の組成は同じであってもよいし異なっていてもよい。

さらに本発明のガスバリア性積層フィルムにおいては、プラスチックフィルムの両面に上記の各層を設けてもよい。この場合、両面で積層構成や各層の組成が異なっていてもよい。

[0071] ７．他のフィルム等との積層

本発明のガスバリア性積層フィルムは、食品包装用途をはじめ様々な用途に用いることができ、それに合わせて、ヒートシール層、印刷層、他の樹脂フィルム、これらの層を接着するための接着剤層などの１種以上を設けることができる。これらその他の層を積層する際には、例えば、本発明のガスバリア性積層フィルムのいずれかの層の上に直接溶融押し出しラミネートする方法、コーティングによる方法、フィルム同士を直接または接着剤を介してラミネートする方法など、公知の手段を採用すればよい。また、高いバリア性が求められる場合には、本発明のガスバリア性積層フィルムを２枚以上積層することもできる。

[0072] 例えば、レトルトパウチ等やレトルト食品の蓋材として用いる場合には、（Ｄ）第２無機薄膜層上にポリエチレンやポリプロピレン等のヒートシール

層を設けることが好ましい。また、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層とヒートシール層の間に他の樹脂フィルムを積層してもよい。他の樹脂フィルムとしてはプラスチックフィルムとして挙げたような樹脂フィルムを用いることができる。これらの積層の際には接着剤を介して積層することができる。

[0073] また、太陽電池等の用途に用いる場合は、本発明のガスバリア性積層フィルムに、フッ素系フィルムや耐加水分解性ポリエステルフィルム等の耐候性フィルム、光反射性白色フィルム、黒色系の着色フィルム等を積層してバックシートとして用いることができる。太陽電池受光面側のフィルムとして用いる場合には、本発明のガスバリア性積層フィルムに防汚コート、反射低減コート、防眩コート、ハードコート等を施したり、これらのコートを施した他のフィルムを積層してもよい。また、有機ＥＬや電子ペーパー等の用途においても、防汚コート、反射低減コート、防眩コート、ハードコート等を施したり、これらのコートを施した他のフィルムを積層してもよい。これらの他のコート及び他のフィルムは本発明のガスバリア性積層フィルムのどちらの面に設けても良い。

実施例

[0074] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、前・後記の趣旨に適合しうる範囲で適宜変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0075] １．評価方法

１－１．評価用ラミネートガスバリア性積層フィルムの作製

ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１～１７の第２無機薄膜層（Ｎｏ．１３、１７ではガスバリア性樹脂組成物層）の上に、ウレタン系２液硬化型接着剤を用いたドライラミネート法により、ヒートシール層として無延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡績社製「Ｐ１１４７」：厚さ７０μｍ）を貼り合わせ、４０℃にて４日間エージングを施すことにより、評価用のラミネートガスバリア性積層フィルム（以下「評価用ラミネートフィルム」と称するこ

ともある）を得た。なお、ウレタン系２液硬化型接着剤で形成される接着剤層の乾燥後の厚さは３μｍであった。

[0076] １－２．ラミネート強度の測定方法

評価用ラミネートフィルムを幅１５ｍｍ、長さ２００ｍｍに切り出して試験片とし、温度２３℃、相対湿度６５％の条件下で、テンシロン万能材料試験機（東洋ボールドウイン社製「テンシロンＵＭＴ－ＩＩ－５００型」）を用いてラミネート強度（レトルト処理前）を測定した。なお、ラミネート強度の測定は、引張速度を２００ｍｍ／分とし、ガスバリア性積層フィルムと無延伸ポリプロピレンフィルムとの間に水をつけて、剥離角度９０度で剥離させたときの強度を測定した。

他方、評価用ラミネートフィルムに対して、温度１２１℃、圧力０．２ＭＰａ（２ｋｇｆ／ｃｍ^2）の水蒸気中に保持するレトルト処理を３０分間施した後、４０℃で２４時間乾燥し、得られたレトルト処理後のラミネートフィルムについて、上記と同様にして試験片を切り出し、ラミネート強度（レトルト処理後）を測定した。

[0077] １－３．酸素透過度

評価用ラミネートフィルムについて、ＪＩＳ－Ｋ７１２６－２の電解センサー法（付属書Ａ）に準じて、酸素透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社製「ＯＸ－ＴＲＡＮ　２／２０」）を用い、温度２３℃、湿度６５％ＲＨの雰囲気下で酸素透過度（レトルト処理前）を測定した。

他方、評価用ラミネートフィルムに対して、温度１２１℃、圧力０．２ＭＰａ（２ｋｇｆ／ｃｍ^2）の水蒸気中に保持するレトルト処理を３０分間施した後、４０℃で２４時間乾燥し、得られたレトルト処理後のラミネートフィルムについて、上記と同様にして酸素透過度（レトルト処理後）を測定した。

[0078] １－４．水蒸気透過度測定

評価用ラミネートフィルムについて、ＪＩＳ－Ｋ７１２９－Ｂ法に準じて、水蒸気透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社製「ＰＥＲＭＡＴＲＡＮ－Ｗ　３／

３３ＭＧ」）を用い、温度４０℃、湿度１００％ＲＨの雰囲気下で、水蒸気透過度（レトルト処理前）を測定した。なお、測定においては、評価用ラミネートフィルムのプラスチックフィルム側からガスバリア性樹脂組成物層側に向けて水蒸気が透過するよう配置し、調湿した。

他方、評価用ラミネートフィルムに対して、温度１２１℃、圧力０．２ＭＰａ（２ｋｇｆ／ｃｍ^2）の水蒸気中に保持するレトルト処理を３０分間施した後、４０℃で２４時間乾燥し、得られたレトルト処理後のラミネートフィルムについて、上記と同様にして水蒸気透過度（レトルト処理後）を測定した。

[0079] ２．準備

２－１．プラスチックフィルムの作製

固有粘度（３０℃、フェノール／テトラクロロエタン（質量比）＝６０／４０）が０．６２であり、シリカを１００ｐｐｍ含むポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を予備結晶化した後、本乾燥し、Ｔダイを有する押出し機を用いて２８０℃で押出し、表面温度４０℃のドラム上で急冷固化させて無定形シートを得た。次に、この無定形シートを加熱ロールと冷却ロールとの間で縦方向に１００℃にて４倍に延伸し、プラスチックフィルムとして一軸延伸ＰＥＴフィルムを得た。

[0080] ２－２．プライマーコート層を形成するための塗工液の調製

メタキシリレンジイソシアネート（ＭＸＤＩ）４５．５９質量部、水添キシリレンジイソシアネート（水添ＸＤＩ（１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン））９３．９質量部、エチレングリコール２４．８質量部、ジメチロールプロピオン酸１３．４質量部及び溶剤としてメチルエチルケトン８０．２質量部を混合し、窒素雰囲気下７０℃で５時間反応させた。得られたカルボキシル基含有ウレタンプレポリマー溶液を４０℃にてトリエチルアミン９．６質量部で中和した。このウレタンプレポリマー溶液を６２４．８質量部の水にホモディスパーにより分散させ、２－［（２－アミノエチル）アミノ］エタノール２１．１質量部で鎖伸長反応を行った後、メチ

ルエチルケトンを留去することにより、固形分２５質量%、平均粒子径９０ｎｍの水分散型ポリウレタン樹脂を得た。この樹脂の酸価は２６．９ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は３９．６質量%であった。これを水で希釈し、固形分１５質量%のポリウレタン樹脂水分散液とした。

[0081] 他方、撹拌機、温度計及び部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート４６６質量部、ジメチルイソフタレート４６６質量部、ネオペンチルグリコール４０１質量部、エチレングリコール４４３質量部、及びテトラーｎーブチルチタネート０．５２質量部を仕込み、１６０℃から２２０℃まで４時間かけてエステル交換反応を行った。次いで、フマル酸２３質量部を加え、２００℃から２２０℃まで１時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで、２５５℃まで昇温し、反応系内を徐々に減圧していき、２６．７Ｐａ（０．２ｍｍＨｇ）の圧力下で１時間３０分反応させた後、無水トリメリット酸１９質量部を加え、窒素雰囲気下２２０℃で１時間撹拌して、共重合ポリエステル樹脂を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂は、淡黄色透明で重量平均分子量は１２０００であった。

[0082] 次に、撹拌器、温度計、還流装置及び定量滴下装置を備えた反応器に、上記で得られた共重合ポリエステル樹脂７５質量部とメチルエチルケトン５６質量部とイソプロピルアルコール１９質量部とを入れ、６５℃で加熱し撹拌して樹脂を溶解させた。樹脂が完溶した後、メチルエチルケトン２５質量部にメタクリル酸１７．５質量部及びアクリル酸エチル７．５質量部の混合物とアゾビスジメチルバレロニトリル１．２質量部とを溶解させた溶液を、０．２ｍＬ／分で、完溶した共重合ポリエステル樹脂溶液中に滴下し、滴下終了後さらに２時間撹拌を続けた。次いで、得られた反応溶液に水３００質量部とトリエチルアミン２５質量部とを加え、１時間撹拌して、グラフト化ポリエステルの分散体を得た。得られた分散体の温度を１００℃にまで上げて、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及び過剰のトリエチルアミ

ンを蒸留により留去させ、共重合ポリエステル水系分散体を得た。得られた分散体中の共重合ポリエステル樹脂粒子は、白色で、平均粒子径が３００ｎｍ、２５℃におけるＢ型粘度が５０ｃｐｓであった。これを水で希釈して、固形分２５質量%の共重合ポリエステル樹脂水分散液とした。

[0083] 上記のポリウレタン樹脂水分散液と共重合ポリエステル樹脂水分散液とを、ポリウレタン樹脂と共重合ポリエステル樹脂の割合が、ポリウレタン樹脂／ポリエステル樹脂（質量比）＝２０／８０となるように混合し、これを水で希釈して、固形分１０質量%のプライマーコート層用塗工液とした。

[0084] ２－３．アンカーコート層を形成するための塗工液の調製

ウレタン系樹脂（三井化学社製「タケラック（登録商標）Ａ５２５－Ｓ」）に、イソシアネート系硬化剤（三井化学社製「タケラック（登録商標）Ａ－５０」）を添加し、溶媒として酢酸エチルを用い、固形分濃度が６．５質量%になるよう調製した。ここに、エポキシ系シランカップリング剤（信越化学工業社製「ＫＢＭ４０３」）を、アンカーコート用樹脂組成物（樹脂、硬化剤及びシランカップリング剤の合計１００質量%）中の含有量が５質量%となるように添加し、得られた樹脂組成物をアンカーコート層用塗工液（アンカーコート用樹脂組成物）とした。

[0085] ２－４．ガスバリア性樹脂組成物層の材料の調製

＜エチレン－ビニルアルコール系共重合体溶液の調製＞

精製水２０．９９６質量部とｎ－プロピルアルコール（ＮＰＡ）５１質量部との混合溶媒に、エチレン－ビニルアルコール共重合体（日本合成化学社製「ＳＧ－５２５」；エチレン－酢酸ビニル共重合体をケン化して得られた重合体、エチレン比率２６モル%、酢酸ビニル成分のケン化度約１００%（以下「ＥＶＯＨ」と略記することがある））１５質量部を加え、さらに過酸化水素水（濃度３０質量%）１３質量部と硫酸鉄（$FeSO_4$）０．００４質量部とを添加し、撹拌下で８０℃まで加温して約２時間反応させた。その後、反応液を冷却し、カタラーゼを３０００ｐｐｍになるように添加することにより残存過酸化水素を除去して、固形分１５質量%のほぼ透明なエチレン

ービニルアルコール共重合体溶液（ＥＶＯＨ溶液）を得た。

[0086] ＜ポリビニルアルコール樹脂溶液の調製＞

精製水４０質量%、ｎープロピルアルコール（ＮＰＡ）６０質量%からなる混合溶剤７０質量部に、完全けん化ポリビニルアルコール樹脂（日本合成化学社製「ゴーセノール（登録商標）ＮＬ－０５」；けん化度９９．５%以上）３０質量部を加えて溶解させて、固形分３０質量%の透明なポリビニルアルコール樹脂溶液（ＰＶＡ溶液）を得た。

[0087] ＜無機層状化合物分散液の調製＞

無機層状化合物であるモンモリロナイト（クニミネ工業社製「クニピア（登録商標）Ｆ」）４質量部を精製水９６質量部中に攪拌しながら添加し、高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定にて充分に分散させた。その後、４０℃にて１日間保温して、固形分４質量%の無機層状化合物分散液を得た。

[0088] ＜添加剤＞

架橋剤：塩酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業社製「ジルコゾール（登録商標）Ｚｃ－２０」；固形分２０質量%）

架橋剤：チタンラクテート（松本製薬工業社製「オルガチックス（登録商標）ＴＣ－３１０」；固形分約４５質量%）

シランカップリング剤：３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（信越化学社製「ＫＢＥ－４０３」；固形分１００質量%）

[0089] ２－５．ガスバリア性樹脂組成物層を形成するための塗工液の調製

＜調製例１＞

混合溶剤Ａ（精製水：ｎープロピルアルコール（質量比）＝４０：６０）６２．３０質量部に、ＥＶＯＨ溶液を３１．７５質量部添加し、充分に攪拌混合した。更にこの溶液に、高速攪拌を行いながら無機層状化合物分散液５．９５質量部を添加した。この分散液１００質量部に対して、３質量部の陽イオン交換樹脂を添加し、イオン交換樹脂の破砕が起きない程度の攪拌速度で１時間攪拌して陽イオンの除去を行った後、陽イオン交換樹脂のみをストレーナで濾別した。

以上の操作から得られた分散液を、更に高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定で分散処理した。分散処理した混合液９７質量部に対して、添加剤として架橋剤（塩酸化ジルコニウム）０．７５質量部、精製水０．９質量部、ＮＰＡ１．３５質量部を添加し混合攪拌を行い、それを２５５メッシュ（目開き６０μｍ）のフィルターにて濾過し、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．１を得た。

[0090] ＜調製例２＞

混合溶剤Ａ、ＥＶＯＨ溶液及び無機層状化合物分散液の使用量を、混合溶剤Ａ６５．７６質量部、ＥＶＯＨ溶液３３．００質量部、無機層状化合物分散液１．２４質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．２を得た。

[0091] ＜調製例３＞

混合溶剤Ａ、ＥＶＯＨ溶液及び無機層状化合物分散液の使用量を、混合溶剤Ａ６４．００質量部、ＥＶＯＨ溶液３２．３６質量部、無機層状化合物分散液３．６４質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．３を得た。

[0092] ＜調製例４＞

混合溶剤Ａ、ＥＶＯＨ溶液及び無機層状化合物分散液の使用量を、混合溶剤Ａ６６．２１質量部、ＥＶＯＨ溶液３３．１７質量部、無機層状化合物分散液０．６２質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．４を得た。

[0093] ＜調製例５＞

混合溶剤Ａ、ＥＶＯＨ溶液及び無機層状化合物分散液の使用量を、混合溶剤Ａ６０．６７質量部、ＥＶＯＨ溶液３１．１５質量部、無機層状化合物分散液８．１８質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．５を得た。

[0094] ＜調製例６＞

添加剤をシランカップリング剤（３－グリシドキシプロピルトリエトキシ

シラン）０．１５質量部に変更し、精製水及びＮＰＡの使用量を、精製水１．１４質量部、ＮＰＡ１．７１質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．６を得た。

[0095] ＜調製例７＞

添加剤を架橋剤（チタンラクテート）０．３３質量部に変更し、精製水及びＮＰＡの使用量を、精製水１．０７質量部、ＮＰＡ１．６０質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．７を得た。

[0096] ＜調製例８＞

混合溶剤Ａ、ＥＶＯＨ溶液及び無機層状化合物分散液の使用量を、混合溶剤Ａ５９．１０質量部、ＥＶＯＨ溶液３０．５８質量部、無機層状化合物分散液１０．３２質量部に変更したこと以外は調製例１と同様にして、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．８を得た。

[0097] ＜調製例９＞

混合溶剤Ａ６１．５２質量部に、ＥＶＯＨ溶液を３２．４０質量部添加し、充分に攪拌混合した。更にこの溶液に、高速攪拌を行いながら無機層状化合物分散液６．０８質量部を添加した。この分散液１００質量部に対して、３質量部の陽イオン交換樹脂を添加し、イオン交換樹脂の破砕が起きない程度の攪拌速度で１時間攪拌して陽イオンの除去を行った後、陽イオン交換樹脂のみをストレーナで濾別した。

以上の操作から得られた分散液を、更に高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定で分散処理した後、分散処理した混合液９７質量部に対して、添加剤として架橋剤（塩酸化ジルコニウム）０．２５質量部と、混合溶剤Ａ２．７５質量部とを添加し混合攪拌を行い、それを２５５メッシュのフィルターにて濾過し、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．９を得た。

[0098] ＜調製例１０＞

混合溶剤Ａ６５．０２質量部に、ＥＶＯＨ溶液を２９．４６質量部添加し、充分に攪拌混合した。更にこの溶液に、高速攪拌を行いながら無機層状化合物分散液５．５２質量部を添加した。この分散液１００質量部に対して、３質量部の陽イオン交換樹脂を添加し、イオン交換樹脂の破砕が起きない程度の攪拌速度で１時間攪拌して陽イオンの除去を行った後、陽イオン交換樹脂のみをストレーナで濾別した。

以上の操作から得られた分散液を、更に高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定で分散処理した後、分散処理した混合液９７質量部に対して、添加剤として架橋剤（塩酸化ジルコニウム）２．５０質量部と、混合溶剤Ａ０．５０質量部とを添加し混合攪拌を行い、それを２５５メッシュのフィルターにて濾過し、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．１０を得た。

[0099] ＜調製例１１＞

混合溶剤Ａ６６．６７質量部に、ＥＶＯＨ溶液を３３．３３質量部添加し、充分に攪拌混合した。更に、この分散液１００質量部に対して、３質量部の陽イオン交換樹脂を添加し、イオン交換樹脂の破砕が起きない程度の攪拌速度で１時間攪拌して陽イオンの除去を行った後、陽イオン交換樹脂のみをストレーナで濾別した。

この様にして得られた混合液９７質量部に対して、添加剤として架橋剤（塩酸化ジルコニウム）０．７５質量部と、混合溶剤Ａ２．２５質量部とを添加し混合攪拌を行い、それを２５５メッシュのフィルターにて濾過し、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．１１を得た。

[0100] ＜調製例１２＞

混合溶剤Ａ７８．１７質量部に、ポリビニルアルコール樹脂溶液（ＰＶＡ溶液）を１５．８７質量部添加し、充分に攪拌混合した。更にこの溶液に、高速攪拌を行いながら無機層状化合物分散液５．９５質量部を添加した。この分散液１００質量部に対して、３質量部の陽イオン交換樹脂を添加し、イオン交換樹脂の破砕が起きない程度の攪拌速度で１時間攪拌して陽イオンの

除去を行った後、陽イオン交換樹脂のみをストレーナで濾別した。

以上の操作から得られた分散液を、更に高圧分散装置にて圧力５０ＭＰａの設定で分散処理した後、分散処理した混合液９７質量部に対して、添加剤として架橋剤（塩酸化ジルコニウム）０．７５質量部と、混合溶剤Ａ２．２５質量部とを添加し混合攪拌を行い、それを２５５メッシュのフィルターにて濾過し、固形分５質量%のガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．１２を得た。

[0101] ３．ガスバリア性積層フィルムの作製

＜製造例１＞

上記プライマーコート層用塗工液を、液をフィルム表面へ吐出するためのファウンテンに繋がった温調タンクに投入し、攪拌しながら２５℃に制御した。上記一軸延伸ＰＥＴフィルムの片面にファウンテンを接面し、３０ｐ孔のポリプロピレン製カプセルフィルターを通して異物を濾別したクリーンな液を、吐出量０．０２８m^3／分の条件で一軸延伸ＰＥＴフィルムの片面にコートした。次いで、１４ｍｍ直径の平滑なバーを液面につけ、延伸後のプライマーコート層の厚さが０．２０μｍとなるようにコート液をかきとった。コート速度（製膜速度）は１５０ｍ／分とし、コート性に関連するバーの回転速度については、フィルムの進行方向と同方向で、６０ｒｐｍ（周速で２．６ｍ／分）とした。

[0102] 次に、乾燥ゾーン（テンター）にフィルムを導き、予熱温度１００℃で溶媒を揮発、乾燥させた。そして、温度１２０℃で横方向に４．０倍に延伸し、６%の横方向の弛緩を行いながら、２２５℃に設定した熱固定ゾーンにおいて熱固定処理を行った。各温度での処理時間は、予熱温度１００℃で３秒、延伸温度１２０℃で５秒、熱固定処理温度２２５℃で８秒であったが、この処理時間は限定されるものではない。その後、冷却し、両縁部を裁断除去することによって、厚さ１２μｍの二軸延伸ＰＥＴフィルムを１０００ｍ以上に亘って連続的に製膜してなるミルロールを得た。得られたミルロールを、幅４００ｍｍ、長さ１０００ｍにスリットして、３インチ紙管に巻き取り

、プライマーコート層を有するＰＥＴフィルムを得た。

[0103] 次に、上記プライマーコート層を有するＰＥＴフィルムのプライマーコート層の面に、第１無機薄膜層として、酸化ケイ素と酸化アルミニウムの二元系酸化物無機薄膜層（酸化ケイ素／酸化アルミニウムの比率（質量比）＝５０／５０）を形成した。具体的には、酸化ケイ素（二酸化ケイ素）と酸化アルミニウムとの二元系無機酸化物薄膜の形成は、蒸着源（蒸着材料）として、３ｍｍ～５ｍｍ程度の大きさの粒子状のSiO_2（純度９９．９９％）とAl_2O_3（純度９９．９％）を用い、加熱源としてはＥＢ（Electron Beam）銃を用いて、電子ビーム蒸着法により行なった。蒸着材料は、混合せずに、２つに区切って投入し、ＥＢ銃のエミッション電流を１．２Ａとして、SiO_2とAl_2O_3との質量比が５０：５０となるように、SiO_2とAl_2O_3のそれぞれを時分割で加熱した。このとき、フィルム送り速度は３０ｍ／分とし、蒸着時の圧力は1×10^{-2}Ｐａに、蒸着時のフィルムを冷却するためのロールの温度は－１０℃にそれぞれ調整した。このようにして得られた第１無機薄膜層の厚さは２７ｎｍであった。

[0104] 次に、第１無機薄膜層上にアンカーコート層用塗工液をグラビアロールコート法によって塗布し乾燥させアンカーコート層を形成した。乾燥後のアンカーコート層の厚さは０．３０μｍであった。

次いで、アンカーコート層上に、ガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．１をグラビアロールコート法によって塗布し、１６０℃で乾燥させて、ガスバリア性樹脂組成物層を形成した。乾燥後のガスバリア性樹脂組成物層の厚さは０．２５μｍであった。

次いで、ガスバリア性樹脂組成物層の上に、第２無機薄膜層として、酸化ケイ素と酸化アルミニウムの２元系酸化物無機薄膜層（酸化ケイ素／酸化アルミニウムの比率（質量比）＝５０／５０）を上記第１無機薄膜層と同様にして形成し、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１を得た。なお、第２無機薄膜層の厚さは２７ｎｍであった。

[0105] ＜製造例２～１０＞

ガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液を、ガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．２～１０に変更したこと以外は製造例１と同様にして、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．２～１０を作製した。

[0106] ＜製造例１１＞

製造例１で作製したガスバリア性積層フィルムＮｏ．１の第２無機薄膜層上に、さらに製造例１と同様にしてアンカーコート層、ガスバリア性樹脂組成物層、第２無機薄膜層を形成し、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１１を作製した。

[0107] ＜製造例１２＞

製造例１１で作製したガスバリア性積層フィルムＮｏ．１１の第２無機薄膜層（最外層）の上に、さらに製造例１と同様にしてアンカーコート層、ガスバリア性樹脂組成物層、第２無機薄膜層形成し、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１２を作製した。

[0108] ＜製造例１３＞

第２無機薄膜層を形成しなかったこと以外は製造例１と同様にして、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１３を作製した。

[0109] ＜製造例１４＞

ガスバリア性樹脂組成物層を形成しなかったこと以外は製造例１と同様にして、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１４を作製した。

[0110] ＜製造例１５，１６＞

ガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液を、ガスバリア性樹脂組成物層形成用塗工液Ｎｏ．１１、１２に変更したこと以外は製造例１と同様にして、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１５、１６を作製した。

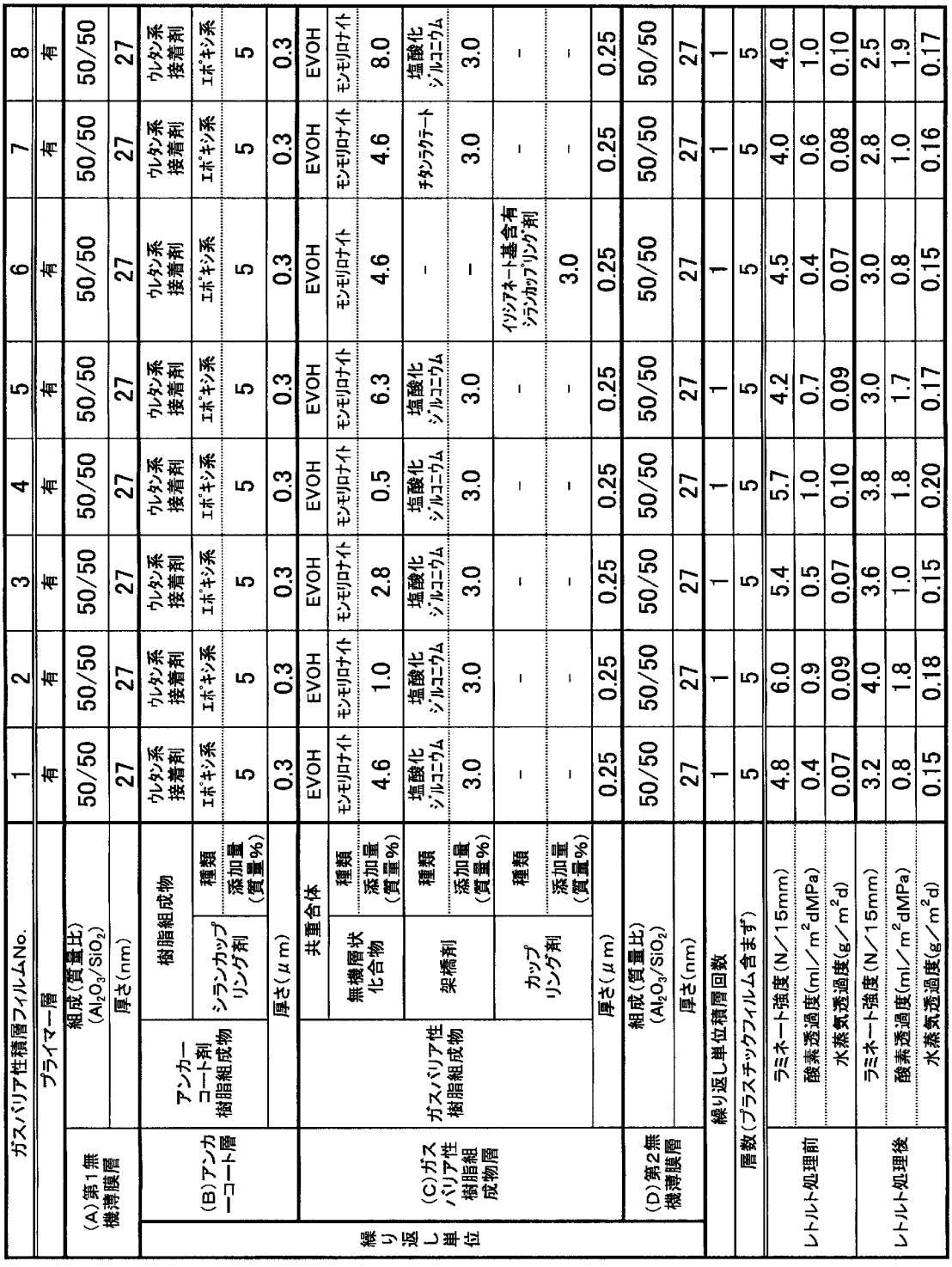
[0111] ＜製造例１７＞

第１無機薄膜層の厚さが５０ｎｍになるように、該第１無機薄膜層を形成する際にフィルム送り速度を１６ｍ／分とし、蒸着時の圧力を1×10^{-2}Ｐａとし、蒸着時のフィルムを冷却するためのロールの温度を－１０℃とし、かつ第２無機薄膜層を形成しなかったこと以外は製造例１と同様にして、ガス

バリア性積層フィルムＮｏ．１７を作製した。

[0112] 作製したガスバリア性積層フィルムＮｏ．１～１７の構成及びこれらの評価結果を表１、表２及び表３に示した。表１及び表２に示す例は本発明例であり、表３に示す例は比較例に相当する。

[0113] [表1]



ガスバリア性積層フィルムNo.					1	2	3	4	5	6	7	8
プライマー層					有	有	有	有	有	有	有	有
(A)第1無機薄膜層	組成(質量比)(Al_2O_3/SiO_2)				50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
	厚さ(nm)				27	27	27	27	27	27	27	27
繰り返し単位	(B)アンカーコート層	アンカーコート剤樹脂組成物	樹脂組成物		ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤
			シランカップリング剤	種類	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系
				添加量(質量%)	5	5	5	5	5	5	5	5
		厚さ(μm)			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(C)ガスバリア性樹脂組成物層	ガスバリア性樹脂組成物	共重合体		EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH
			無機層状化合物	種類	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト
				添加量(質量%)	4.6	1.0	2.8	0.5	6.3	4.6	4.6	8.0
			架橋剤	種類	塩酸化シルコニウム	塩酸化シルコニウム	塩酸化シルコニウム	塩酸化シルコニウム	塩酸化シルコニウム	-	チタンラクテート	塩酸化シルコニウム
				添加量(質量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-	3.0	3.0
			カップリング剤	種類	-	-	-	-	-	イソシアネート基含有シランカップリング剤	-	-
				添加量(質量%)	-	-	-	-	-	3.0	-	-
		厚さ(μm)			0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	(D)第2無機薄膜層	組成(質量比)(Al_2O_3/SiO_2)			50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
		厚さ(nm)			27	27	27	27	27	27	27	27
繰り返し単位積層回数					1	1	1	1	1	1	1	1
層数(プラスチックフィルム含まず)					5	5	5	5	5	5	5	5
レトルト処理前	ラミネート強度(N/15mm)				4.8	6.0	5.4	5.7	4.2	4.5	4.0	4.0
	酸素透過度(ml/m^2dMPa)				0.4	0.9	0.5	1.0	0.7	0.4	0.6	1.0
	水蒸気透過度(g/m^2d)				0.07	0.09	0.07	0.10	0.09	0.07	0.08	0.10
レトルト処理後	ラミネート強度(N/15mm)				3.2	4.0	3.6	3.8	3.0	3.0	2.8	2.5
	酸素透過度(ml/m^2dMPa)				0.8	1.8	1.0	1.8	1.7	0.8	1.0	1.9
	水蒸気透過度(g/m^2d)				0.15	0.18	0.15	0.20	0.17	0.15	0.16	0.17

[0114] [表2]

ガスバリア性積層フィルムNo.					9	10	11	12
プライマー層					有	有	有	有
(A)第1無機薄膜層		組成(質量比)(Al_2O_3/SiO_2)			50/50	50/50	50/50	50/50
		厚さ(nm)			27	27	27	27
繰り返し単位	(B)アンカーコート層	アンカーコート剤樹脂組成物	樹脂組成物		ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤
			シランカップリング剤	種類	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	イソシアネート系
				添加量(質量%)	5	5	5	5
		厚さ(μm)			0.3	0.3	0.3	0.3
	(C)ガスバリア性樹脂組成物層	ガスバリア性樹脂組成物	共重合体		EVOH	EVOH	EVOH	EVOH
			無機層状化合物	種類	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト	モンモリロナイト
				添加量(質量%)	4.7	4.3	4.6	4.6
			架橋剤	種類	塩酸化ジルコニウム	塩酸化ジルコニウム	塩酸化ジルコニウム	塩酸化ジルコニウム
				添加量(質量%)	1.0	10.0	3.0	3.0
			カップリング剤	種類	-	-	-	-
				添加量(質量%)	-	-	-	-
		厚さ(μm)			0.25	0.25	0.25	0.25
	(D)第2無機薄膜層	組成(質量比)(Al_2O_3/SiO_2)			50/50	50/50	50/50	50/50
		厚さ(nm)			27	27	27	27
繰り返し単位積層回数					1	1	2	3
層数(プラスチックフィルム含まず)					5	5	8	11
レトルト処理前		ラミネート強度(N/15mm)			3.8	6.1	4.8	4.7
		酸素透過度(ml/m^2dMPa)			0.4	1.1	0.1	0.04
		水蒸気透過度(g/m^2d)			0.07	0.12	0.02	0.008
レトルト処理後		ラミネート強度(N/15mm)			2.2	4.5	3.2	3.3
		酸素透過度(ml/m^2dMPa)			0.7	2.0	0.7	0.3
		水蒸気透過度(g/m^2d)			0.15	0.20	0.10	0.08

[0115]

[表3]

ガスバリア性積層フィルムNo.					13	14	15	16	17
プライマー層					有	有	有	有	有
(A)第1無機薄膜層		組成(質量比)(Al_2O_3/SiO_2)			50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
		厚さ(nm)			27	27	27	27	50
繰り返し単位	(B)アンカーコート層	アンカーコート剤樹脂組成物	樹脂組成物		ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤	ウレタン系接着剤
			シランカップリング剤	種類	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系
				添加量(質量%)	5	5	5	5	5
		厚さ(μm)			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(C)ガスバリア性樹脂組成物層	ガスバリア性樹脂組成物	共重合体		EVOH	-	EVOH	PVA	EVOH
			無機層状化合物	種類	モンモリロナイト	-	-	モンモリロナイト	モンモリロナイト
				添加量(質量%)	4.6	-	-	4.6	4.6
			架橋剤	種類	塩酸化ジルコニウム	-	塩酸化ジルコニウム	塩酸化ジルコニウム	塩酸化ジルコニウム
				添加量(質量%)	3.0	-	3.0	3.0	3.0
			カップリング剤	種類	-	-	-	-	-
				添加量(質量%)	-	-	-	-	-
		厚さ(μm)			0.25	-	0.25	-	0.25
	(D)第2無機薄膜層	組成(質量比)(Al_2O_3/SiO_2)			-	50/50	50/50	50/50	-
		厚さ(nm)			-	27	27	27	-
繰り返し単位積層回数					-	-	1	-	-
層数(プラスチックフィルム含まず)					4	4	5	4	4
レトルト処理前	ラミネート強度(N/15mm)				5.2	7.5	3.0	2.5	5.4
	酸素透過度(ml/m^2dMPa)				4	10	6	6	2
	水蒸気透過度(g/m^2d)				0.6	1.9	1.6	1.7	0.3
レトルト処理後	ラミネート強度(N/15mm)				4.0	5.0	1.4	デラミネーション	4.2
	酸素透過度(ml/m^2dMPa)				10	21	18		6
	水蒸気透過度(g/m^2d)				1.8	3.2	3.1		1.0

[0116] ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１～１２は、本発明要件を満足するものである。これらのフィルムでは、レトルト処理後においても、ラミネート強度が高く、酸素透過度及び水蒸気透過度が低い値である。特に、繰り返し単位の積層回数が２以上であるガスバリア性積層フィルムＮｏ．１１，１２は、レトルト処理後の酸素透過度及び水蒸気透過度が特に優れている。

[0117] ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１３は第２無機薄膜層を有さないもの、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１４はガスバリア性樹脂組成物層を有さないもの、ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１５はガスバリア性樹脂組成物が無機層状化合物を含有しない場合であるが、これらはいずれも酸素透過度及

び水蒸気透過度が高い値である。ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１６はガスバリア性樹脂組成物中のガスバリア性樹脂がポリビニルアルコール（ＰＶＡ）である場合であるが、これはレトルト処理前の酸素透過度及び水蒸気透過度が高い値を示し、且つ、レトルト処理時にガスバリア性積層フィルムと無延伸ポリプロピレンフィルムとが剥離してしまった。ガスバリア性積層フィルムＮｏ．１７は第２無機薄膜層を有さない代わりに第１無機薄膜層の厚さを厚くしたものであるが、やはりガスバリア性樹脂組成物層が第１無機薄膜層と第２無機薄膜層とに挟まれた構成でないと、本発明と同等の酸素透過度及び水蒸気透過度は得られない。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明により、酸素、水蒸気等に対する高いガスバリア性を持ちながら層間接着力が高くラミネート強度に優れたガスバリア性積層フィルムが得られる。特に、レトルト処理を行ってもガスバリア性、層間接着力の低下が少なく、各種用途に適した実用性の高いガスバリア性積層フィルムを得ることができる。また、生産安定性に優れ、均質な特性が得られやすいガスバリア性積層フィルムとなる。

[0119] 本発明のガスバリア性積層フィルムは、レトルト用の食品包装に止まらず、各種食品や医薬品、工業製品の包装用途のほか、太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途にも広く用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、（Ａ）第１無機薄膜層、（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び（Ｄ）第２無機薄膜層が、他の層を介して又は介さずにこの順に積層されており、

前記（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層が、エチレン－ビニルアルコール系共重合体からなるガスバリア性樹脂（ａ）と、無機層状化合物（ｂ）と、カップリング剤及び架橋剤から選ばれる少なくとも１種の添加剤（ｃ）とを含んでなるガスバリア性樹脂組成物から形成され、該ガスバリア性樹脂組成物中の無機層状化合物（ｂ）の含有量が、前記ガスバリア性樹脂（ａ）、前記無機層状化合物（ｂ）及び前記添加剤（ｃ）の合計１００質量％中、０．１質量％～２０質量％であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

[請求項2] 前記無機層状化合物（ｂ）が、スメクタイトである請求項１に記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項3] 前記（Ａ）第１無機薄膜層及び／又は前記（Ｄ）第２無機薄膜層が、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを含む多元系無機酸化物を含有する請求項１又は２に記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項4] 前記カップリング剤が、有機官能基を１種類以上有するシランカップリング剤である請求項１～３のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項5] 前記架橋剤が、水素結合性基用架橋剤である請求項１～４のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項6] 前記添加剤（ｃ）の含有量が、前記ガスバリア性樹脂（ａ）、前記無機層状化合物（ｂ）及び前記添加剤（ｃ）の合計１００質量％中、０．３質量％～２０質量％である請求項１～５のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項7] 前記（Ａ）第１無機薄膜層と前記（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層との間に、（Ｂ）アンカーコート層を有する請求項１～６のいずれか

に記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項8] 前記（Ｂ）アンカーコート層を形成するアンカーコート剤組成物が、有機官能基を１種類以上有するシランカップリング剤を含有している請求項７に記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項9] 前記アンカーコート剤組成物中の前記シランカップリング剤の含有量が、アンカーコート剤組成物１００質量%中、０．１質量%～１０質量%である請求項８に記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項10] 前記（Ｂ）アンカーコート層、前記（Ｃ）ガスバリア性樹脂組成物層及び前記（Ｄ）第２無機薄膜層からなる積層構造を一つの繰り返し単位とし、該単位が２以上繰り返されてなる請求項７～９のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

[請求項11] 前記プラスチックフィルムと前記（Ａ）第１無機薄膜層との間に、プライマーコート層を有する請求項１～１０のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/073160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B9/00(2006.01)i, *B32B27/28*(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)
B32B9/00, B32B27/28

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-56007 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), claims; paragraphs [0024], [0037], [0048], [0054], [0073], [0089]; fig. 1 to 4 & US 2007/0269664 A1 & EP 1787796 A1 & WO 2006/019083 A1 & KR 10-2007-0051332 A & CN 101039801 A	1-11
A	JP 2008-200975 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0012], [0028], [0037], [0049], [0051] (Family: none)	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28 March, 2011 (28.03.11)	05 April, 2011 (05.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/073160

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 2009-248456 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; paragraphs [0062], [0066], [0068], [0070]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７３１６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00(2006.01)i, B32B27/28(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00, B32B27/28

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

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
A	JP 2006-56007 A（大日本印刷株式会社）2006.03.02, 特許請求の範囲、【００２４】、【００３７】、【００４８】、【００５４】、【００７３】、【００８９】、第１－４図 & US 2007/0269664 A1 & EP 1787796 A1 & WO 2006/019083 A1 & KR 10-2007-0051332 A & CN 101039801 A	１－１１
A	JP 2008-200975 A（住友化学株式会社）2008.09.04, 特許請求の範囲、【００１２】、【００２８】、【００３７】、【００４９】、【００５１】（ファミリーなし）	１－１１
A	JP 2009-248456 A（大日本印刷株式会社）2009.10.29, 特許請求の範囲、【００６２】、【００６６】、【００６８】、【００７０】、第１－	１－１１

☑　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 ２８．０３．２０１１	国際調査報告の発送日 ０５．０４．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｓ　７１４８ 鴨野　研一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
	３図（ファミリーなし）	