

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/167181 A1

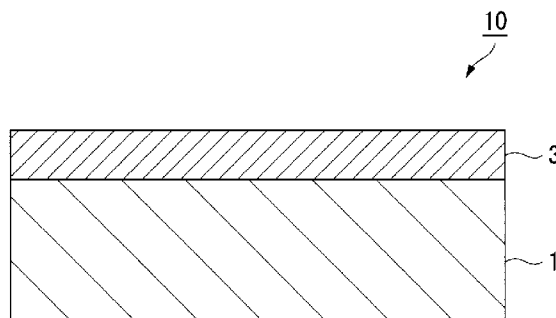
- (51) 国際特許分類:
C09D 201/08 (2006.01) B65D 81/24 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B65D 30/02 (2006.01) C09D 133/02 (2006.01)
B65D 65/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061427
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-082494 2015 年 4 月 14 日(14.04.2015) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大森 晴香(OMORI Haruka); 〒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). 大森 望(OMORI Noboru); 〒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: 鈴木 史朗, 外(SUZUKI Shirou et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: COATING LIQUID FOR GAS BARRIERS, PACKAGING MATERIAL WITH GAS BARRIER PROPERTIES AND PACKAGING BAG FOR HYDROTHERMAL TREATMENT

(54) 発明の名称: ガスバリア用塗液、ガスバリア性包装材料および熱水処理用包装袋

[図1]



(57) Abstract: According to the present invention, a coating liquid for gas barriers comprises the following components A, B, C, D, E and a solvent, wherein the ratio of the total of the mol number M_C of the component C and the mol number M_D of the component D to the mol number M_B of the component B, $(M_C + M_D)/M_B$, is 0.05-16 and the content of the component E is 0.1-100 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the component A. A: A polycarboxylic acid-based polymer. B: A polyvalent metal ion. C: A volatile base or acid (however, this excludes carbonic acid). D: A carbonate ion. E: At least one silicon compound selected from the group consisting of silicon compounds that comprise a functional group that reacts with the component A and hydrolysable ortho-silicate esters.

(57) 要約: ガスバリア用塗液が、以下のA成分とB成分とC成分とD成分とE成分と溶媒とを含み、前記B成分のモル数 M_B と、前記C成分のモル数 M_C 及び前記D成分のモル数 M_D の合計との比 $(M_C + M_D)/M_B$ が、0.05～16であり、前記E成分の含有量が、前記A成分100質量部に対して0.1～100質量部である。A: ポリカルボン酸系重合体。B: 多価金属イオン。C: 揮発性の塩基または酸(ただし、炭酸を除く。)。D: 炭酸イオン。E: 前記A成分と反応する官能基を有するケイ素化合物および加水分解性オルトケイ酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物。



WO 2016/167181 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ガスバリア用塗液、ガスバリア性包装材料および熱水処理用包装袋

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア用塗液、ガスバリア性包装材料および熱水処理用包装袋に関する。

本願は、2015年4月14日に日本に出願された特願2015-082494号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 食品、医薬品等の包装に用いられる包装材料に対しては、内容物の変質を防止することが求められている。例えば、食品用包装材料に対しては、タンパク質や油脂等の酸化や変質を抑制し、さらに、風味や鮮度を保持できることが求められている。また、無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品用包装材料に対しては、内容物の有効成分の変質を抑制し、その効能を保持できることが求められている。このような内容物の変質は、主として、包装材料を透過する酸素や水蒸気、あるいは、内容物と反応するような他のガスにより引き起こされる。そのため、食品や医薬品等の包装に用いられる包装材料に対しては、酸素や水蒸気等のガスを透過させない性質（ガスバリア性）を備えていることが求められている。

[0003] このような要求に対し、従来、比較的ガスバリア性が高い重合体（ガスバリア性重合体）で構成されるガスバリア性フィルムや、これをフィルム基材として用いた積層体（積層フィルム）が用いられている。

従来、ガスバリア性重合体としては、ポリ（メタ）アクリル酸やポリビニルアルコールに代表される、分子内に親水性の高い高水素結合性基を含有する重合体を用いられてきた。これらの重合体から形成される包装材料は、乾燥条件下において、非常に優れた酸素等のガスバリア性を示す。しかし、これらの重合体から形成される包装材料は、高湿度条件下において、その親水

性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下する問題や、湿度や熱水に対する耐性が劣る問題があった。

[0004] これらの問題を解決するために、基材上に、ポリカルボン酸系重合体層と多価金属化合物含有層とを隣接させて積層し、これら2つの層間で反応させることにより、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を生成して、ガスバリア性包装材料を得ることが知られている（例えば、特許文献1～3参照）。このようにして得られたガスバリア性包装材料は、高湿度下でも高い酸素ガスバリア性を有することが知られている。

しかし、このようなガスバリア性包装材料は、製造に際し、複数種の塗液が必要で、塗工を複数回行う必要があり、手間がかかる。また、ガスバリア性を発現させるためには、異なる層に存在するポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とを反応させてポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成させる必要がある。そのため、塗工の後、レトルト処理を施したり、多湿な環境に長時間晒したりする必要があった。

[0005] 特許文献4では、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物と揮発性塩基または酸のいずれか一方と溶媒とを含む混合物の溶液または分散液を、2枚の無機層上にそれぞれ塗工し、一方の面に無機層が積層されている有機薄膜を2枚得て、各有機薄膜を積層して防湿膜用積層フィルムを得る方法が提案されている。前述の特許文献1では、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物と揮発性塩基と溶剤とを含む混合物の溶液または分散液を用いる方法も提案されている。

これらの溶液または分散液中では、揮発性塩基または酸によって、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物との反応が抑制されている。塗工後、乾燥によって塗膜から揮発性塩基または酸が除去されることで、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物との反応が進む。そのため、一液で、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を含む層を形成できる。

これらの溶液または分散液には、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とが反応することによる固化、それに伴う塗工性の低下を抑制するために

、反応阻害物質である揮発性塩基または酸が多量に配合される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第4 3 7 3 7 9 7 号公報

特許文献2：日本国特許第5 0 1 2 8 9 5 号公報

特許文献3：日本国特開2 0 0 5 - 1 2 5 6 9 3 号公報

特許文献4：日本国特許第4 7 6 5 0 9 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、該溶液または分散液の液安定性は不十分であり、保管時に沈殿が生じやすい。

液中に沈殿が生じると、均一な膜が形成できなくなる。

また、該溶液または分散液を支持体上に塗工し、乾燥して得られるガスバリア性包装材料は、高温高湿度の環境に曝されると、例えばレトルト処理、ボイル処理等の熱水処理を行った後に、酸素バリア性が低下しやすい問題がある。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、液安定性に優れ、揮発性塩基または酸の含有量が少ない場合でも塗工性が良好で、一液でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を含む層を形成できるガスバリア用塗液の提供を目的とする。さらに本発明は、このガスバリア用塗液を用いて得られ、熱水や高温高湿度の環境に曝されても高い酸素ガスバリア性を有するガスバリア性包装材料の提供を目的とする。さらに本発明は、このガスバリア性包装材料を用いた熱水処理用包装袋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

[0009] 本発明の第一態様に係るガスバリア用塗液は、以下のA成分とB成分とC成分とD成分とE成分と溶媒とを含み、前記B成分のモル数 M_B と、前記C成分のモル数 M_C 及び前記D成分のモル数 M_D の合計との比 $(M_C + M_D) / M_B$ が

、0.05～16であり、前記E成分の含有量が、前記A成分100質量部に対して0.1～100質量部である。

A：ポリカルボン酸系重合体。

B：多価金属イオン。

C：揮発性の塩基または酸（ただし、炭酸を除く。）。

D：炭酸イオン。

E：前記A成分と反応する官能基を有するケイ素化合物および加水分解性オルトケイ酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物。

本発明の第二態様に係るガスバリア性包装材料は、上記第一態様に係るガスバリア用塗液から形成される塗膜を乾燥して形成された層であって、赤外線吸収スペクトルにおける、 1490 cm^{-1} ～ 1659 cm^{-1} の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ α と、 1660 cm^{-1} ～ 1750 cm^{-1} の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ β との比（ α/β ）が1以上である。

本発明の第三態様に係る熱水処理用包装袋は、上記第二態様に係るガスバリア性包装材料から形成される。

発明の効果

[0010] 本発明の上記態様によれば、液安定性に優れ、揮発性塩基または酸の含有量が少ない場合でも塗工性が良好で、一液でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を含む層を形成できるガスバリア用塗液を提供することができる。さらに、このガスバリア用塗液を用いて、熱水や高温高湿度の環境に曝されても高い酸素ガスバリア性を有するガスバリア性包装材料を提供することができる。さらに、このガスバリア性包装材料を用いた熱水処理用包装袋を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の第2実施形態に係るガスバリア性包装材料を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の第3実施形態に係るガスバリア性包装材料を模式的に示す断面

図である。

[図3]本発明の第4実施形態に係るガスバリア性包装材料を模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の第5実施形態に係る熱水処理用袋の一例を示す斜視図である。

[図5]本発明の第5実施形態に係る熱水処理用袋の他の例を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] <第1実施形態>

本発明の第1実施形態に係るガスバリア用塗液は、以下の（A）成分と（B）成分と（C）成分と（D）成分と（E）成分と溶媒とを含み、前記（B）成分のモル数を1としたときの、前記（C）成分のモル数と前記（D）成分のモル数との合計が、0.05～16モルであり、前記（E）成分の含有量が、前記（A）成分100質量部に対して0.1～100質量部である。

（A）：ポリカルボン酸系重合体。

（B）：多価金属イオン。

（C）：揮発性の塩基または酸（ただし、炭酸を除く。）。

（D）：炭酸イオン。

（E）：前記（A）成分と反応する官能基を有するケイ素化合物および加水分解性オルトケイ酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物。

本実施形態に係るガスバリア用塗液は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、（E）成分および溶媒以外の他の成分をさらに含んでもよい。

[0013] <（A）成分>

「ポリカルボン酸系重合体」とは、分子内に2個以上のカルボキシル基を有する重合体である。

（A）成分としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸の（共）重合体；エチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合

体；アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチン等の分子内にカルボキシル基を有する酸性多糖類等が挙げられる。これらのポリカルボン酸系重合体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0014] エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。

エチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0015] (A) 成分としては、得られるガスバリア性包装材料のガスバリア性の観点から、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸およびクロトン酸からなる群から選択される少なくとも1種の重合性単量体から誘導される構成単位を含む重合体が好ましい。

該重合体は、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。共重合体である場合、すなわち上記の構成単位以外の他の構成単位が含まれる場合には、他の構成単位としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能なエチレン性不飽和単量体等が挙げられる。

[0016] (A) 成分としては、上記の中でも、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸およびイタコン酸からなる群から選択される少なくとも1種の重合性単量体から誘導される構成単位を含む重合体が好ましい。

該重合体において、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸からなる群から選択される少なくとも1種の重合性単量体から誘導される構成単位の割合は、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい（ただし、全構成単位を100モル%とする）。

[0017] (A) 成分の数平均分子量は、2,000～10,000,000であることが好ましい。ポリカルボン酸系重合体の数平均分子量が2,000以上

であれば、得られるガスバリア性包装材料の耐水性がより優れ、水分によってガスバリア性や透明性が悪化する場合や、白化が生じる場合がない。(A)成分の数平均分子量が10,000,000以下であれば、本実施形態に係るガスバリア用塗液の粘度が高くなりすぎず、塗工性が損なわれ難い。

(A)成分の数平均分子量は、得られるガスバリア性包装材料の耐水性の観点から、5,000~1,000,000であることがより好ましい。

なお、(A)成分の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により求めた、ポリスチレン換算の数平均分子量である。

(A)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] <(B)成分>

(B)成分は、多価金属イオンである。

「多価金属イオン」とは、価数が2以上の金属イオンである。

多価金属イオンの具体例としては、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、チタンイオン、ジルコニウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン等の遷移金属イオン、アルミニウムイオン等が挙げられる。

これらの(B)成分は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0019] (B)成分としては、ガスバリア性包装材料のガスバリア性および製造性の観点から、2価の金属イオンが好ましい。

中でも、アルカリ土類金属イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオンおよび亜鉛イオンからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、銅イオンおよび亜鉛イオンからなる群から選択される少なくとも1種が特に好ましい。

[0020] <(C)成分>

(C)成分は、揮発性の塩基または酸(ただし、炭酸を除く。)である。

[0021] 揮発性の塩基としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジメ

チルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルフォリン、エタノールアミン等が挙げられる。

これらの中でも、塗液安定性、ガスバリア性の観点から、アンモニアが好ましい。

[0022] 揮発性の酸としては、各種の無機酸および有機酸を用いることができ、例えば塩酸、酢酸、硫酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等が挙げられる。

[0023] < (D) 成分 >

(D) 成分は、炭酸イオンである。

本実施形態において「炭酸イオン」は、 CO_3^{2-} および HCO_3^- の総称である。

ガスバリア用塗液に含まれる (D) 成分は、 CO_3^{2-} でもよく、 HCO_3^- でもよく、 CO_3^{2-} および HCO_3^- の両方でもよい。

[0024] < (E) 成分 >

(E) 成分は、(A) 成分と反応する官能基を有するケイ素化合物（以下、「ケイ素化合物 (E 1)」ともいう。）および加水分解性オルトケイ酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のケイ素化合物である。

[0025] (A) 成分と反応する官能基は、典型的にはカルボキシル基と反応する官能基であり、たとえばエポキシ基、アミノ基等が挙げられる。

ケイ素化合物 (E 1) としては、下記式 (1 1) で表されるシランカップリング剤（以下、「シランカップリング剤 (1 1)」ともいう。）およびその加水分解物およびこれらの縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のケイ素化合物（以下、「ケイ素化合物 (E 1 1)」ともいう。）が好ましい。

なお、本明細書において、シランカップリング剤 (1 1) の加水分解物が縮合したものを、加水分解縮合物とも記す。



上記式 (1 1) 中、R は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、Z はエポキシ基またはアミノ基を含有する有機基であり、R はそれぞれ同一であっても異

なっているもよい。

[0026] シランカップリング剤 (11) の具体例としては、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、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等が挙げられ、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。シランカップリング剤 (11) は、一種で用いても、二種以上で用いてもよい。

[0027] ケイ素化合物 (E11) は、シランカップリング剤 (11) 自体であってもよく、シランカップリング剤 (11) が加水分解した加水分解物でもよく、これらの縮合物であってもよい。

ケイ素化合物 (E11) としては、例えばゾルゲル法を用いて、シランカップリング剤 (11) の加水分解および縮合反応を行った化合物を用いることができる。

シランカップリング剤 (11) に水を加えると、シランカップリング剤 (11) が有するアルコキシ基 (OR) の少なくとも一部が水酸基に置換されて加水分解物となる。さらに該加水分解物が縮合することによって、ケイ素原子 (Si) が酸素を介して結合した化合物が形成される。この縮合が繰り返されることにより、加水分解縮合物が得られる。

なお、通常、シランカップリング剤 (11) は、加水分解が容易に起こり、また、酸、アルカリ存在下では容易に縮合反応がおこる。そのため、シランカップリング剤 (11) のみ、その加水分解物のみ、またはこれらの縮合物のみで存在することは稀である。すなわち、ケイ素化合物 (E11) は、通常、シランカップリング剤 (11) 、その加水分解物、およびこれらの縮合物が混在している。また、加水分解物には、部分加水分解物、完全加水分解物が含まれる。

[0028] 加水分解性オルトケイ酸エステルは、加水分解してオルトケイ酸 (Si(OH)₄) を生成する。

加水分解性オルトケイ酸エステルとしては、例えば下記式（１２）で表される化合物が挙げられる。



上記式（１２）中、Rは炭素数１～６のアルキル基であり、４つのRはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

加水分解性オルトケイ酸エステルとしては、テトラエトキシシランが好ましい。

[0029] ケイ素化合物（Ｅ１）および加水分解性オルトケイ酸エステルは、いずれか一方を用いても両方を併用してもよい。

（Ｅ）成分としてはケイ素化合物（Ｅ１）が好ましく、ケイ素化合物（Ｅ１１）がより好ましい。

ケイ素化合物（Ｅ１１）は、少なくとも加水分解縮合物を含むことが好ましい。

（Ｅ）成分として、加水分解縮合物を含むケイ素化合物（Ｅ１１）を含むガスバリア用塗液を製造する際、シランカップリング剤（１１）を、（Ａ）成分および水を含む液に直接混合してもよい。また、（Ａ）成分と混合する前に、シランカップリング剤（１１）に水を加えることによって、加水分解およびそれに続き縮合反応を行い、加水分解縮合物を得てもよい。

[0030] ＜溶媒＞

溶媒としては、特に制限されず、例えば、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合溶媒等が挙げられる。

[0031] 水としては、精製された水が好ましく、例えば、蒸留水、イオン交換水等が挙げられる。

有機溶媒としては、炭素原子数１～５の低級アルコールおよび炭素原子数３～５の低級ケトンからなる群から選択される少なくとも１種の有機溶媒等を用いることが好ましい。

有機溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、２－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、

ール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0032] 水と有機溶媒との混合溶媒としては、上記の水や有機溶媒を用いた混合溶媒が好ましく、水と炭素原子数1～5の低級アルコールとの混合溶媒がより好ましい。

混合溶媒としては、典型的には、水の割合が20質量%～95質量%で、有機溶媒の割合が80質量%～5質量%である溶媒が用いられる（ただし、水と有機溶媒との合計を100質量%とする）。

[0033] 溶媒としては、（A）成分の溶解性の観点から、水、または水と有機溶媒との混合溶媒が好ましい。

[0034] <他の成分>

他の成分としては、例えば、（A）成分以外の他の重合体や、一価の金属化合物、無機層状化合物（モンモリロナイト等）、各種添加剤等が挙げられる。

[0035] 添加剤としては、（E）成分以外の他のシランカップリング剤や、可塑剤、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、膜形成剤、粘着剤、酸素吸収剤等が挙げられる。

他のシランカップリング剤としては、（A）成分と反応する官能基を有しない構造であれば特に限定されず、たとえば3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、公知の可塑剤から適宜選択して用いることができる。可塑剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキサイド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、エリトリトール、グリセリン、乳酸、脂肪酸、澱粉、フタ

ル酸エステル等が挙げられる。これらの可塑剤は、必要に応じて、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

これらの可塑剤の中でも、延伸性及びガスバリア性の観点から、ポリエチレングリコール、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、グリセリン、及び澱粉が好ましい。

[0036] 他の成分は、(B)成分の供給源や(D)成分の供給源に由来する成分を含んでもよい。例えば、ガスバリア用塗液の調製時に、(B)成分の供給源として後述する多価金属化合物を用いる場合は、多価金属化合物に由来する成分を含んでもよい。(D)成分の供給源として後述する炭酸塩を用いる場合は、炭酸塩に由来する成分を含んでもよい。

[0037] <組成>

本実施形態に係るガスバリア用塗液において、(B)成分のモル数を1としたときの、前記(C)成分のモル数と前記(D)成分のモル数との合計は、0.05~16モルであり、0.05~13モルが好ましく、0.05~11モルがより好ましく、3~11モルが特に好ましい。つまり、本実施形態に係るガスバリア用塗液において、(B)成分のモル数 M_B と、(C)成分のモル数 M_C 及び(D)成分のモル数 M_D の合計との比 $(M_C + M_D) / M_B$ が、0.05~16であり、0.05~13が好ましく、0.05~11がより好ましく、3~11が特に好ましい。

$(M_C + M_D) / M_B$ が前記範囲内であれば、ガスバリア用塗液の液安定性が優れる。例えば(A)成分の全てのカルボキシル基に対して1化学当量を超える量の(B)成分を含む場合でも、保管中にガスバリア用塗液中に沈殿物が生じにくい。また、優れたガスバリア性を発現する層を形成できる。

[0038] 本実施形態に係るガスバリア用塗液中の各成分の含有量は、 $(M_C + M_D) / M_B$ が前記の範囲内となる限り特に限定されない。

ガスバリア用塗液中の(A)成分と(B)成分との合計の含有量は、コーティング適性の観点から、ガスバリア用塗液の全量に対し、0.1質量%~50質量%であることが好ましい。

[0039] ガスバリア用塗液中の（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分の全てのカルボキシル基に対して０．２化学当量以上が好ましく、０．８化学当量以上１０化学当量以下であることがより好ましく、０．８化学当量以上５化学当量以下であることがさらに好ましい。

（Ｂ）成分の含有量が０．２化学当量以上であることにより、ガスバリア用塗液から形成される層のガスバリア性や耐湿性を充分に向上させることができる。

[0040] ガスバリア用塗液中の（Ｃ）成分の含有量および（Ｄ）成分の含有量はそれぞれ、 $(M_C + M_D) / M_B$ が前記の範囲内になる量である。

[0041] （Ｃ）成分が揮発性の塩基である場合、ガスバリア用塗液中の（Ｃ）成分の含有量は、（Ａ）成分の全てのカルボキシル基に対して１化学当量以上が好ましく、１化学当量以上３０化学当量以下であることがより好ましく、１化学当量以上１５化学当量以下であることがさらに好ましい。

揮発性の塩基を１化学当量以上加えることにより、（Ｂ）成分が該塩基と錯体を形成する。これにより、塗液中で（Ａ）成分と（Ｂ）成分とが反応するのを抑制でき、ガスバリア用塗液が透明、均一な溶液の状態を維持できる。

一方、揮発性の塩基の含有量が少ないほど、ガスバリア用塗液を塗工、乾燥してバリア層を形成する際に、低温乾燥等のより熱量の少ない条件で、優れたガスバリア性を発現させることができる。また、該塩基の揮発量が少なく、作業環境への影響（例えばアンモニアによる刺激臭）が少なくなる。

[0042] （Ｃ）成分が揮発性の酸である場合、ガスバリア用塗液を製造する工程での（Ｃ）成分の配合量は、前記と同様の理由から、（Ａ）成分の全てのカルボキシル基に対して１化学当量以上が好ましく、１化学当量以上３０化学当量以下であることがより好ましく、１化学当量以上１０化学当量以下であることがさらに好ましい。

[0043] ガスバリア用塗液中の（Ｅ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～１００質量部であり、０．１～８０質量部が好ましく、１～

60質量部がより好ましい。(E)成分の含有量が前記範囲内であれば、ガスバリア用塗液から形成される層の熱水や高温高湿度に対する耐性が高く、該層のガスバリア性が、熱水や高温高湿度の環境に曝されても劣化しにくい。また、支持体上にガスバリア用塗液を塗布し、乾燥して層を形成したときに、該層と支持体との間の密着性が高く、熱水や高温高湿度の環境に曝されてもデラミネーションが生じにくい。

[0044] なお、シランカップリング剤(11)以外のケイ素化合物(E11)の含有量(質量部)は、シランカップリング剤(11)換算値である。

ケイ素化合物(E11)は前述のとおり、シランカップリング剤(11)、その加水分解物、およびこれらの縮合物が混在する場合が多い。シランカップリング剤(11)の加水分解物やこれらの縮合物の質量は、シランカップリング剤(11)としての質量に換算する。つまりガスバリア用塗液中のケイ素化合物(E11)の含有量は、シランカップリング剤(11)としての質量に換算した値、すなわちシランカップリング剤(11)の仕込み量である。

[0045] ガスバリア用塗液が任意の添加剤を含む場合、ガスバリア用塗液中の添加剤の添加量は、(A)成分の質量と添加剤の質量との比((A)成分:添加剤)で、70:30~99.9:0.1であることが好ましく、80:20~98:2であることがより好ましい。

[0046] <調製方法>

本実施形態に係るガスバリア用塗液は、溶媒に、(A)成分と、(B)成分の供給源と、(C)成分と、(D)成分の供給源と、(E)成分とを溶解させることにより調製できる。必要に応じて他の成分を添加してもよい。溶媒に(A)成分と(B)成分の供給源と(C)成分と(D)成分の供給源と(E)成分とを溶解させる順序は、特に限定されない。

(B)成分の供給源が(D)成分の供給源にも該当し(例えば多価金属の炭酸塩)、該(B)成分の供給源のみで所定の $(M_C + M_D) / M_B$ を達成できる場合は、溶媒に(A)成分と(B)成分の供給源と(C)成分と(E)成

分とを溶解させることにより本実施形態に係るガスバリア用塗液を調製してもよい。

[0047] (B) 成分の供給源としては、多価金属、多価金属化合物等が挙げられる。

多価金属は、金属イオンの価数が2以上の多価金属元素の単体である。多価金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の遷移金属、アルミニウム等が挙げられる。

多価金属化合物の具体例としては、前記の多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩、前記の多価金属のアンモニウム錯体や多価金属の2～4級アミン錯体、あるいは、それら錯体の炭酸塩または有機酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。これら以外に、多価金属化合物として、多価金属のアルキルアルコキシドを用いることができる。

これらの(B)成分の供給源は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0048] (B) 成分の供給源としては、2価の金属およびその化合物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、アルカリ土類金属、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる群から選択される金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩（例えば、酢酸塩）や、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる群から選択される金属のアンモニウム錯体、その錯体の炭酸塩がより好ましい。中でも、マグネシウム、カルシウム、銅および亜鉛からなる群から選択される金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩や、銅または亜鉛のアンモニウム錯体、その錯体の炭酸塩が特に好ましい。

[0049] なお、ガスバリア性包装材料のガスバリア性を損なわない範囲で、(B)成分の供給源に、1価の金属の化合物、例えば、ポリカルボン酸系重合体の

1価金属塩を混合することができる。または、該1価の金属の化合物が含まれた(B)成分の供給源を用いることができる。

(B)成分の供給源の形態は特に限定されない。例えば固体、粉末、ペレット等が挙げられる。

[0050] (D)成分の供給源としては、例えば、正塩、酸性塩(炭酸水素塩)、塩基性塩(炭酸水酸化物塩)等の炭酸塩、炭酸等が挙げられる。

炭酸塩としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸水素塩、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸アンモニウム塩等が挙げられる。炭酸塩の具体例としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸セシウム、炭酸ランタン、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、炭酸マンガン、炭酸ニッケル、炭酸ストロンチウム、アミノグアニジン炭酸塩、グアニジン炭酸塩等が挙げられる。また、これらの炭酸塩の無水塩、水和塩またはこれらの混合物等を用いることもできる。

(D)成分の供給源としては、上記の中でも、ガスバリア性を損なわず、取扱いが容易であり、ガスバリア用塗液の液安定性がより優れる点から、炭酸アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウムが好ましい。

これらの(D)成分の供給源は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0051] $(M_C + M_D) / M_B$ は、ガスバリア用塗液の調製に用いた原料から算出できる。

ガスバリア用塗液が、(B)成分の供給源として酸化亜鉛をb(g)、(C)成分としてアンモニアをc(g)、(D)成分の供給源として炭酸アンモニウムをd(g)用いて調製される場合を例に挙げてより詳しく説明する。

酸化亜鉛のb(g)は、 $b / 81.38$ モルである。

アンモニアのc(g)は、 $c / 18$ モルである。

炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) の d (g) は、 $d/96.09$ モルである。

したがって、炭酸アンモニウム由来の炭酸成分のモル数は、 $d/96.09$ モルであり、炭酸アンモニウム由来の揮発性塩基成分のモル数は、 $2d/96.09$ である。

したがって、(炭酸成分+揮発性塩基又は酸成分)のモル数は、 $(d/96.09 + c/18 + 2d/96.09)$ であり、 $(M_C + M_D)/M_B$ は、 $(d/96.09 + c/18 + 2d/96.09)$ である。

[0052] ガスバリア用塗液中の (A) 成分の全てのカルボキシル基に対しての (B) 成分や (C) 成分の化学当量は、ガスバリア用塗液の調製に用いた原料から算出できる。

化学当量について、(A) 成分がポリアクリル酸、(B) 成分の供給源が酸化マグネシウムである場合を例に挙げて詳しく説明する。

ポリアクリル酸の質量を 100 g とした場合、ポリアクリル酸の単量体単位の分子量は 72 で、単量体 1 分子当たり 1 個のカルボキシル基を有するため、ポリアクリル酸 100 g 中のカルボキシル基の量は 1.39 モルである。このとき、ポリアクリル酸 100 g に対する 1 当量とは、1.39 モルを中和する塩基の量である。したがって、ポリアクリル酸 100 g に対して、酸化マグネシウムを 0.2 当量添加する場合、 $1.39 \times 0.2 = 0.278$ モルのカルボキシル基を中和するために必要な量の酸化マグネシウムを添加すればよい。

マグネシウムの価数は 2 価、酸化マグネシウムの分子量は 40 であるため、ポリアクリル酸 100 g に対する 0.2 当量の酸化マグネシウムの質量は、5.56 g (0.139 モル) である。

[0053] <作用効果>

本実施形態に係るガスバリア用塗液は、(A) 成分と (B) 成分と (C) 成分とを含むため、塗液中で (A) 成分と (B) 成分とが反応して固体となることが抑制されており、塗工可能である。また、ガスバリア用塗液を支持

体上に塗工し、乾燥を行うと、(C)成分が除去され、それによって、塗膜中で(A)成分と(B)成分とが反応し、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を含む層が形成される。(A)成分が多価金属で架橋されることで、吸湿による酸素バリア性の低下が生じにくくなる。そのため、該層は、低湿度域だけでなく高湿度域でも高い酸素バリア性を示す。

[0054] また、本実施形態に係るガスバリア用塗液にあっては、(D)成分を、 $(M_C + M_D) / M_B$ が前記の範囲内となる量で含むため、液安定性が優れる。例えば保管時に沈殿が生じにくい。そのため、形成される層の均一性が優れる。

[0055] また、(D)成分を、 $(M_C + M_D) / M_B$ が前記の範囲内となる量で含むことで、(A)成分と(B)成分との反応の抑制に必要な(C)成分の量が少なくなる。

そのため、本実施形態に係るガスバリア用塗液にあっては、(C)成分の含有量を、従来よりも低減できる。(C)成分の含有量が少ない場合、塗工後の乾燥を、より熱量の少ない条件(低温乾燥等)で行っても、(C)成分が十分に除去される。そのため、(A)成分と(B)成分との反応が良好に進行し、優れたガスバリア性が発現しやすい。また、揮発性の塩基としてアンモニアを用いる場合に、乾燥時のアンモニアの揮発量が少なくなり、特有の刺激臭を抑制できる。

[0056] また、本実施形態に係るガスバリア用塗液にあっては、(A)成分が多価金属で架橋されることに加えて、(A)成分100質量部に対して0.1～100質量部の割合で(E)成分を含むため、熱水や高温高湿度の環境に対する耐性が高い。たとえば130℃の熱水による60分間の処理(ハイレトルト処理)のような厳しい条件で熱水処理を行っても、ガスバリア用塗液から形成される層の酸素バリア性の低下や、該層に隣接する層(たとえば後述する支持体等)との間での層間剥離が起こらない熱水耐性を有する。

[0057] <<ガスバリア性包装材料>>

本実施形態に係るガスバリア性包装材料は、前述の本実施形態に係るガス

バリア用塗液から形成される塗膜を乾燥して形成された層であって、赤外線吸収スペクトルを測定したときの、 $1490\text{ cm}^{-1}\sim 1659\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ α と、 $1660\text{ cm}^{-1}\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ β との比 (α/β) が1以上である層（以下、「層（I）」ともいう。）を備える。

[0058] 本実施形態に係るガスバリア用塗液から形成される塗膜を乾燥すると、該塗膜中で、（A）成分と（B）成分とが反応し、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩が形成される。つまり層（I）は、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を含む。

層（I）中で（B）成分は、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成するほか、ポリカルボン酸系重合体の多価金属錯体塩を形成してもよい。また、未反応の（B）成分が粒子状、分子状等で層（I）中に存在してもよい。

ここで、金属錯体とは、多価金属（コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等）と、揮発性の塩基との錯体を意味する。金属錯体としては、例えば、亜鉛や銅のテトラアンモニウム錯体が挙げられる。

[0059] <最大ピーク高さの比 (α/β) >

赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さの比 (α/β) について説明する。

最大ピーク高さ α は、塩を形成しているカルボキシル基 ($-\text{COO}^-$)（以下、「カルボキシル基の塩」ともいう。）に帰属する 1560 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さである。通常、カルボキシル基の塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属する $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1490\text{ cm}^{-1}\sim 1659\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に、 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。

[0060] 最大ピーク高さ β は、最大ピーク高さ α とは分離独立した赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さであり、遊離カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) に帰属する 1700 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の赤外線吸収スペクトルの吸

光度の最大ピーク高さである。通常、遊離カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) に帰属する $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1660\text{ cm}^{-1} \sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に、 1700 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。

[0061] 層 (1) の赤外線吸収スペクトルを測定したときの前記の吸光度は、ガスバリア性包装材料中に存在する赤外活性を有する化学種の量と比例関係にある。

したがって、赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さの比 (α/β) は、層 (1) 中の、カルボキシル基の多価金属塩 ($-\text{COO}^-$) と、遊離カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) との比を表す尺度として代用することができる。

[0062] ガスバリア性塗液に、ガスバリア性を損なわない範囲で、一価の金属を有する金属化合物を添加した場合には、カルボキシル基の一価金属塩 ($-\text{COO}^-$) に帰属する $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、 $1490\text{ cm}^{-1} \sim 1659\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に、 1560 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。この場合、赤外線吸収スペクトルの吸光度の吸収ピークには、カルボキシル基の一価金属塩およびカルボキシル基の多価金属塩に由来する 2 つの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が含まれる。このような場合にも、前記同様、赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さの比 (α/β) は、カルボキシル基の多価金属塩 ($-\text{COO}^-$) と、遊離カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) との比を表す尺度として代用することができる。

[0063] 層 (1) の赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さの比 (α/β) を測定することにより、層 (1) のイオン化度が求められる。

層 (1) のイオン化度は、0.7 以上であることが好ましく、0.9 以上がより好ましい。イオン化度が前記下限値 (0.7) 以上であれば、より高い酸素バリア性が得られる。

イオン化度は、下記の式 (1) で定義される。

$$(\text{イオン化度}) = Y/X \quad (1)$$

(式中、X は、層 (1) 1 g 中のポリカルボン酸系重合体の全てのカルボニ

ル炭素（遊離カルボキシル基およびカルボキシル基の塩に帰属する）のモル数である。Yは、層（I）1 g中のポリカルボン酸系重合体に含まれるカルボキシル基の塩に帰属するカルボニル炭素のモル数である。）

[0064] イオン化度は、ポリカルボン酸系重合体の全てのカルボキシル基（遊離カルボキシル基とカルボキシル基の塩との合計数）に対する、カルボキシル基の塩の数の割合である。イオン化度は、赤外線吸収スペクトルの吸光度の最大ピーク高さの比（ α/β ）と比較して、より厳密な化学種の比として求めることができる。

[0065] 「ポリカルボン酸系重合体の全てのカルボキシル基」とは、反応に関与しなかった（A）成分のカルボキシル基、および、（A）成分と（B）成分とが反応して生成するポリカルボン酸の多価金属塩のカルボキシル基を含む。赤外線吸収スペクトルの測定より、ポリカルボン酸の多価金属塩が生成していることを確認できる。

（A）成分のカルボキシル基は、遊離カルボキシル基であって、その一部が一価金属塩になっていてもよい。ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩のカルボキシル基には、カルボキシル基の多価金属塩が含まれ、遊離カルボキシル基やカルボキシル基の一価金属塩が含まれてもよい。

[0066] 最大ピーク高さの比（ α/β ）は、試料の赤外線吸収スペクトルを測定し、 $1490\text{ cm}^{-1}\sim 1659\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ（ α ）および $1660\text{ cm}^{-1}\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ（ β ）を計測して求めることができる。

赤外線吸収スペクトルの測定は、透過法、ATR法（減衰全反射法）、KBrペレット法、拡散反射法、光音響法（PAS法）等の公知の方法を用いて行うことができる。例えば、フーリエ変換赤外分光（FT-IR）分析機として、Perkin Elmer社製のAuto Imageを用いて、ATR法による赤外線吸収スペクトルの測定を行うことができる。FT-IRを用いた赤外線吸収スペクトル測定法については、例えば、田隅三生著、「FT-IRの基礎と実際」を参照できる。

赤外線吸収スペクトルの測定は、簡便性の観点から透過法または A T R 法が好ましい。

代表的な赤外線吸収スペクトルの測定方法としては、バリア層 3 の表面を A T R 法で測定する方法が挙げられる。このときの赤外線吸収スペクトルの測定条件としては、侵入深さの観点より、G e（ゲルマニウム）を用い、入射角 4 5 度、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 1 0 回での測定条件が挙げられる。

透過法で赤外線吸収スペクトルを測定する場合、ガスバリア性包装材料 1 0 からバリア層 3 を除いた状態での赤外線吸収スペクトルと、ガスバリア性包装材料 1 0 の赤外線吸収スペクトルとを比較する。この場合、ガスバリア性包装材料 1 0 からバリア層 3 を除いた状態での赤外線吸収スペクトルをバックグラウンドとして用いることが好ましい。バリア層 3 は、塩酸や水酸化ナトリウム水溶液のような、強酸または強塩基によってガスバリア性包装材料 1 0 から取り除くことができる。

赤外線吸収スペクトルにおいて、吸光度の最高ピーク高さは、 900 cm^{-1} の吸光度と 1900 cm^{-1} の吸光度とを直線で結んだ線をベースラインとした値とする。

[0067] 赤外線吸収スペクトルの測定結果から、イオン化度を求めるには、予め作成した検量線を用いて、ガスバリア性包装材料のイオン化度を計算することができる。

ここで用いる検量線は、以下の手順で作成する。

(A) 成分を予め既知量の水酸化ナトリウムで中和し、例えば、プラスチックフィルム基材上に塗工することにより、コーティングフィルム状の標準サンプルを作製する。こうして作製した標準サンプル中の遊離カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) およびカルボキシル基の塩 ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) に帰属するカルボニル炭素の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、赤外線吸収スペクトルを測定することにより分離検出することができる。そこで、 1560 cm^{-1} の吸光度の最大ピーク高さ α と、 1700 cm^{-1} の吸光度の最大ピーク高さ β との比 (α/β) を求める。ここでは、(A) 成分を予め既知量の水酸化ナトリウムで中

和しているため、重合体中の遊離カルボキシル基 (—COOH) とカルボキシル基の塩 ($\text{—COO}^-\text{Na}^+$) とのモル比 (数の比) は既知である。したがって、先ず、水酸化ナトリウムの量を変えて数種の標準サンプルを調製し、赤外線吸収スペクトルを測定する。

次に、吸光度の最大ピーク高さの比 (α/β) と既知のモル比との関係を回帰分析することにより、検量線を作成することができる。

その検量線を用いることにより、未知試料の赤外線吸収スペクトル測定の結果から、その試料中の遊離カルボキシル基 (—COOH) と、カルボキシル基の多価金属塩 (—COO^-) とのモル比が求められる。

その結果から、前記式 (1) により、イオン化度を求めることができる。

赤外線吸収スペクトルは、主に、カルボキシル基の化学構造に由来し、塩の金属種による影響は少ない。

[0068] 以下、本発明の第2～第4実施形態に係るガスバリア性包装材料について、添付の図面を用い、実施形態を示して説明する。なお、以下の実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0069] <第2実施形態>

図1は、本発明の第2実施形態に係るガスバリア性包装材料を模式的に示す断面図である。

本実施形態に係るガスバリア性包装材料10は、支持体1と、支持体1の一方の面上に積層したバリア層3とを備える。

[0070] (支持体)

支持体1を構成する材質としては、例えばプラスチック類、紙類、ゴム類等が挙げられる。これらの中でも、支持体1と、支持体1上に形成される層との密着性の観点から、プラスチック類が好ましい。

[0071] プラスチック類としては、例えば、低密度ポリエチレン、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4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体、前記のポリオレフィ

ン系重合体の共重合体、前記のポリオレフィン系重合体の酸変性物；ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体；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、ポリエチレンナフタレート、ポリ ϵ -カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート等のポリエステル系重合体、前記のポリエステル系重合体の共重合体；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン6-ナイロン12共重合体、メタキシレンアジパミド・ナイロン6共重合体等のポリアミド系重合体、前記のポリアミド系重合体の共重合体；ポリエチレングリコール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド等のポリエーテル系重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の塩素系重合体またはフッ素系重合体、前記の塩素系重合体またはフッ素系重合体の共重合体；ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル等のアクリル系重合体、前記のアクリル系重合体の共重合体；ポリイミド系重合体、前記のポリイミド系重合体の共重合体；アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、塗料用に用いるエポキシ樹脂等の樹脂；セルロース、澱粉、プルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、ゼラチン等の天然高分子化合物やそれらの混合物が挙げられる。

[0072] ガスバリア性包装材料がレトルト処理等の熱水処理が施される用途に用いられる場合、プラスチック類のなかでも、支持体1がアンカー層なしでもバリア層3と良好な密着性を示し、熱水処理時に層間剥離が生じにくい点から、以下の材料が好ましい。

ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系重合体、無延伸ポリプロピレン、ナイロンフィルムと無延伸ポリプロピレンとのラミネート品等の一

一般的なレトルトパウチに用いられるフィルム、または、耐熱性に優れる基材であることが好ましい。この他、熱水処理に耐えうる支持体であれば特に限定されない。支持体1はコロナ処理のように表面処理されていてもよい。

[0073] 前記プラスチック類の表面上に、酸化珪素、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化珪素などの無機化合物、金属化合物からなる薄膜が蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーディング法により形成された支持体1を用いてもよい。

[0074] 支持体1の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、フィルム、シート、ボトル、カップ、トレイ、タンク、チューブ等の形態が挙げられる。本実施形態においては、バリア層3等を積層させる観点から、フィルムやシートが好ましい。

[0075] 支持体1の厚さは、その用途等によっても異なるが、 $5\mu\text{m}\sim 5\text{cm}$ であることが好ましい。

フィルムやシートの用途では、支持体1の厚さは、 $5\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

支持体1の厚さが前記範囲内であれば、各用途における作業性および生産性に優れる。

[0076] 支持体1の表面に、支持体1上に形成される層と密着性の観点から、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理等の表面活性化処理が施されていてもよい。

[0077] (バリア層)

バリア層3は、前述の層(1)である。すなわち、第1実施形態に係るガスバリア用塗液から形成される塗膜を乾燥して形成された層であって、赤外線吸収スペクトルを測定したとき、 $1490\text{cm}^{-1}\sim 1659\text{cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ α と、 $1660\text{cm}^{-1}\sim 1750\text{cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ β との比(α/β)が1以上の層である。

[0078] 最大ピーク高さの比(α/β)が1以上であれば、ポリカルボン酸系重合体の全てのカルボキシル基のうち、多価金属塩となっているカルボキシル基

の割合が充分に多い。そのため、バリア層 3 が、低湿度域だけでなく高湿度域でも高い酸素バリア性を示す。つまり、吸水性の高い遊離カルボキシル基が多価金属で架橋されるため、高湿度域でもポリカルボン酸系重合体の分子鎖が拡がりにくく、酸素バリア性が低下しにくい。

[0079] バリア層 3 の厚さは、特に限定されないが、 $0.001\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

バリア層 3 の厚さが前記範囲の下限值 ($0.001\ \mu\text{m}$) 以上であれば、バリア層 3 が均一な膜となりやすい。バリア層 3 が均一な膜であれば、バリア層 3 に隣接する層に対する密着性が優れる。

バリア層 3 の厚さが前記範囲の上限値 ($1\ \text{mm}$) 以下であれば、バリア層 3 の形成時に、低温乾燥などの熱量の少ない条件でも、多価金属によるイオン架橋が速やかに形成され、充分な酸素ガスバリア性が発現する。

[0080] (酸素透過度)

ガスバリア性包装材料 10 は、温度 30°C 、相対湿度 70% における酸素透過度が、通常、 $300\ \text{cm}^3\ (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であり、好ましくは $200\ \text{cm}^3\ (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であり、より好ましくは $100\ \text{cm}^3\ (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であり、特に好ましくは $50\ \text{cm}^3\ (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。

[0081] (ガスバリア性包装材料の製造方法)

ガスバリア性包装材料 10 は、例えば、以下の ($\alpha 1$) の工程を含む製造方法により製造できる。

($\alpha 1$) : 支持体 1 の一方の面上に、第 1 実施形態に係るガスバリア用塗液を塗工し、乾燥させてバリア層 3 を形成する工程。

[0082] [工程 ($\alpha 1$)]

本実施形態に係るガスバリア用塗液の塗工方法としては、特に限定されないが、例えば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラ

ビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キットコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法等が挙げられる。

[0083] ガスバリア用塗液の塗工後、形成された塗膜を乾燥して溶媒を除去することによって、バリア層3が形成される。乾燥は、最大ピーク高さの比 (α/β) が1以上となるように、その温度、時間等が設定される。

乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等の方法が挙げられる。これらの乾燥方法は、単独または組み合わせて行ってもよい。

乾燥温度は、特に限定されないが、溶媒として、水や、水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、通常、40℃～160℃が好ましい。

乾燥の際の圧力は、通常、常圧または減圧下で行うことが好ましく、設備の簡便性の観点から、常圧で行うことが好ましい。

[0084] <第3実施形態>

図2は、本発明の第3実施形態に係るガスバリア性包装材料を模式的に示す断面図である。

なお、以下に示す実施形態において、第2実施形態に対応する構成要素には同一の符号を付してその詳細な説明を省略する。

本実施形態に係るガスバリア性包装材料20は、支持体1と、支持体1の一方の面上に積層したアンカーコート層5と、アンカーコート層5上に積層したバリア層3とを備える。

ガスバリア性包装材料20は、支持体1とバリア層3との間にアンカーコート層5をさらに備える以外は、第2実施形態のガスバリア性包装材料10と同様である。

[0085] (アンカーコート層)

アンカーコート層5は、支持体1とバリア層3との間の密着性を高めるために設けられる。

[0086] アンカーコート層5を構成する材料としては、各種の樹脂を用いることが

できる。樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、水性ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール系重合体およびその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、デキストリン等のでんぷん類、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体、水性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルメタクリレートおよびその共重合体等のビニル系重合体、これらの各種重合体のカルボキシル基等官能基変性重合体等が挙げられる。これらの樹脂は、いずれか一種を単独で用いてもよく、二種類以上の樹脂類を併用してもよい。

アンカーコート層5を構成する材料としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、水性ポリウレタン樹脂とポリビニルアルコール系重合体との混合物、または水性ポリエステル樹脂が好ましい。

[0087] 前記樹脂に、硬化剤が配合されていることが好ましい。硬化剤としては、配合される樹脂と反応性を有するものであれば種類は問わないが、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、*m*-フェレンジイソシアネート、*p*-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水分散性（水溶性）カルボジイミド、水溶性エポキシ化合物、水分散性（水溶性）オキサゾリドン化合物、水溶性アジリジン系化合物、水分散性ポリイソシアネート系硬化剤等が好ましく用いられる。

[0088] アンカーコート層5の厚さは、均一な塗膜を形成することができれば、特に限定されないが、0.01 μm ~ 10 μm であることが好ましく、0.05 μm ~ 5 μm であることがより好ましい。

アンカーコート層5の厚さが前記範囲の下限值（0.01 μm ）以上であれば、均一な膜が得られやすく、支持体1に対する密着性の観点で優れてい

る。アンカーコート層5の厚さが前記範囲の上限値（ $10\mu\text{m}$ ）以下であれば、アンカーコート層5の柔軟性（可撓性）が良好で、外的要因により塗膜に亀裂が生じるおそれがない。

[0089] （ガスバリア性包装材料の製造方法）

ガスバリア性包装材料20は、例えば、以下の（ $\beta 1$ ）および（ $\beta 2$ ）の工程を含む製造方法により製造できる。

（ $\beta 1$ ）：支持体1の一方の面上に、樹脂を含む塗液を塗工し、乾燥させてアンカーコート層5を形成する工程。

（ $\beta 2$ ）：前記支持体1のアンカーコート層5が形成された面上に、第1実施形態に係るガスバリア用塗液を塗工し、乾燥させてバリア層3を形成する工程。

一方の面上にアンカーコート層5が形成された市販品があれば用いても問題なく、工程（ $\beta 1$ ）を省略してもよい。

[0090] [工程（ $\beta 1$ ）]

アンカーコート層5の形成に用いられる塗液（以下、「塗液A」ともいう。）は、樹脂と、溶媒とを含む。必要に応じて硬化剤等を含んでもよい。

塗液Aに用いられる樹脂は、アンカーコート層5を構成する材料として挙げた樹脂と同様である。

塗液Aに用いられる溶媒としては、特に制限されず、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、 n -ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の有機溶媒が挙げられる。

塗液Aの固形分濃度は、塗工適性の観点から、塗液Aの全量（ 100 質量％）に対して、 $0.5\sim 50$ 質量％であることが好ましい。

[0091] 塗液Aの塗工方法としては、特に限定されず、例えば、前述の工程（ $\alpha 1$

）で挙げた各種の塗工方法を用いることができる。

乾燥方法としては、特に限定されず、例えば、前述の工程（ $\alpha 1$ ）で挙げた各種の乾燥方法を用いることができる。

乾燥温度は、特に限定されないが、溶媒として、水や、水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、通常、 $40^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

乾燥の際の圧力は、通常、常圧または減圧下で行うことが好ましく、設備の簡便性の観点から、常圧で行うことが好ましい。

[0092] [工程（ $\beta 2$ ）]

工程（ $\beta 2$ ）は、第2実施形態における工程（ $\alpha 1$ ）と同様にして行うことができる。

工程（ $\beta 2$ ）は、工程（ $\beta 1$ ）から連続的に行ってもよく、巻取り工程や養生工程を経て、不連続的に行ってもよい。

[0093] <第4実施形態>

図3は、本発明の第4実施形態に係るガスバリア性包装材料を模式的に示す断面図である。

本実施形態に係るガスバリア性包装材料30は、支持体1と、支持体1の一方の面上に積層した下部バリア層7と、下部バリア層7上に積層した上部バリア層9とを備える。

上部バリア層9は、第2実施形態のバリア層3と同じである。つまり、ガスバリア性包装材料30は、支持体1とバリア層3との間に下部バリア層7をさらに備える以外は、第2実施形態のガスバリア性包装材料10と同様である。

[0094] （下部バリア層）

下部バリア層7は、上部バリア層9と同一でもよく、上部バリア層9とは異なる他のバリア層でもよい。

他のバリア層としては、蒸着法により形成された層、上部バリア層9のようにコーティング法により形成された層等が挙げられる。

[0095] 蒸着法により形成されたバリア層の例として、無機蒸着層が挙げられる。

無機蒸着層は、蒸着法により形成された、無機材料の層である。無機蒸着層は、ガスバリア性包装材料 30 の酸素バリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性、特に水蒸気バリア性を高める上で好ましい。

無機蒸着層を構成する無機材料としては、酸素バリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性を付与するための無機蒸着層を構成することができる無機材料が適宜選択される。例えば、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化錫等が挙げられる。無機材料は、必要に応じて、1 種または 2 種以上が組み合わせられて用いられる。

無機材料としては、ガスバリア性が高い点から、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化ケイ素からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

[0096] 酸化アルミニウムは、アルミニウム (Al) と酸素 (O) との存在比がモル比で、 $Al : O = 1 : 1.5 \sim 1 : 2.0$ であることが好ましい。例えば、酸化アルミニウム蒸着層は、アルミニウムを蒸着材料にして、酸素、炭酸ガスと不活性ガス等との混合ガスの存在下、薄膜形成を行う反応性蒸着、反応性スパッタリング、反応性イオンプレーティング等により形成することができる。この時、アルミニウムを酸素と反応させれば、化学量論的には Al_2O_3 であることから、アルミニウム (Al) と酸素 (O) とがモル比で、 $Al : O = 1 : 1.5$ で存在するはずである。しかしながら、蒸着方法によって、一部アルミニウムのまま存在したり、または、過酸化アルミニウムで存在したりすることもある。そのため、X線光電子分光分析装置 (XPS) 等を用いて、酸化アルミニウム蒸着層の元素の存在比を測定すると、一概に、アルミニウム (Al) と酸素 (O) との存在比がモル比で、 $Al : O = 1 : 1.5$ とは言えないことが分かる。一般に、アルミニウム (Al) と酸素 (O) との存在比がモル比で、 $Al : O = 1 : 1.5$ よりも酸素量が少なく、アルミニウム量が多い場合、酸化アルミニウム蒸着層は緻密になるため、良好なガスバリア性が得られる。しかしながらこの場合、酸化アルミニウム蒸着層は黒く着色し、光線透過量が低くなる傾向がある。一方、アルミニウム (

A l) と酸素 (O) との存在比がモル比で、 $A l : O = 1 : 1.5$ よりも酸素量が多く、アルミニウム量が少ない場合、酸化アルミニウム蒸着層は疎になるため、ガスバリア性は悪いが、光線透過量が高く透明となる。

酸化ケイ素は、特に無機蒸着層に耐水性が必要とされる場合に好適に用いられる。

[0097] 無機蒸着層の厚さは、ガスバリア性包装材料 30 の用途や第二バリア層 9 の厚さによっても異なるが、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることがより好ましい。無機蒸着層の厚さが前記範囲の下限值 (5 nm) 以上であれば、無機蒸着層の連続性が良好で、ガスバリア性に優れる。無機蒸着層の厚さが前記範囲の上限値 (300 nm) 以下であれば、無機蒸着層の柔軟性 (可撓性) が優れ、折り曲げ、引っ張り等の外的要因による亀裂が生じにくい。

無機蒸着層の厚さは、たとえば、蛍光 X 線分析装置を用いて、事前に同様のサンプルを透過型電子顕微鏡 (TEM) にて測定し得た検量線の結果から算出することができる。

[0098] コーティング法により形成された他のバリア層の例として、バリア性樹脂と溶媒とを含む塗液のコーティングにより形成された層が挙げられる。該塗液は、必要に応じて、硬化剤等を含んでもよい。

バリア性樹脂としては、各種のバリア性樹脂を用いることができ、例えば、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリビニルアルコール (PVA) 等が挙げられる。

溶媒としては、特に制限されず、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の有機溶媒が挙げられる。

塗液の固形分濃度は、塗工適性の観点から、該塗液の全量（１００質量％）に対して、０．５～５０質量％であることが好ましい。

[0099] （ガスバリア性包装材料の製造方法）

ガスバリア性包装材料３０は、例えば、以下の（ γ １）および（ γ ２）の工程を含む製造方法により製造できる。

（ γ １）：支持体１の一方の面上に下部バリア層７を形成する工程。

（ γ ２）：前記支持体１の下部バリア層７が形成された面上に、第１実施形態に係るガスバリア用塗液を塗工し、乾燥させて上部バリア層９を形成する工程。

[0100] [工程（ γ １）]

下部バリア層７が、上部バリア層９と同一である場合、工程（ γ １）は、第２実施形態における工程（ α １）と同様にして行うことができる。

下部バリア層７が、上部バリア層９と異なる他のバリア層である場合、該他のバリア層の形成は、公知の方法により実施できる。なお、下部バリア層７が他のバリア層であり、一方の面上に下部バリア層７が形成された市販品があれば用いても問題なく、工程（ γ １）を省略してもよい。

[0101] 他のバリア層が蒸着法により形成された層（無機蒸着層等）である場合、その形成には、公知の種々の蒸着方法を用いることができる。例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相成長法等が挙げられる。

真空蒸着法による真空蒸着装置の加熱手段としては、電子線加熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式等が好ましく用いられる。また、支持体１に対する下部バリア層７の密着性および下部バリア層７の緻密性を向上させるためには、前記の加熱手段に加えて、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を用いることもできる。

蒸着の際、無機蒸着層の透明性を上げるために、酸素ガス等を吹き込んだりする反応蒸着を行ってもよい。

[0102] 他のバリア層がコーティング法により形成される場合、バリア層を形成す

る塗液（例えば前述のバリア性樹脂と溶媒とを含む塗液）を支持体 1 上に塗工し、乾燥することにより形成できる。

塗液の塗工方法としては、特に限定されず、例えば、前述の工程（ α 1）で挙げた各種の塗工方法を用いることができる。

乾燥方法としては、特に限定されず、例えば、前述の工程（ α 1）で挙げた各種の乾燥方法を用いることができる。

乾燥温度は、特に限定されないが、溶媒として、水や、水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、通常、40℃～160℃が好ましい。

乾燥の際の圧力は、通常、常圧または減圧下で行うことが好ましく、設備の簡便性の観点から、常圧で行うことが好ましい。

[0103] [工程（ γ 2）]

工程（ γ 2）は、第 2 実施形態における工程（ α 1）と同様にして行うことができる。

[0104] 以上、第 2～第 4 実施形態に係るガスバリア性包装材料を説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。上記実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

[0105] 例えば、第 2 実施形態～第 3 実施形態では、支持体 1 の一方の面上にバリア層 3 を積層する例を示したが、支持体 1 の両面上にバリア層 3 を積層してもよい。この場合、一方の面上に積層したバリア層 3 と他方の面上に積層したバリア層 3 とは同一でもよく異なってもよい。例えば各バリア層に用いられるガスバリア用塗液の組成、各バリア層の厚さ等が異なってもよい。同様に、第 3 実施形態におけるアンカーコート層 5 や第 4 実施形態における第一バリア層 7、第二バリア層 9 が、支持体 1 の両面上に積層してもよい。

第 4 実施形態における支持体 1 と第一バリア層 7 との間、および第一バリア層 7 と第二バリア層 9 との間のいずれか一方または両方に、アンカーコート層 5 が設けられてもよい。

これらの実施形態に係るガスバリア性包装材料は、バリア層 3 のみから構

成されてもよい。

[0106] <応用（ラミネーション）>

上記実施形態のガスバリア性包装材料は、強度付与、シール性やシール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与等の目的で、他の基材が積層されていてもよい。

また、上記実施形態のガスバリア性包装材料に、他の基材を積層した後、レトルト処理、ボイル処理および調湿処理からなる群から選択される少なくとも1種の処理を施してもよい。

他の基材としては、目的に応じて適宜選択されるが、通常、プラスチックフィルム類や紙類が好適に用いられる。また、このようなプラスチックフィルム類や紙類は、1種を単独で用いても、2種以上を積層して用いても、プラスチックフィルム類や紙類を積層して用いてもよい。

他の基材の形態としては、特に限定されず、例えば、フィルム、シート、ボトル、カップ、トレイ、タンク、チューブ等の形態が挙げられる。これらの基材の中でも、ガスバリア性包装材料を積層させる観点から、フィルムやシートが好ましく、また、カップ成型前のシートや、扁平にしたチューブも好ましい。

上記実施形態のガスバリア性包装材料と他の基材との積層方法としては、接着剤を用いてラミネート法により積層する方法が挙げられる。具体的なラミネート法としては、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押出しラミネート法等が挙げられる。

[0107] 上記実施形態のガスバリア性包装材料と他の基材との積層態様としては、特に限定されないが、製品としての取扱性の観点から、例えば、

- (a) ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン、
- (b) ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン（チューブ状）／ガスバリア性包装材料、
- (c) ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン、
- (d) ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン／紙／ポリオレフィン、

- (e) ポリオレフィン／ガスバリア性包装材料／ポリオレフィン、
- (f) ポリオレフィン／ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン、
- (g) ポリエチレンテレフタレート／ガスバリア性包装材料／ナイロン／ポリオレフィン等が挙げられる。

また、これらの積層態様を繰り返し積層させることもできる。

[0108] 上記の各積層態様において、ポリオレフィン、シーラント層として利用することができる。シーラント層を備えることで、ガスバリア性包装材料を熱融着させて袋状等に容易に加工できる。

ポリオレフィンとしては、ヒートシールに適したものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、無延伸ポリプロピレン（CPP）等が挙げられる。

シーラント層の厚さは、特に限定されるものではないが、たとえば5～300 μ mの範囲内、好ましくは10～100 μ mの範囲内で適宜設定することができる。

[0109] これらの積層態様において、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の観点より、印刷層や金属やケイ素化合物の蒸着層が積層されていてもよい。

ガスバリア性包装材料が積層体である場合、ガスバリア性包装材料の積層面は、ガスバリア性の観点より、最外層に配置されていないことが好ましい。ガスバリア性包装材料の積層面が最外層に配置されると、バリア層等が削られ、ガスバリア性が低下する要因となる。

[0110] <作用効果>

本発明の第2～第4実施形態に係るガスバリア性包装材料は、第1実施形態に係るガスバリア用塗液を用いて形成された層（1）（バリア層3等）を備える。そのため、低湿度域でも高湿度域でも優れた酸素バリア性を有する。ポリカルボン酸系重合体は、低湿度域では高い酸素バリア性を示すが、高湿度域では、吸湿により、分子鎖が拡がり、酸素バリア性が低下することが知られている。層（1）において、ポリカルボン酸系重合体が多価金属塩に

なっている（多価金属でイオン架橋されている）ため、分子鎖が拡がりにくく、高湿度域でも優れた酸素バリア性を示す。

また、熱水や高温高湿度環境に対する耐性が高い。たとえば130℃の熱水による60分間の処理（ハイレトルト処理）のような厳しい条件で熱水処理を行っても、ガスバリア性包装材料の酸素バリア性の低下や層間剥離が起こらない熱水耐性を有する。そのため、上記実施形態に係るガスバリア性包装材料は、レトルト処理等の熱水処理を行う前でも行った後でも、高い酸素バリア性を示す。

[0111] また、上記実施形態に係るガスバリア性包装材料において、ガスバリア用塗液を塗工し、乾燥する簡単な工程で層（I）を形成できる。そのため、特殊な工程（例えばレトルト処理等の高熱高圧処理）を行わなくても、汎用のコーティング装置でガスバリア性包装材料を製造できる。また、一層の層（I）で酸素バリア性を発現するため、一工程でガスバリア性包装材料を製造できる。そのため、低コストでガスバリア性包装材料を製造できる。

また、上記実施形態によると、前述のように、ガスバリア用塗液中の（C）成分の含有量を従来よりも少なくすることができる。そのため、ガスバリア性包装材料の製造工程で乾燥に要する熱量を抑制できる。また、揮発性の塩基としてアンモニアを用いる場合に、アンモニアの含有量を少なくすることで、製造工程でのアンモニア特有の刺激臭を抑制できる。

[0112] これらの効果を有することから、上記実施形態に係るガスバリア性包装材料は、食品、飲料、薬品、医薬品、化粧品、サニタリー、雑貨、太陽電池用シート、電子部品などの精密金属部品の包装材料に用いることができる。特に、熱水耐性を有するため、レトルト処理、ボイル処理等の熱水処理用包装材料や高湿度下において高いバリア性を必要とする包装材料に適しており、特に熱水処理用として好適である。

熱水処理用途において、上記実施形態に係るガスバリア性包装材料は、たとえば袋状に加工されて熱水処理用包装袋として用いられる。

[0113] <第5実施形態>

本発明の第5実施形態に係る熱水処理用包装袋は、上述の第2～第4実施形態に係るガスバリア性包装材料を用いた包装袋である。

熱水処理用包装袋の形態としては、特に限定されるものではないが、たとえば、四方シールの小袋、スタンディングパウチ等が挙げられる。

熱水処理としては、例えばレトルト処理、ボイル処理等が挙げられる。

[0114] レトルト処理とは、一般に食品等を保存するために、カビ、酵母、細菌などの微生物を加圧殺菌する方法である。レトルト処理としては、食品等を包装したガスバリア性包装材料を、105～140℃、0.15～0.3MPaで、10～120分の条件で加圧殺菌処理する方法が挙げられる。

レトルト処理に用いられるレトルト装置には、加熱蒸気を利用する蒸気式、加圧過熱水を利用する熱水式等があり、内容物となる食品等の殺菌条件に応じて適宜使い分けられる。

レトルト処理用である場合、熱水処理用包装袋は、たとえば、内容物を収容し、レトルト処理が施されてレトルト製品とされる。

[0115] ボイル処理は、食品等を保存するため湿熱で殺菌する方法である。ボイル処理としては、内容物にもよるが、食品等を包装したガスバリア性包装材料を60～100℃、大気圧下で、10～120分の条件で殺菌処理を行う方法が挙げられる。

ボイル処理は、熱水槽を用いて行うことが、一定温度の熱水槽の中に浸漬し、一定時間後に取り出すバッチ式と、熱水槽の中をトンネル式に通して殺菌する連続式がある。

[0116] 熱水処理用包装袋に収容される内容物としては、特に限定されず、たとえばカレーや料理用調味ソース、食肉の加工品等の食品、輸液製剤等の医療品、半導体、精密材料等の産業品等が挙げられる。

[0117] 図4に、本実施形態に係る熱水処理用包装袋の一例を示す。

この例の熱水処理用包装袋21は、前述の第2実施形態のガスバリア性包装材料の一方の面にシーラント層をラミネートしたラミネートフィルム（以下、「ラミネートフィルム（X）」ともいう。）から形成されるスタンディ

ングパウチである。

シーラント層としては、ポリオレフィンフィルムが好ましく、ポリオレフィンとしては前記と同様の材料が挙げられる。

[0118] 熱水処理用包装袋 21 は、公知の方法を利用して製造できる。たとえば、複数のラミネートフィルム (X) を、それぞれのシーラント層同士が対向するように配置して外縁部を熱融着させて、外縁部の一部が開口した状態の熱水処理用包装袋 21 を得る。

かかる熱水処理用包装袋 21 に、開口部分から内容物を収容し、開口部分を熱融着させ、レトルト処理、ボイル処理等の熱水処理を施すと、図示するような、内容物を収容した熱水処理用包装袋 21 (熱水処理製品) が得られる。

[0119] 図 5 に、本実施形態に係る熱水処理用包装袋の他の例を示す。

この例の熱水処理用包装袋 31 は、前述のラミネートフィルム (X) から形成されるパウチ本体 32 と、パウチ本体 32 に取り付けられた合成樹脂製のスパウト 33 とを備えるスパウト付きスタンディングパウチである。

スパウト 33 の材質としては、ラミネートフィルムのシーラント層と溶着できるものであれば特に限定されない。スパウト 33 は、何種類かの材料を混合して形成してもよいし、材質の異なる材料を層状にして形成してもよい。

熱水処理用包装袋 31 は、熱水処理用包装袋 21 と同様に、公知の方法を利用して製造できる。

[0120] ただし本実施形態に係る熱水処理用包装袋はこれらの例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

実施例

[0121] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0122] [調製例 1]

以下の手順で、塗液B1を調製した。

ポリカルボン酸系重合体、多価金属化合物、アンモニア水、炭酸アンモニウムおよび2-プロパノールを、表1に示す配合比で混合し、塗液B1を調製した。塗液B1における $(M_C + M_D) / M_B$ は7.92であった。

ポリカルボン酸系重合体としては、和光純薬工業社製のポリアクリル酸（和光一級、数平均分子量5,000）を用いた。

多価金属化合物としては、和光純薬工業社製の酸化亜鉛を用いた。

アンモニア水としては、和光純薬工業社製のアンモニア水（28%、和光一級）を用いた。

炭酸アンモニウムとしては、和光純薬工業社製の炭酸アンモニウム（試薬特級）を用いた。

ケイ素化合物としては、東京化成工業社製のジエトキシ（3-グリシジルオキシプロピル）メチルシランを用いた。

2-プロパノールとしては、東京化成工業社製の2-プロパノールを用いた。

[0123] [表1]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5,000)	7.5 (100質量%)
酸化亜鉛	4.2 (100質量%)
アンモニア水	9.0 (28質量%)
炭酸アンモニウム	9.0 (100質量%)
2-プロパノール	11.7 (-)
ケイ素化合物	0.38 (100質量%)
水	193.3 (-)
合計	235.08 (5質量%)

[0124] [調製例 2]

ポリカルボン酸系重合体を、和光純薬工業社製のポリアクリル酸（和光一級、数平均分子量 1, 000, 000）に変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 2 を調製した。

[0125] [調製例 3]

多価金属化合物を、和光純薬工業社製の酸化銅（和光一級）に変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 3 を調製した。

[0126] [調製例 4]

各材料の混合比を、表 2 に示すように変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 4 を調製した。塗液 B 4 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 5. 6 であった。

[0127] [表2]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5, 000)	7. 5 (100質量%)
酸化亜鉛	4. 2 (100質量%)
アンモニア水	10. 0 (28質量%)
炭酸アンモニウム	5. 0 (100質量%)
2-プロパノール	11. 7 (-)
水	196. 3 (-)
ケイ素化合物	0. 38 (100質量%)
合計	235. 08 (5質量%)

[0128] [調製例 5]

塗液 B 4 の炭酸アンモニウムを、和光純薬工業社製の炭酸水素アンモニウムに変更した以外は調製例 4 と同様の方法で、塗液 B 5 を調製した。塗液 B 5 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 5. 1 であった。

[0129] [調製例 6]

各材料の混合比を、表 3 に示すように変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 6 を調製した。塗液 B 6 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 5. 6 であった。

[0130] [表 3]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5, 000)	4. 5 (100 質量%)
酸化銅	7. 63 (100 質量%)
アンモニア水	17. 08 (28 質量%)
炭酸アンモニウム	8. 0 (100 質量%)
2-プロパノール	12. 1 (-)
水	193. 2 (-)
ケイ素化合物	0. 38 (100 質量%)
合計	242. 88 (5 質量%)

[0131] [調製例 7]

塗液 B 1 に添加剤として、信越シリコン社製 KBE9103 (3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチルブチリデン) プロピルアミン) を 0. 28 g 添加して塗液 B 7 を調製した。

[0132] [調製例 8]

炭酸アンモニウムを添加しなかった以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 8 を調製した。塗液 B 8 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 2. 71 であった。

[0133] [調製例 9]

各材料の混合比を、表 4 に示すように変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 9 を調製した。塗液 B 9 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 49. 6

であった。

[0134] [表4]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5,000)	8.0 (100質量%)
酸化亜鉛	4.42 (100質量%)
アンモニア水	10.2 (28質量%)
炭酸アンモニウム	80.08 (100質量%)
2-プロパノール	14.42 (-)
水	133.27 (-)
ケイ素化合物	0.38 (100質量%)
合計	248.78 (5質量%)

[0135] [調製例 10]

酸化亜鉛を添加しなかった以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 10 を調製した。

[0136] [調製例 11]

ポリカルボン酸系重合体を添加しなかった以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 11 を調製した。

[0137] [調製例 12]

ポリカルボン酸系重合体の代わりにポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：クラレポバール PVA-105）を添加した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 12 を調製した。

[0138] [調製例 13]

ケイ素化合物を添加しなかった以外は調製例 1 と同様の方法で塗液 B 13 を調製した。

[0139] [調製例 1 4]

ケイ素化合物を信越シリコン社製 K B M 1 0 0 3 (ビニルトリメトキシシラン) に変更した以外は調製例 1 と同様の方法で塗液 B 1 4 を調製した。

[0140] [調製例 1 5]

各材料の混合比を、表 5 に示すように変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 1 5 を調製した。塗液 B 1 5 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 7.94 であった。

[0141] [表5]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5, 000)	5. 0 (100質量%)
酸化亜鉛	8. 48 (100質量%)
アンモニア水	17. 08 (28質量%)
炭酸水素アンモニウム	18. 02 (100質量%)
2-プロパノール	13. 48 (-)
水	207. 49 (-)
ケイ素化合物	2. 5 (100質量%)
合計	272. 05 (5質量%)

[0142] [調製例 1 6]

各材料の混合比を、表 6 に示すように変更した以外は調製例 1 と同様の方法で、塗液 B 1 6 を調製した。塗液 B 1 6 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 7.94 であった。

[0143]

[表6]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5,000)	7.5 (100質量%)
酸化亜鉛	4.24 (100質量%)
アンモニア水	8.54 (28質量%)
炭酸水素アンモニウム	9.01 (100質量%)
2-プロパノール	11.74 (-)
水	193.75 (-)
ケイ素化合物	15 (100質量%)
合計	249.78 (5質量%)

[0144] [調製例 17]

ケイ素化合物を、和光純薬工業社製テトラエトキシシラン（固形分濃度 98 質量%）に変更し、各材料の混合比を、表 7 に示すように変更した以外は調製例 16 と同様の方法で、塗液 B 17 を調製した。塗液 B 17 における $(M_C + M_D) / M_B$ は 6.78 であった。

[0145]

[表7]

	質量 (g) (固形分濃度)
ポリカルボン酸 (M_n : 5,000)	7.5 (100質量%)
酸化亜鉛	4.24 (100質量%)
アンモニア水	12.65 (28質量%)
炭酸水素アンモニウム	6.18 (100質量%)
2-プロパノール	11.74 (-)
水	192.47 (-)
ケイ素化合物	0.8 (98質量%)
合計	235.57 (5質量%)

[0146] [実施例1]

基材として、東レ社製の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムルミラーP60（厚さ $12\mu\text{m}$ ）の一方の面に、バーコーター（wet $6\mu\text{m}$ ）により、塗液B1を塗布し、 80°C のオーブンで乾燥させ、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のバリア層を形成し、基材／バリア層のガスバリア性包装材料を得た。

[0147] [実施例2]

基材を、ユニチカ社製延伸ナイロンフィルム（厚さ $15\mu\text{m}$ ）に変更した以外は実施例1と同様の方法で、基材／バリア層のガスバリア性包装材料を得た。

[0148] [実施例3]

基材を、東レフィルム加工社製の蒸着PET（ポリエチレンテレフタレート）バリアロックS1011RG-CW（厚さ $12\mu\text{m}$ ）に変更した以外は実施例1と同様の方法で、基材／バリア層のガスバリア性包装材料を得た。

[0149] [実施例4～11]

塗液 B 1 を、表 8 に示すように、塗液 B 2 ～ B 7、B 1 5、B 1 7 のいずれかに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、基材／バリア層のガスバリア性包装材料を得た。

[0150] [比較例 1 ～ 8]

塗液 B 1 を、表 8 に示すように、塗液 B 8 ～ B 1 4、B 1 6 のいずれかに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、基材／バリア層のガスバリア性包装材料を得た。

[0151] [評価]

(1) 塗液の液安定性

塗液 B 1 ～ B 1 7 を、調製直後と室温にて 1 日間保管した後に、目視により観察し、以下の 3 段階で液安定性を評価した。結果を表 8 に示す。

A : 1 日保管後に沈殿が生じていない。

B : 調製直後は沈殿が生じていないが、1 日保管後に沈殿が生じていた。

C : 調製直後に沈殿が生じていた。

[0152] (2) 酸素透過度 (レトルト処理前) の測定

実施例 1 ～ 1 1 および比較例 1 ～ 8 のガスバリア性包装材料の酸素透過度を以下の手順で測定した。結果を表 8 に示す。

ガスバリア性包装材料の酸素透過度は、Modern Control 社製の酸素透過試験器 O X T R A N (登録商標) 2 / 2 0 を用いて、温度 3 0 °C、相対湿度 7 0 % の条件下で測定した。

測定方法は、A S T M F 1 9 2 7 - 9 8 (2 0 0 4) 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。ここで、(STP) は酸素の体積を規定するための標準条件 (0 °C、1 気圧) を意味する。

測定値が約 $1500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ を超えた場合、前記酸素透過試験器が自動的に測定停止するため、この場合は「測定不可」と表示した。

[0153] (3) 酸素透過度 (レトルト処理後) の測定

実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 8 のガスバリア性包装材料の片面に、シーラント層としてパイレンフィルム-CT P1147（厚さ 60 μm の CPP（無軸延伸ポリプロピレン）フィルム）を、ドライラミネートによりラミネートしてラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを、富士インパルス社製 V-301-10W を用いて熱融着させ、パウチを作製した。

得られたパウチに対し、レトルト処理（日阪製作所（株）製貯湯式レトルト釜：RCS-60/10TG、処理温度 120℃、処理時間 30 分、処理槽圧力 2 kg）を実施し、その後、前記の手順で、酸素透過度を測定した。

[0154] （４）最大ピーク高さの比（ α/β ）の測定

実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 8 のガスバリア性包装材料について、コート面を ATR 法にて測定し、得られた赤外線吸収スペクトルから最大ピーク高さの比（ α/β ）を求めた。結果を表 8 に示す。

[0155] [表 8]

	塗液	液安定性	α/β	酸素透過度 30℃、70%RH ($\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$)	
				レトルト 処理前	レトルト 処理後
実施例 1	B1	A	8	1.5	1.5
実施例 2	B1	A	8	1.5	1.5
実施例 3	B1	A	8	0.9	0.9
実施例 4	B2	A	8	1.5	1.5
実施例 5	B3	A	8	1.5	1.5
実施例 6	B4	A	8	1.5	1.5
実施例 7	B5	A	8	1.5	1.5
実施例 8	B6	A	8	1.5	1.5
実施例 9	B7	A	8	1.5	1.5
実施例 10	B15	A	8	1.5	1.5
実施例 11	B17	A	8	1.5	1.5
比較例 1	B8	C	-	測定不可	
比較例 2	B9	B	-	測定不可	
比較例 3	B10	A	1<	1500	
比較例 4	B11	A	1<	測定不可	
比較例 5	B12	A	1<	1000	
比較例 6	B13	A	8	1.5	測定不可
比較例 7	B14	A	8	1.5	測定不可
比較例 8	B16	A	8	測定不可	

[0156] 表 8 に示すとおり、実施例 1 ～ 11 で用いた塗液 B1 ～ B7、B15、B

17は、液安定性に優れていた。また、これらの塗液を用いて得たガスバリア性包装材料は、比較例1～8のガスバリア性包装材料と比較して、レトルト処理後の酸素透過度が非常に低く、熱水耐性を有していた。

[0157] 以上のことから、本発明に係るガスバリア用塗液の液安定性が優れること、該塗液を用いることで、熱水や高温高湿度の環境に曝されてもガスバリア性が損なわれない包装材料が得られることが分かった。

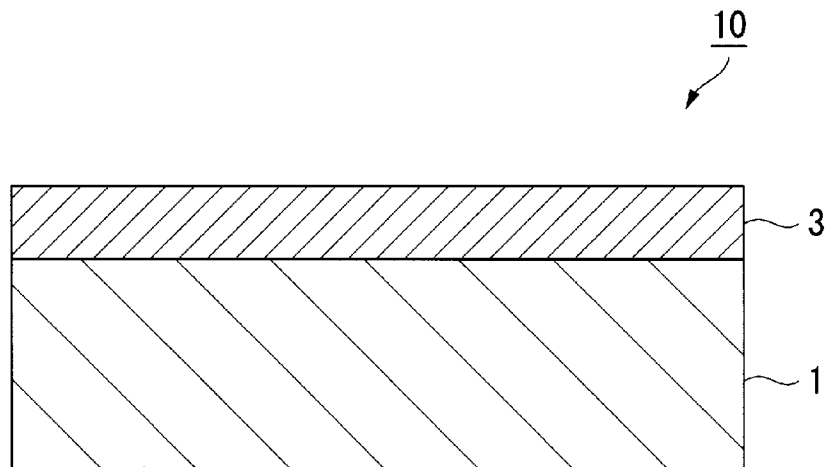
符号の説明

- [0158]
- 1 支持体
 - 3 バリア層
 - 5 アンカーコート層
 - 7 第一バリア層
 - 9 第二バリア層
 - 10 ガスバリア性包装材料
 - 20 ガスバリア性包装材料
 - 21 レトルト処理用包装袋
 - 30 ガスバリア性包装材料
 - 31 熱水処理用包装袋
 - 32 パウチ本体
 - 33 スパウト

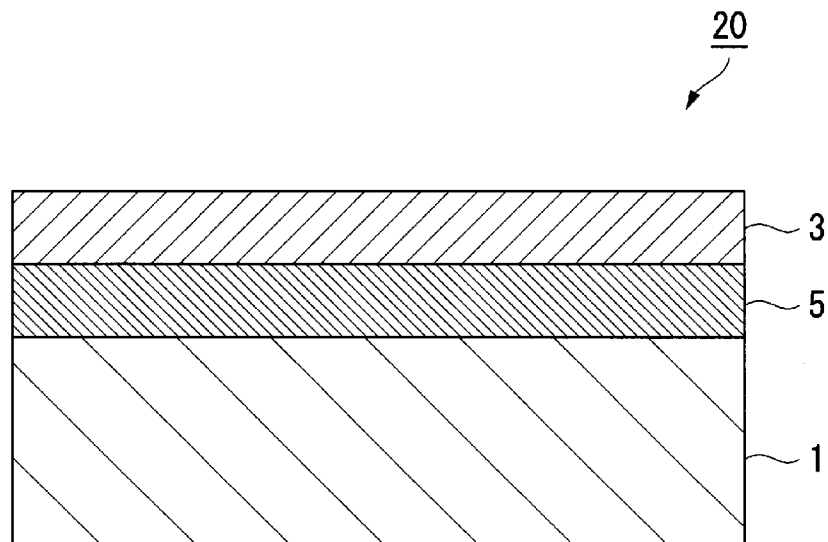
請求の範囲

- [請求項1] 以下のA成分とB成分とC成分とD成分とE成分と溶媒とを含み、
前記B成分のモル数 M_B と、前記C成分のモル数 M_C 及び前記D成分のモル数 M_D の合計との比 $(M_C + M_D) / M_B$ が、 $0.05 \sim 16$ であり、
前記E成分の含有量が、前記A成分100質量部に対して $0.1 \sim 100$ 質量部であるガスバリア用塗液。
A：ポリカルボン酸系重合体。
B：多価金属イオン。
C：揮発性の塩基または酸（ただし、炭酸を除く。）。
D：炭酸イオン。
E：前記A成分と反応する官能基を有するケイ素化合物および加水分解性オルトケイ酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のケイ素化合物。
- [請求項2] 請求項1に記載のガスバリア用塗液から形成される塗膜を乾燥して形成された層であって、赤外線吸収スペクトルにおける、 $1490\text{ cm}^{-1} \sim 1659\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ α と、 $1660\text{ cm}^{-1} \sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の吸光度の最大ピーク高さ β との比 (α / β) が1以上である層を備えるガスバリア性包装材料。
- [請求項3] 請求項2に記載のガスバリア性包装材料から形成される熱水処理用包装袋。

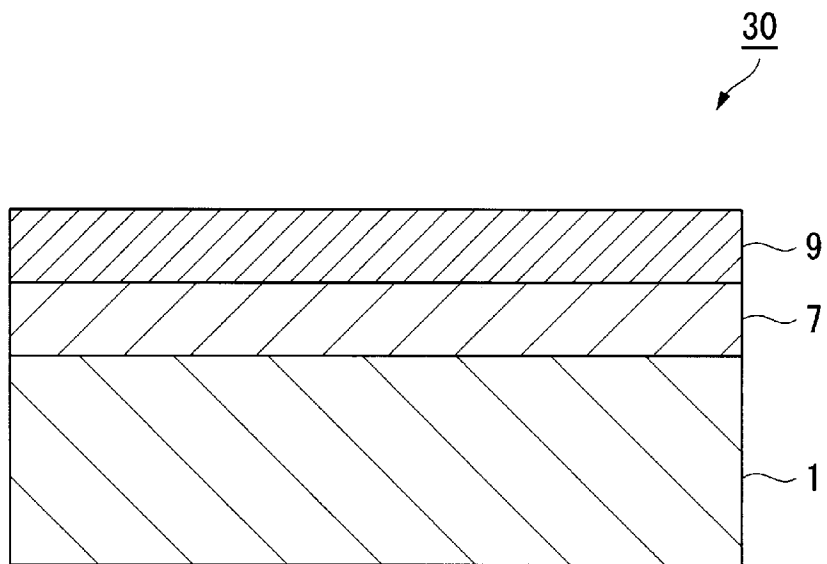
[図1]



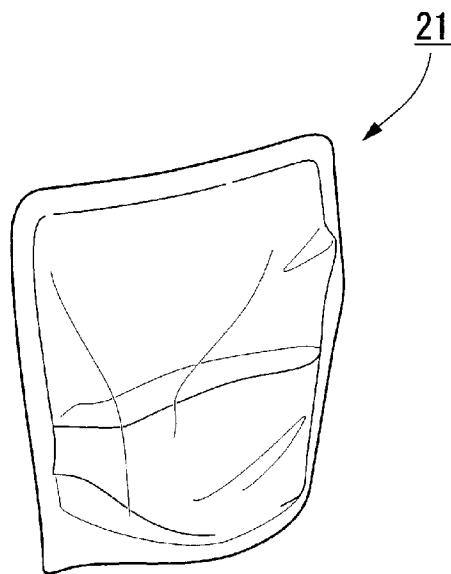
[図2]



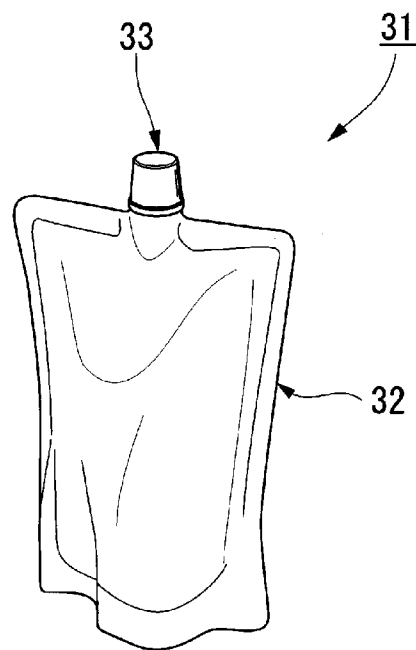
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/08(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/42(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/02(2006.01)n

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)

C09D1/00-201/10, B65D30/02, B65D65/40, B65D65/42, B65D81/24, B32B27/00-27/42

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2003/091317 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 06 November 2003 (06.11.2003), examples 27 to 28 & US 2005/0131162 A1 examples 27 to 28 & EP 1561774 A1 & KR 10-2004-0104614 A & CN 1646609 A	1-3
A	JP 2005-126539 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), examples 9 to 13 & US 2007/0134507 A1 examples 9 to 13 & WO 2005/037898 A1 & EP 1683825 A1 & KR 10-2006-0122862 A & CN 1871287 A	1-3

☒ 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
30 June 2016 (30.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061427

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), examples 1 to 7 (Family: none)	1-3
A	WO 2008/146706 A1 (Kureha Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; example 1; comparative examples 1 to 2 & US 2010/0136350 A1 claims; example 1; comparative examples 1 to 2 & EP 2151320 A1 & CN 101678655 A	1-3
A	WO 2014/042133 A1 (Unitika Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), paragraphs [0035] to [0037] & US 2015/0251389 A1 paragraphs [0058] to [0062] & EP 2896501 A1 & CN 104619497 A & KR 10-2015-0054807 A	1-3
E,X	JP 2016-108465 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 June 2016 (20.06.2016), example 10 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D201/08(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/42(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/02(2006.01)n

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. C09D1/00-201/10, B65D30/02, B65D65/40, B65D65/42, B65D81/24, B32B27/00-27/42

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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	WO 2003/091317 A1（呉羽化学工業株式会社） 2003.11.06 実施例 27-28 & US 2005/0131162 A1, Examples 27-28 & EP 1561774 A1 & KR 10-2004-0104614 A & CN 1646609 A	1-3

☑ 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

3 0 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 7 . 2 0 1 6

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）

牟田 博一

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

4 Z

3 3 4 3

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 2005-126539 A (呉羽化学工業株式会社) 2005.05.19 実施例 9-13 & US 2007/0134507 A1, Examples 9-13 & WO 2005/037898 A1 & EP 1683825 A1 & KR 10-2006-0122862 A & CN 1871287 A	1-3
A	JP 2006-219518 A (東洋インキ製造株式会社) 2006.08.24 実施例 1-7 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2008/146706 A1 (株式会社クレハ) 2008.12.04 特許請求の範囲、実施例 1、比較例 1-2 & US 2010/0136350 A1, Claims, Example 1, Comparative Examples 1-2 & EP 2151320 A1 & CN 101678655 A	1-3
A	WO 2014/042133 A1 (ユニチカ株式会社) 2014.03.20 [0035]-[0037] & US 2015/0251389 A1, [0058]-[0062] & EP 2896501 A1 & CN 104619497 A & KR 10-2015-0054807 A	1-3
E, X	JP 2016-108465 A (凸版印刷株式会社) 2016.06.20 実施例 10 (ファミリーなし)	1-3