

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-157715

(P2020-157715A)

(43) 公開日 令和2年10月1日(2020.10.1)

(51) Int.Cl.

B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

F 1

B 3 2 B 27/32
B 3 2 B 27/40
B 6 5 D 65/40

E
4 F 1 O O
D

テーマコード(参考)

3 E 0 8 6
4 F 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願2019-62475 (P2019-62475)

(22) 出願日

平成31年3月28日 (2019.3.28)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100091982

弁理士 永井 浩之

(74) 代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

(74) 代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74) 代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(74) 代理人 100187207

弁理士 末盛 崇明

最終頁に続く

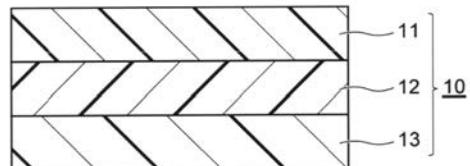
(54) 【発明の名称】 包装材料用積層体および包装材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い強度や耐熱性を備えながらリサイクル性にも優れる包装材料を実現することができる包装材料用積層体の提供。

【解決手段】包装材料用積層体10は、基材11と、中間層12と、ヒートシール層13と、を少なくとも備えた包装材料用積層体であって、基材、中間層およびヒートシール層が同一の材料により構成されており、基材および中間層は、延伸処理が施されたものであり、同一材料がポリオレフィンであることを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材と、中間層と、ヒートシール層と、を少なくとも備えた包装材料用積層体であって、
前記基材、前記中間層および前記ヒートシール層が同一の材料により構成されており、
前記基材および中間層は、延伸処理が施されたものであり、
前記同一材料がポリオレフィンであることを特徴とする、包装材料用積層体。

【請求項 2】

前記中間層が、蒸着膜を備える、請求項 1 に記載の包装材料用積層体。

【請求項 3】

前記基材と前記中間層との間、および前記中間層と前記ヒートシール層との間の少なくとも一方に、接着層を備える、請求項 1 または 2 に記載の包装材料用積層体。

【請求項 4】

前記接着層が、ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とリン酸変性化合物とを含む樹脂組成物の硬化物を含む、請求項 3 に記載の包装材料用積層体。

【請求項 5】

前記包装材料用積層体全体における前記ポリオレフィンの含有量が、90 質量 % 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の包装材料用積層体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の包装材料用積層体から構成される、包装材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、包装材料用積層体および該積層体から構成される包装材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、包装材料の構成材料として、樹脂材料から構成される樹脂フィルムが使用されている。例えば、ポリオレフィンから構成される樹脂フィルムは、適度な柔軟性、透明性を有すると共に、ヒートシール性に優れるため、包装材料に広く使用されている。

【0003】

通常、ポリオレフィンから構成される樹脂フィルムは、強度や耐熱性の面で劣るため、包装材料を構成する基材としては使用することができず、ポリエステルやポリアミドなどから構成される樹脂フィルムなどと貼り合わせて使用されており、そのため、通常の包装材料は、基材とヒートシール層とが異種の材料からなる積層フィルムから構成されている（例えば、特許文献 1）。

【0004】

近年、循環型社会の構築を求める声の高まりとともに、高いリサイクル性を有する包装材料が求められている。しかしながら、従来の包装体は上記したように異種の樹脂材料から構成されており、樹脂材料ごとに分離するのが困難であるため、リサイクルされていないのが現状である。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2009-202519 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明者らは、従来ヒートシール層として使用していたポリオレフィン樹脂を、延伸樹脂フィルムにすることで基材として使用し、当該基材を、ポリオレフィンから構成されるヒートシール層と積層して使用することで、包装材料としての強度や耐熱性を維持しなが

10

20

30

40

50

らリサイクル可能な包装材料とすることができるとの知見を得た。

また、基材と、ヒートシール層との間に、延伸樹脂フィルムである、中間層を設けることにより、その強度を向上させることができるとの知見を得た。

【0007】

本発明は、上記知見に鑑みてなされたものであり、その解決しようとする課題は、高い強度および耐熱性を備えながらリサイクル性にも優れる包装材料を実現することができる包装材料用積層体を提供することである。

また、本発明の解決しようとする課題は、該包装材料用積層体から構成される包装材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の包装材料用積層体は、基材と、中間層と、ヒートシール層と、を少なくとも備えた包装材料用積層体であって、基材、中間層およびヒートシール層が同一の材料により構成されており、基材および中間層は、延伸処理が施されたものであり、同一材料がポリオレフィンであることを特徴とする。

【0009】

一実施形態において、中間層は、蒸着膜を備える。

【0010】

一実施形態において、基材と中間層との間、および中間層とヒートシール層との間の少なくとも一方に、接着層を備える。

【0011】

一実施形態において、接着層は、ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とリソ酸変性化合物とを含む樹脂組成物の硬化物を含む。

【0012】

一実施形態において、包装材料用積層体全体における前記ポリオレフィンの含有量は、90質量%以上である。

【0013】

本発明の包装材料は、上記積層体から構成されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、高い強度や耐熱性を備えながらリサイクル性にも優れる包装材料を実現することができる包装材料用積層体を提供することができる。

【0015】

さらに、本発明によれば、該包装材料用積層体から構成される包装材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の包装材料用積層体の一実施形態を示す断面概略図である。

【図2】本発明の包装材料用積層体の一実施形態を示す断面概略図である。

【図3】本発明の包装材料用積層体を用いて作製した包装材料の一実施形態を表す斜視図である。

【図4】本発明の包装材料用積層体を用いて作製した包装材料の一実施形態を表す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

(包装材料用積層体)

本発明の包装材料用積層体10は、図1に示すように、基材11と、中間層12と、ヒートシール層13とを少なくとも備る。

本発明において、基材と、中間層およびヒートシール層とが同一の材料、すなわち、ポリオレフィンにより構成されており、これにより、本発明の包装材料用積層体のリサイク

10

20

30

40

50

ル性を向上することができる。

【0018】

また、本発明の一実施形態においては、包装材料用積層体10は、図2に示すように、基材11と中間層12との間、および中間層12とヒートシール層13との間に接着層14をさらに備えることができる。

【0019】

本発明の包装材料用積層体全体における同一ポリオレフィンの含有量は、90質量%以上であることが好ましい。

本発明の包装材料用積層体全体における同一ポリオレフィンの含有量を90質量%以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体のリサイクル性を向上することができる。

【0020】

以下、本発明の包装材料用積層体を構成する各層について説明する。

【0021】

(基材)

本発明の包装材料用積層体が備える基材は、ポリオレフィンにより構成されており、このポリオレフィンは、下記する中間層およびヒートシール層を構成するポリオレフィンと同一のものを使用する。このような構成とすることにより、包装材料用積層体のリサイクル性を向上することができる。

【0022】

本発明の包装材料用積層体が備える基材は、延伸処理が施されたものである。これにより、基材の強度および耐熱性を向上することができる。このような基材は、一軸延伸樹脂フィルムであっても、二軸延伸樹脂フィルムであってもよい。

【0023】

基材の長手方向(MD)の延伸倍率は、2倍以上10倍以下であることが好ましく、3倍以上7倍以下であることが好ましい。

基材の長手方向(MD)の延伸倍率を2倍以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、基材の透明性を向上することができるため、基材の接着層側表面に画像を形成した場合に、その視認性を向上させることができる。一方、基材の長手方向(MD)の延伸倍率の上限値は、特に制限されるものではないが、延伸フィルムの破断限界の観点からは10倍以下とすることが好ましい。

【0024】

また、基材の横手方向(TD)の延伸倍率は、2倍以上10倍以下であることが好ましく、3倍以上7倍以下であることが好ましい。

基材の横手方向(TD)の延伸倍率を2倍以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、基材の透明性を向上することができるため、基材の接着層側表面に画像を形成した場合に、その視認性を向上させることができる。一方、基材の横手方向(TD)の延伸倍率の上限値は、特に制限されるものではないが、延伸フィルムの破断限界の観点からは10倍以下とすることが好ましい。

【0025】

基材として使用できるポリオレフィンは、上記の通り中間層およびヒートシール層を構成するポリオレフィンと同一のものを使用する必要があり、このようなポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体およびプロピレン-ブテン共重合体などが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンおよびポリプロピレンが好ましい。

【0026】

ポリエチレンとしては、密度が0.945g/cm³超の高密度ポリエチレン(HDPE)、密度が0.925g/cm³～0.945g/cm³の中密度ポリエチレン(MDPE)、密度が0.925g/cm³未満の低密度ポリエチレン(LDPE)および直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が挙げられる。

【0027】

10

20

30

40

50

一実施形態において、基材として、高密度ポリエチレンを含む層と、中密度ポリエチレンを含む層とを備える構成のものを使用することができる。

基材の外側に高密度ポリエチレン層を備えることにより、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、中密度ポリエチレン層を備えることにより、基材を構成する樹脂フィルムの延伸適性を向上することができる。

【0028】

例えば、外側から、高密度ポリエチレン層および中密度ポリエチレン層からなる構成を有する。

このような構成とすることにより、フィルムの延伸適性を向上することができる。また、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。

このとき、高密度ポリエチレン層の厚さは、中密度ポリエチレン層の厚さよりも薄いことが好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比は、1/10以上1/1以下であることが好ましく、1/5以上1/2以下であることがより好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比を1/10以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比を1/1以下とすることにより、フィルムの延伸適性を向上することができる。

【0029】

また、例えば、外側から、高密度ポリエチレン層と、中密度ポリエチレン層と、高密度ポリエチレン層とからなる構成とすることもできる。

このような構成とすることにより、フィルムの延伸適性を向上することができる。また、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。さらに、基材におけるカールの発生を防止することができる。

このとき、高密度ポリエチレン層の厚さは、中密度ポリエチレン層の厚さよりも薄いことが好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比は、1/10以上1/1以下であることが好ましく、1/5以上1/2以下であることがより好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比を1/10以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比を1/1以下とすることにより、フィルムの延伸適性を向上することができる。

【0030】

また、例えば、外側から、高密度ポリエチレン層と、中密度ポリエチレン層と、低密度ポリエチレン層または直鎖状低密度ポリエチレン層と、中密度ポリエチレン層と、高密度ポリエチレン層からなる構成とすることもできる。

このような構成とすることにより、フィルムの延伸適性を向上することができる。また、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、基材におけるカールの発生を防止することができる。さらに、フィルムの加工的性を向上することができる。

このとき、高密度ポリエチレン層の厚さは、中密度ポリエチレン層の厚さよりも薄いことが好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比は、1/10以上1/1以下であることが好ましく、1/5以上1/2以下であることがより好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比を1/10以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度および耐熱性を向上することができる。また、高密度ポリエチレン層の厚さと、中密度ポリエチレン層の厚さとの比を1/1以下とすることにより、フィルムの延伸適性を向上することができる。

また、高密度ポリエチレン層の厚さは、低密度ポリエチレン層または直鎖状低密度ポリエチレン層の厚さよりも薄いことが好ましい。

10

20

30

40

50

高密度ポリエチレン層の厚さと、低密度ポリエチレン層または直鎖状低密度ポリエチレン層の厚さとの比は、1 / 10 以上 1 / 1 以下であることが好ましく、1 / 5 以上 1 / 2 以下であることがより好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、低密度ポリエチレン層または直鎖状低密度ポリエチレン層の厚さとの比を1 / 10 以上とすることにより、耐熱性を向上させることができる。

また、高密度ポリエチレン層の厚さと、低密度ポリエチレン層または直鎖状低密度ポリエチレン層の厚さとの比を1 / 1 以下とすることにより、延伸の加工性を向上させることができる。

【0031】

ポリプロピレンは、ホモポリマー、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマーのいずれであってもよい。10

ポリプロピレンホモポリマーとは、プロピレンのみの重合体であり、ポリプロピレンランダムコポリマーとは、プロピレンとプロピレン以外の他の - オレフィン（例えばエチレン、ブテン - 1、4 - メチル - 1 - ベンテンなど）などとのランダム共重合体であり、ポリプロピレンブロックコポリマーとは、プロピレンからなる重合体ブロックと、上記したプロピレン以外の他の - オレフィンからなる重合体ブロックを有する共重合体である。

これらポリプロピレンの中でも、基材の透明性を向上することができ、基材の接着層側表面に画像を形成した場合において、その視認性を向上させることができると観点からは、ホモポリマーまたはランダムコポリマーを使用することが好ましい。包装材料の剛性や耐熱性を重視する場合には、ホモポリマーを使用し、耐衝撃性などを重視する場合にはランダムコポリマーを使用することができる。20

【0032】

また、ポリオレフィンを得るための原料として、化石燃料から得られるオレフィンモノマーに代えて、バイオマス由来のオレフィンモノマーを用いてもよい。このようなバイオマス由来のオレフィンモノマーはカーボニュートラルな材料であるため、より一層、環境負荷の少ない包装材料とすることができる。

このようなバイオマス由来のポリオレフィン、例えば、ポリエチレンは、特開2013-177531号公報に記載されているような方法にて製造することができる。また、市販されているバイオマス由来のポリオレフィン（例えば、プラスケム社から市販されているグリーンPEなど）を使用してもよい。30

【0033】

また、メカニカルリサイクルによりリサイクルされたポリオレフィンを使用することもできる。ここで、メカニカルリサイクルとは、一般に、回収されたポリオレフィンフィルムなどを粉碎、アルカリ洗浄してフィルム表面の汚れ、異物を除去した後、高温・減圧下で一定時間乾燥してフィルム内部に留まっている汚染物質を拡散させ除染を行い、ポリオレフィンフィルムの汚れを取り除き、再びポリオレフィンに戻す方法である。

【0034】

基材は、その表面に画像が形成されていてもよい。画像は基材のいずれの面に形成されてもよいが、外気との接触を防止でき、経時的な劣化を防止することができるため、接着層側表面に画像を形成することが好ましい。40

また、形成される画像は、特に限定されず、文字、柄、記号およびこれらの組み合わせなどが表される。

画像形成は、従来公知のインキを用いて形成することができるが、バイオマス由来のインキを用いて行われることが好ましい。これにより本発明の積層体を用いて、環境負荷のより少ない包装材料を作製することができる。

画像の形成方法は、特に限定されるものではなく、グラビア印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法などの従来公知の印刷法を挙げることができる。これらの中でも、環境負荷を低減することができるため、フレキソ印刷法が好ましい。

【0035】

10

20

30

40

50

また、基材は、表面処理が施されていることが好ましい。これにより、隣接する層との密着性を向上することができる。

表面処理の方法は特に限定されず、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガスおよび／または窒素ガスなどを用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理などの物理的処理、並びに化学薬品を用いた酸化処理などの化学的処理が挙げられる。

また、基材表面に従来公知のアンカーコート剤を用いて、アンカーコート層を形成してもよい。

【0036】

基材の厚さは、5 μm以上300 μm以下であることが好ましく、7 μm以上100 μm以下であることがより好ましい。

基材の厚さを5 μm以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度を向上することができる。また、基材の厚さを300 μm以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体の加工適性を向上することができる。

【0037】

基材は、ポリオレフィンをTダイ法またはインフレーション法などにより製膜し、フィルムを作製した後、延伸することにより作製することができる。

インフレーション法によれば、製膜と、延伸とを同時に行うことができる。

【0038】

Tダイ法により、基材を作製する場合、ポリオレフィンのMFRは、5 g / 10分以上20 g / 10分以下であることが好ましい。

ポリオレフィンのMFRを5 g / 10分以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の加工適性を向上することができる。また、ポリオレフィンのMFRを20 g / 10分以下とすることにより、樹脂フィルムが破断してしまうことを防止することができる。

【0039】

インフレーション法により、基材を作製する場合、ポリオレフィンのMFRは、0.5 g / 10分以上5 g / 10分以下であることが好ましい。

ポリオレフィンのMFRを0.5 g / 10分以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の加工適性を向上することができる。また、ポリオレフィンのMFRを5 g / 10分以下とすることにより、製膜性を向上することができる。

【0040】

なお、基材は上記方法により作製されたものに限られず、市販されるものを使用してもよい。

【0041】

(中間層)

本発明の包装材料用積層体は、基材とヒートシール層との間に、中間層を備える。これにより、本発明の包装材料用積層体の強度を向上することができる。

該中間層は、基材およびヒートシール層に含まれるポリオレフィンと同一のポリオレフィンを含む。

また、中間層は、基材と同様に、延伸処理が施されたものである。

中間層への延伸は、一軸延伸であっても、二軸延伸であってもよい。また、好ましい延伸倍率などについては上記した通りである。

【0042】

中間層の厚さは、10 μm以上50 μm以下であることが好ましく、12 μm以上30 μm以下であることがより好ましい。中間層の厚さを10 μm以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の強度をより向上させることができる。中間層の厚さを50 μm以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体の加工適性を向上させることができる。

【0043】

一実施形態において、中間層は、蒸着膜を備えることができる。これにより、本発明の包装材料用積層体のガスバリア性、とりわけ酸素バリア性および水蒸気バリア性をより一

層、向上させることができる。

【0044】

蒸着膜としては、アルミニウムなどの金属、並びに酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグシウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化ハフニウム、酸化バリウムなどの無機酸化物から構成される、蒸着膜を挙げることができる。

【0045】

また、蒸着膜の厚さは、1 nm 以上 150 nm 以下であることが好ましく、5 nm 以上 60 nm 以下であることがより好ましく、10 nm 以上 40 nm 以下であることがさらに好ましい。

蒸着膜の厚さを 1 nm 以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の酸素バリア性および水蒸気バリア性をより一層向上させることができる。また、蒸着膜の厚さを 150 nm 以下とすることにより、蒸着膜におけるクラックの発生を防止することができると共に、本発明の包装材料用積層体のリサイクル性を向上することができる。

【0046】

蒸着膜が、アルミニウム蒸着膜であるには、その OD 値は、2 以上 3.5 以下であることが好ましい。これにより、本発明の包装材料用積層体の生産性を維持しつつ、酸素バリア性および水蒸気バリア性を向上することができる。なお、本発明において、OD 値は、JIS-K-7361 に準拠して測定することができる。

【0047】

蒸着膜は、従来公知の方法を用いて形成することができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法およびイオンプレーティング法などの物理気相成長法 (Physical Vapour Deposition 法、PVD 法)、並びにプラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法および光化学気相成長法などの化学気相成長法 (Chemical Vapour Deposition 法、CVD 法)などを挙げることができる。

【0048】

また、例えば、物理気相成長法と化学気相成長法の両者を併用して異種の無機酸化物の蒸着膜の 2 層以上からなる複合膜を形成して使用することもできる。蒸着チャンバーの真空度としては、酸素導入前においては、 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ mbar 程度が好ましく、酸素導入後においては、 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ mbar 程度が好ましい。なお、酸素導入量などは、蒸着機の大きさなどによって異なる。導入する酸素には、キャリヤーガスとしてアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどの不活性ガスを支障のない範囲で使用してもよい。フィルムの搬送速度は、10 ~ 800 m / min 程度とすることができる。

【0049】

蒸着膜の表面は、上記表面処理が施されていることが好ましい。これにより、隣接する層との密着性を向上することができる。

【0050】

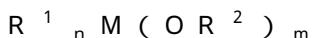
一実施形態において、中間層は、金属アルコキシドと水溶性高分子との混合物を、ゾルゲル法触媒、水および有機溶剤などの存在下で、ゾルゲル法によって重縮合して得られる金属アルコキシドの加水分解物または金属アルコキシドの加水分解縮合物などの樹脂組成物を少なくとも 1 種含むガスバリア性塗布膜を備えていてもよい。

これにより、本発明の包装材料用積層体の酸素バリア性および水蒸気バリア性をより向上することができる。

さらに、蒸着膜が、無機酸化物から構成される場合、ガスバリア性塗布膜を、該蒸着膜と隣接するように設けることにより、蒸着膜におけるクラックの発生を効果的に防止することができる。

【0051】

一実施形態において、金属アルコキシドは、下記一般式で表される。



(ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、炭素数 1 ~ 8 の有機基を表し、M は金属原子を表し、n は 0 以上の整数を表し、m は 1 以上の整数を表し、 $n + m$ は M の原子価を表す

10

20

30

40

50

。)

【0052】

金属原子Mとしては、例えば、珪素、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムなどを使用することができる。

また、R¹およびR²で表される有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基およびi-ブチル基などのアルキル基を挙げることができる。

【0053】

上記一般式を満たす金属アルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン(Si(OCH₃)₄)、テトラエトキシシラン(質量%)Si(OCH₂H₅)₄)、テトラプロポキシシラン(Si(OCH₃H₇)₄)、テトラブロキシシラン(Si(OCH₄H₉)₄)などが挙げられる。

【0054】

また、上記金属アルコキシドと共に、シランカップリング剤が使用されることが好ましい。

シランカップリング剤としては、既知の有機反応性基含有オルガノアルコキシシランを用いることができるが、特に、エポキシ基を有するオルガノアルコキシシランが好ましい。エポキシ基を有するオルガノアルコキシシランとしては、例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランおよび-(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などが挙げられる。

【0055】

上記のようなシランカップリング剤は、2種以上を使用してもよく、シランカップリング剤は、上記アルコキシドの合計量100質量部に対して、1~20質量部程度の範囲内で使用することが好ましい。

【0056】

水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびエチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましく、酸素バリア性、水蒸気バリア性、耐水性および耐候性という観点からは、これらを併用することが好ましい。

【0057】

ガスバリア性塗布膜における水溶性高分子の含有量は、金属アルコキシド100質量部に対して5質量部以上500質量部以下であることが好ましい。

ガスバリア性塗布膜における水溶性高分子の含有量を、金属アルコキシド100質量部に対して5質量部以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の酸素バリア性および水蒸気バリア性をより向上することができる。また、ガスバリア性塗布膜における水溶性高分子の含有量を、金属アルコキシド100質量部に対して500質量部以下とすることにより、ガスバリア性塗布膜の製膜性を向上することができる。

【0058】

ガスバリア性塗布膜の厚さは、0.01μm以上100μm以下であることが好ましく、0.1μm以上50μm以下であることがより好ましい。

ガスバリア性塗布膜の厚さを0.01μm以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の酸素バリア性および水蒸気バリア性を向上することができる。また、無機酸化物から構成される蒸着膜と隣接するように設けた場合に、蒸着膜におけるクラックの発生を防止することができる。

また、ガスバリア性塗布膜の厚さを100μm以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体のリサイクル性および加工適性を向上することができる。

【0059】

ガスバリア性塗布膜は、上記材料を含む組成物を、グラビアロールコーティングなどのロールコート、スプレーコート、スピンドルコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アプリケータなどの従来公知の手段により、基材上に塗布し、その組成物をゾルゲル法により重縮合することにより形成させることができる。

10

20

30

40

50

ゾルゲル法触媒としては、酸またはアミン系化合物が好適である。アミン系化合物としては、水に実質的に不溶であり、且つ有機溶媒に可溶な第3級アミンが好適であり、例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミンなどが挙げられる。これらの中でも、N,N-ジメチルベンジルアミンが好ましい。

ゾルゲル法触媒は、金属アルコキシド100質量部当り、0.01質量部以上1.0質量部以下の範囲で使用することが好ましく、0.03質量部以上0.3質量部以下の範囲で使用することがより好ましい。

ゾルゲル法触媒の使用量を金属アルコキシド100質量部当り、0.01質量部以上とすることにより、その触媒効果を向上することができる。10

また、ゾルゲル法触媒の使用量を金属アルコキシド100質量部当り、1.0質量部以下とすることにより、形成されるガスバリア性塗布膜の厚さを均一にすることができる。

【0060】

上記組成物は、さらに酸を含んでいてもよい。酸は、ゾル-ゲル法の触媒、主としてアルコキシドやシランカップリング剤などの加水分解のための触媒として用いられる。

酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸、ならびに酢酸、酒石酸などの有機酸が用いられる。

酸の使用量は、アルコキシドおよびシランカップリング剤のアルコキシド分（例えばシリケート部分）の総モル量に対して、0.001モル以上0.05モル以下であることが好ましい。20

酸の使用量をアルコキシドおよびシランカップリング剤のアルコキシド分（例えばシリケート部分）の総モル量に対して、0.001モル以上とすることにより、触媒効果を向上することができる。

また、アルコキシドおよびシランカップリング剤のアルコキシド分（例えばシリケート部分）の総モル量に対して、0.05モル以下とすることにより、形成されるガスバリア性塗布膜の厚さを均一にすることができる。

【0061】

また、上記組成物は、アルコキシドの合計モル量1モルに対して、好ましくは0.1モル以上100モル以下、より好ましくは0.8モル以上2モル以下の割合の水を含んでなることが好ましい。30

水の含有量をアルコキシドの合計モル量1モルに対して、0.1モル以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の酸素バリア性および水蒸気バリア性を向上することができる。

また、水の含有量をアルコキシドの合計モル量1モルに対して、100モル以上とすることにより、加水分解反応を速やかに行うことができる。

【0062】

また、上記組成物は、有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどを用いることができる。

【0063】

以下、ガスバリア性塗布膜の形成方法の一実施形態について以下に説明する。40

まず、金属アルコキシド、水溶性高分子、ゾルゲル法触媒、水、有機溶媒および必要に応じてシランカップリング剤などを混合し、組成物を調製する。該組成物中では次第に重縮合反応が進行する。

次いで、基材上に、上記従来公知の方法により、該組成物を塗布、乾燥する。

この乾燥により、アルコキシドおよび水溶性高分子（組成物が、シランカップリング剤を含む場合は、シランカップリング剤も）の重縮合反応がさらに進行し、複合ポリマーの層が形成される。

最後に、該組成物を20～250、好ましくは50～220の温度で、1秒～10分間加熱することにより、ガスバリア性塗布膜を形成することができる。50

【0064】

(ヒートシール層)

ヒートシール層は、上記した基材および中間層を構成するポリオレフィンと同一材料(同一ポリオレフィン)により構成されていることを特徴とする。

該ヒートシール層は、未延伸のポリオレフィン樹脂フィルムにより形成するか、或いは溶融押出により形成する。

【0065】

また、ヒートシール層を構成する樹脂として、ポリプロピレンを使用する場合には、ヒートシール性を改善するためヒートシール改質剤を含むことができる。ヒートシール改質剤としては、ヒートシール層を構成するポリオレフィンと相溶性に優れるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、オレフィンコポリマーなどが挙げられる。

【0066】

ヒートシール層の厚さは、5 μm以上100 μm以下であることが好ましく、10 μm以上50 μm以下であることがより好ましい。

ヒートシール層の厚さを5 μm以上とすることにより、ヒートシール層のヒートシール性およびリサイクル性を向上することができる。また、ヒートシール層の厚さを100 μm以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体の加工適性を向上することができる。

【0067】

一実施形態において、ヒートシール層は、多層構造を有していてもよい。特に、ヒートシール層としてポリプロピレンにヒートシール改質剤を添加するような場合には、改質剤がガスバリア性積層体側に移行(浸出)するがあるため、ヒートシール層を2層以上の構成とし、ヒートシールされる側(積層体の最内層側)をポリオレフィンおよびヒートシール改質剤を含む層とし、その外側の層をポリオレフィンからなる層とすることができる。

即ち、多層構造としては、ポリオレフィンから構成される第1のヒートシール層と、ポリオレフィンおよびヒートシール改質剤から構成される第2のヒートシール層とからなる多層構造が挙げられる。

【0068】

第2のヒートシール層におけるヒートシール改質剤の含有量は、10質量%以上50質量%以下であることが好ましく、20質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。

第2のヒートシール層におけるヒートシール改質剤の含有量を10質量%以上とすることにより、第2のヒートシール層のヒートシール性を向上することができる。また、第2のヒートシール層におけるヒートシール改質剤の含有量を50質量%以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体のリサイクル性を向上することができる。

【0069】

また、ヒートシール層が上記2層構造を有する場合、第1のヒートシール層の厚さは、5 μm以上50 μm以下であることが好ましく、7 μm以上45 μm以下であることがより好ましい。

第1のヒートシール層の厚さを5 μm以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体のリサイクル性および第1のヒートシール層のヒートシール性を向上することができる。また、第1のヒートシール層の厚さを50 μm以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体の加工適性を向上することができる。

また、第2のヒートシール層の厚さは、5 μm以上20 μm以下であることが好ましく、7 μm以上15 μm以下であることがより好ましい。

第2のヒートシール層の厚さを5 μm以上とすることにより、第2のヒートシール層のヒートシール性を向上することができる。また、第2のヒートシール層の厚さを20 μm以下とすることにより、本発明の包装材料用積層体のリサイクル性と加工適性とを両立させることができる。

10

20

30

40

50

【0070】

(接着層)

本発明の包装材料用積層体は、基材と中間層との間、および中間層とヒートシール層との間に接着層を備えていてもよく、これにより、これら層間の密着性を向上することができる。

【0071】

接着層は、少なくとも1種の接着剤を含み、1液硬化型若しくは2液硬化型、または非硬化型のいずれも接着剤であってもよい。また、接着剤は、無溶剤型の接着剤であっても、溶剤型の接着剤であってもよいが、環境負荷の観点からは、無溶剤型の接着剤が好ましく使用できる。

無溶剤型接着剤としては、例えば、ポリエーテル系接着剤、ポリエステル系接着剤、シリコーン系接着剤、エポキシ系接着剤およびウレタン系接着剤などが挙げられ、これらのなかでも2液硬化型のウレタン系接着剤を好ましく使用することができる。

溶剤型接着剤としては、例えば、ゴム系接着剤、ビニル系接着剤、シリコーン系接着剤、エポキシ系接着剤、フェノール系接着剤およびオレフィン系接着剤などが挙げられる。

【0072】

また、中間層が、アルミニウム蒸着膜を備える場合には、該蒸着膜に隣接する接着層を、ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とリン酸変性化合物を含む樹脂組成物の硬化物を使用して形成することが好ましい。

蒸着膜を備えた積層体を包装材料に適用する際には、成形機などにより積層体に屈曲負荷がかかるため、アルミニウム蒸着膜に亀裂などが生じる恐れがある。上記したような特定の接着剤を使用することで、アルミニウム蒸着膜に亀裂が生じた場合であっても、酸素バリア性および水蒸気バリア性の低下を抑制することができる。

【0073】

ポリエステルポリオールは、官能基として1分子中に水酸基を2個以上有する。また、イソシアネート化合物は、官能基として1分子中にイソシアネート基を2個以上有する。

ポリエステルポリオールは、主骨格として、例えばポリエステル構造、またはポリエステルポリウレタン構造を有する。

【0074】

ポリエステルポリオール、イソシアネート化合物およびリン酸変性化合物を含有する樹脂組成物の具体例としては、D I C 株式会社から販売されている、パシリム (PASLI M) のシリーズが使用できる。

【0075】

該樹脂組成物は、板状無機化合物、カップリング剤、シクロデキストリンおよび/またはその誘導体などをさらに含んでいてもよい。

【0076】

官能基として1分子中に水酸基を2個以上有するポリエステルポリオールとしては、例えば下記の〔第1例〕～〔第3例〕を用いることができる。

〔第1例〕オルト配向多価カルボン酸またはその無水物と、多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステルポリオール

〔第2例〕グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール

〔第3例〕イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール

以下、各ポリエステルポリオールについて説明する。

【0077】

第1例に係るポリエステルポリオールは、オルトフタル酸およびその無水物を少なくとも1種以上含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、およびシクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む多価アルコール成分とを重縮合して得られる重縮合体である。

特に、オルトフタル酸およびその無水物の、多価カルボン酸全成分に対する含有率が7

10

20

30

40

50

0 ~ 100 質量 % であるポリエステルポリオールが好ましい。

【0078】

第1例に係るポリエステルポリオールは、多価カルボン酸成分としてオルトフタル酸およびその無水物を必須とするが、本実施の形態の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。

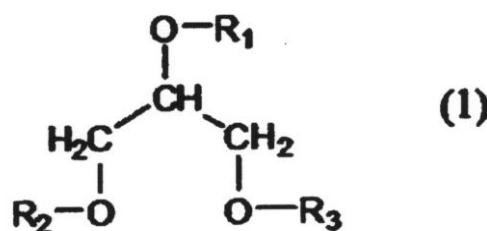
具体的には、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸など脂肪族多価カルボン酸、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸などの不飽和結合含有多価カルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族多価カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、これらジカルボン酸の無水物およびこれらジカルボン酸のエステル形成性誘導体などの芳香族多価カルボン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸およびこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体などの多塩基酸などが挙げられる。これらの中でも、コハク酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸が好ましい。

なお、上記その他の多価カルボン酸を2種以上使用してもよい。

【0079】

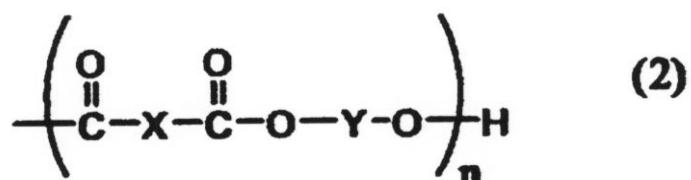
第2例に係るポリエステルポリオールとして、一般式(1)で表されるグリセロール骨格を有するポリエステルポリオールを挙げることができる。

【化1】



一般式(1)において、R₁、R₂、R₃は、各々独立に、H(水素原子)または下記の一般式(2)で表される基である。

【化2】



【0080】

式(2)において、nは1~5の整数を表し、Xは、置換基を有してもよい1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、および2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基を表し、Yは炭素原子数2~6のアルキレン基を表す)で表される基を表す。

但し、R₁、R₂、R₃のうち少なくとも一つは、一般式(2)で表される基を表す。

【0081】

一般式(1)において、R₁、R₂、R₃の少なくとも一つは一般式(2)で表される基である必要がある。中でも、R₁、R₂、R₃全てが一般式(2)で表される基であることが好ましい。

【0082】

10

20

40

50

また、 R_1 、 R_2 、 R_3 のいずれか1つが一般式(2)で表される基である化合物と、 R_1 、 R_2 、 R_3 のいずれか2つが一般式(2)で表される基である化合物と、 R_1 、 R_2 、 R_3 の全てが一般式(2)で表される基である化合物の、いずれか2つ以上の化合物が混合物となっていてもよい。

【0083】

X は、1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基および2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。

X が置換基によって置換されている場合、1または複数の置換基で置換されてもよく、該置換基は、 X 上の、遊離基とは異なる任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、クロロ基、ブロモ基、メチル基、エチル基、i-プロピル基、ヒドロキシリル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシリル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基およびナフチル基などが挙げられる。

10

【0084】

一般式(2)において、 Y は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、1,5-ペンチレン基、3-メチル-1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、メチルペンチレン基およびジメチルブチレン基などの炭素原子数2~6のアルキレン基を表す。 Y は、中でも、プロピレン基およびエチレン基が好ましくエチレン基が最も好ましい。

20

【0085】

一般式(1)で表されるグリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物は、グリセロールと、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物と、多価アルコール成分とを必須成分として反応させることにより合成することができる。

【0086】

カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、オルトフタル酸またはその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸またはその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、および2,3-アントラセンカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。

30

これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していても良い。該置換基としては、クロロ基、ブロモ基、メチル基、エチル基、i-プロピル基、ヒドロキシリル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシリル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基およびナフチル基などが挙げられる。

【0087】

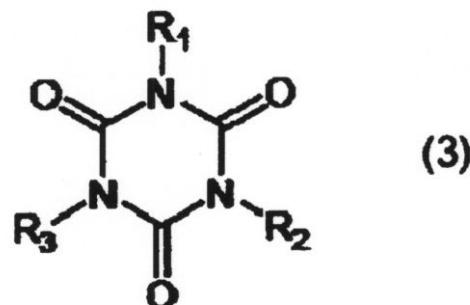
また、多価アルコール成分としては炭素原子数2~6のアルキレンジオールが挙げられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、メチルペンタンジオールおよびジメチルブタンジオールなどのジオールを例示することができる。

40

【0088】

第3例に係るポリエステルポリオールは、下記一般式(3)で表されるイソシアヌル環を有するポリエステルポリオールである。

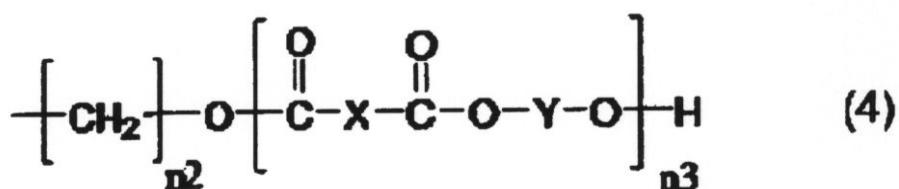
【化3】



10

一般式(3)において、R₁、R₂、R₃は、各々独立に、「-(CH₂)_{n1}-OH(但しn1は2~4の整数を表す)」、または、一般式(4)の構造を表す。

【化4】



20

【0089】

一般式(4)中、n2は2~4の整数を表し、n3は1~5の整数を表し、Xは1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基および2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Yは炭素原子数2~6のアルキレン基を表す)で表される基を表す。但しR₁、R₂、R₃の少なくとも1つは一般式(4)で表される基である。

【0090】

一般式(3)において、「-(CH₂)_{n1}-」で表されるアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状でもよい。n1は、中でも2または3が好ましく、2が最も好ましい。

30

【0091】

一般式(4)において、n2は2~4の整数を表し、n3は1~5の整数を表す。

Xは1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、および2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。

【0092】

Xが置換基によって置換されている場合、1または複数の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、X上の、遊離基とは異なる任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、クロロ基、ブロモ基、メチル基、エチル基、i-ブロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基およびナフチル基などが挙げられる。

40

Xの置換基は、中でもヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基およびフェニル基が好ましくヒドロキシル基、フェノキシ基、シアノ基、ニトロ基、フタルイミド基およびフェニル基が最も好ましい。

【0093】

一般式(4)において、Yは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、1,5-ペンチレン基、3-メチル-1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン

50

基、メチルペンチレン基およびジメチルブチレン基などの炭素原子数2～6のアルキレン基を表す。Yは、中でも、プロピレン基およびエチレン基が好ましくエチレン基が最も好ましい。

【0094】

一般式(3)において、R₁、R₂、R₃の少なくとも1つは一般式(4)で表される基である。中でも、R₁、R₂、R₃全てが一般式(4)で表される基であることが好ましい。

【0095】

また、R₁、R₂、R₃のいずれか1つが一般式(4)で表される基である化合物と、R₁、R₂、R₃のいずれか2つが一般式(4)で表される基である化合物と、R₁、R₂、R₃の全てが一般式(4)で表される基である化合物の、いずれか2つ以上の化合物が混合物となっていてもよい。

【0096】

一般式(3)で表されるイソシアヌル環を有するポリエステルポリオールは、イソシアヌル環を有するトリオールと、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物と、多価アルコール成分とを必須成分として反応させることにより合成することができる

【0097】

イソシアヌル環を有するトリオールとしては、例えば、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸および1,3,5-トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸などのイソシアヌル酸のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0098】

また、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、オルトフタル酸またはその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸またはその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、および2,3-アントラセンカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していても良い。

【0099】

該置換基としては、クロロ基、ブロモ基、メチル基、エチル基、i-プロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基およびナフチル基などが挙げられる。

【0100】

また、多価アルコール成分としては炭素原子数2～6のアルキレンジオールが挙げられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、メチルペンタンジオールおよびジメチルブタンジオールなどのジオールが挙げられる。

中でも、イソシアヌル環を有するトリオール化合物として1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、または1,3,5-トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸を使用し、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物としてオルトフタル酸無水物を使用し、多価アルコールとしてエチレングリコールを使用したイソシアヌル環を有するポリエステルポリオール化合物が、酸素バリア性や接着性に特に優れ好ましい。

【0101】

イソシアヌル環は高極性であり且つ3官能であり、系全体の極性を高めることができ、且つ、架橋密度を高めることができる。このような観点からイソシアヌル環を接着剤樹脂全固形分に対し5質量%以上含有することが好ましい。

【0102】

10

20

30

40

50

イソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2個以上有する。

また、イソシアネート化合物は、芳香族であっても、脂肪族であってもよく、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

さらに、イソシアネート化合物は、公知のイソシアネートブロック化剤を用いて公知慣用の適宜の方法より付加反応させて得られたブロック化イソシアネート化合物であってもよい。

中でも、接着性や耐レトルト性の観点から、イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート化合物が好ましく、酸素バリア性および水蒸気バリア性の観点からは、芳香族であることが好ましい。

【0103】

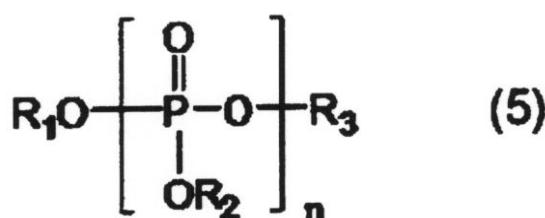
イソシアネート化合物の具体的な化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体、並びにこれらのイソシアネート化合物と、低分子活性水素化合物若しくはそのアルキレンオキシド付加物、または高分子活性水素化合物とを反応させて得られるアダクト体、ビュレット体およびアロファネート体などが挙げられる。

低分子活性水素化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタキシリレンアルコール、1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼン、1,4-ビスヒドロキシエチルベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、エリスリトール、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびメタキシリレンジアミンなどが挙げられ、分子活性水素化合物としては、各種ポリエステル樹脂、ポリエーテルポリオールおよびポリアミドの高分子活性水素化合物などが挙げられる。

【0104】

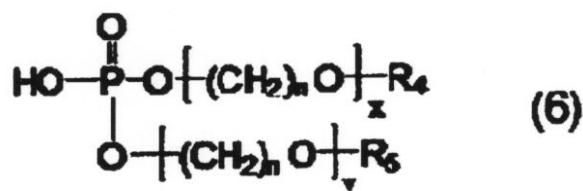
リン酸変性化合物は、例えば下記の一般式(5)または(6)で表される化合物である。

【化5】



一般式(5)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、(メタ)アクリロイル基、置換基を有してもよいフェニル基および(メタ)アクリロイルオキシ基を有する炭素数1~4のアルキル基から選ばれる基であるが、少なくとも一つは水素原子であり、 n は、1~4の整数を表す。

【化6】



式中、 R_4 、 R_5 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、(メタ)アクリロイル基

10

20

30

40

50

、置換基を有してもよいフェニル基および(メタ)アクリロイルオキシ基を有する炭素数1~4のアルキル基から選ばれる基であり、nは1~4の整数、xは0~30の整数、yは0~30の整数を表すが、xとyが共に0である場合を除く。

【0105】

より具体的には、リン酸、ピロリン酸、トリリン酸、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、イソドデシルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートアシッドホスフェートおよびポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

10

【0106】

樹脂組成物におけるリン酸変性化合物の含有量は、0.005質量%以上10質量%以下が好ましく、0.01質量%以上1質量%以下であることがより好ましい。

リン酸変性化合物の含有量を0.005質量%以上とすることにより、本発明の包装材料用積層体の酸素バリア性および水蒸気バリア性を向上することができる。また、リン酸変性化合物の含有量を10質量%以下とすることにより、接着層の接着性を向上することができる。

20

【0107】

ポリエステルポリオール、イソシアネート化合物およびリン酸変性化合物を含有する樹脂組成物は、板状無機化合物を含んでいてもよく、これにより、接着層の接着性を向上することができる。また、本発明の包装材料用積層体の耐屈曲負荷性を向上させることができる。

20

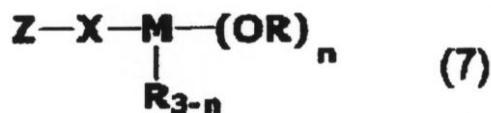
板状無機化合物としては、例えば、カオリナイト-蛇紋族粘土鉱物(ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト、アンチゴサイト、クリソタイルなど)およびパイロフィライト-タルク族(パイロフィライト、タルク、ケロライなど)などが挙げられる。

【0108】

カップリング剤としては、例えば、下記一般式(7)であらわされるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤およびアルミニウム系カップリング剤などが挙げられる。なお、これらのカップリング剤は、単独でも、2種類以上組み合わせてもよい。

30

【化7】



【0109】

シラン系カップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、- (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、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロキシトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルト

40

50

リメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび 3 - トリエトキシシリル - N - (1 , 3 - ジメチル - ブチリデン) などが挙げられる。

【 0 1 1 0 】

また、チタン系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ (N - アミノエチル - アミノエチル) チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルバイロホスフェート) チタネート、テトラオクチルビス (ジドデシルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、ビス (ジオクチルバイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルバイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタイノルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネートおよびジクミルフェニルオキシアセテートチタネートなどが挙げられる。

10

【 0 1 1 1 】

また、アルミニウム系カップリング剤の具体例としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノメタクリレート、イソプロポキシアルミニウムアルキルアセトアセテートモノ (ジオクチルホスフェート) 、アルミニウム - 2 - エチルヘキサノエートオキサイドトリマー、アルミニウムステアレートオキサイドトリマーおよびアルキルアセトアセテートアルミニウムオキサイドトリマーなどが挙げられる。

20

【 0 1 1 2 】

樹脂組成物は、シクロデキストリンおよび / またはその誘導体を含むことができ、これにより、接着層の接着性を向上することができる。また、本発明の包装材料用積層体の耐屈曲負荷性をより向上できる。

具体的には、例えば、シクロデキストリン、アルキル化シクロデキストリン、アセチル化シクロデキストリンおよびヒドロキシアルキル化シクロデキストリンなどのシクロデキストリンのグルコース単位の水酸基の水素原子を他の官能基で置換したものなどを用いることができる。また、分岐環状デキストリンも用いることができる。

30

また、シクロデキストリンおよびシクロデキストリン誘導体におけるシクロデキストリン骨格は、6 個のグルコース単位からなる - シクロデキストリン、7 個のグルコース単位からなる - シクロデキストリン、8 個のグルコース単位からなる - シクロデキストリンのいずれであってもよい。

これらの化合物は単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。また、これらシクロデキストリンおよび / またはその誘導体を以降、デキストリン化合物と総称する場合がある。

【 0 1 1 3 】

樹脂組成物への相溶性および分散性の観点から、シクロデキストリン化合物としては、シクロデキストリン誘導体を用いることが好ましい。

40

【 0 1 1 4 】

アルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、メチル - - シクロデキストリン、メチル - - シクロデキストリンおよびメチル - - シクロデキストリンなどが挙げられる。これらの化合物は単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 1 5 】

アセチル化シクロデキストリンとしては、例えば、モノアセチル - - シクロデキストリン、モノアセチル - - シクロデキストリンおよびモノアセチル - - シクロデキストリンなどが挙げられる。これらの化合物は単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 1 6 】

ヒドロキシアルキル化シクロデキストリンとしては、例えば、ヒドロキシプロピル - - シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル - - シクロデキストリンおよびヒドロキシ

50

プロピル- - -シクロデキストリンなどが挙げられる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0117】

接着層の厚さは、0.5 μm以上6 μm以下であることが好ましく、0.8 μm以上5 μm以下であることがより好ましく、1 μm以上4.5 μm以下であることがさらに好ましい。

接着層の厚さを0.5 μm以上とすることにより、接着層の接着性を向上することができる。また、ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とリン酸変性化合物を含む樹脂組成物の硬化物を使用した場合には、包装材料用積層体の耐屈曲負荷性を向上することができる。

接着層の厚さを6 μm以下とすることにより、包装材料用積層体の加工適性を向上することができる。

【0118】

接着層は、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法およびトランスファーロールコート法など従来公知の方法により、基材などの上に塗布、乾燥することにより形成することができる。

【0119】

(包装材料)

本発明の包装材料は、上記包装材料用積層体から構成されていることを特徴とする。

包装材料の形状は、特に限定されるものではなく、図3に示すように、袋状の形状としてもよい。

【0120】

一実施形態において、袋状の包装材料は、ヒートシール層が内側となるように、本発明の積層体を二つ折にして重ね合わせて、その端部をヒートシールすることにより製造することができる。

また、他の実施形態において、袋状の包装材料は、2枚の積層体を、ヒートシール層が向かい合うように重ね合わせ、その端部をヒートシールすることによっても製造することができる。

なお、図中、斜線部分はヒートシール部分を表す。

【0121】

ヒートシールの方法は、特に限定されるものではなく、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シールなどの公知の方法で行うことができる。

【0122】

また、一実施形態において、包装材料は、図4に示すように、胴部および底部を備えるスタンドパウチ状の形状を有する。

【0123】

スタンドパウチ状の包装材料は、上記積層体のヒートシール層が内側となるように、筒状にヒートシールすることにより、胴部を形成し、次いで、さらにもう1枚の積層体を、ヒートシール層が内側となるように、V字状に折り、胴部の一端から挟み込み、ヒートシールすることにより底部を形成し、製造することができる。

【0124】

包装材料に充填される内容物は、特に限定されるものではなく、内容物は、液体、粉体およびゲル体であってもよい。また、食品であっても、非食品であってもよい。

内容物充填後、開口をヒートシールすることにより、包装体とすることができます。

【実施例】

【0125】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0126】

実施例1

基材として、厚さ18μmの2軸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製、商品名：P2108）を準備した。

該基材の一方の面に、溶剤型グラビアインキ（DICグラフィックス（株）製、フィナート）を用いて、グラビア印刷法により画像を形成した。

【0127】

厚さ18μmの2軸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製、商品名：P2108）を準備し、この一方の面に、PVD法により、厚さ30nmのアルミニウム蒸着膜を形成させた。なお、形成される蒸着膜の蒸着濃度（OD値）を測定したところ、3.0であった。

さらに、アルミニウム蒸着膜上に、ポリビニルアルコール系バリアコート剤（Michelman（株）製、MFB7010）をグラビア法により塗布、乾燥し、厚さ1μmのバリアコート層を形成させ、中間層を作製した。

【0128】

ヒートシール層として、ポリプロピレン（TPC（株）製、商品名：FL7540L、密度：0.90g/cm³、融点：138、MFR：7.0g/10分）をTダイ法により押出製膜し、厚さ35μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを作製した。

【0129】

基材の印刷面と、中間層のバリアコート層形成面とを、2液硬化型ポリウレタン接着剤（ロックペイント（株）製、商品名：RU-3600/H-689）を介して積層した。

さらに上記で貼り合わせた積層フィルムの中間層面とヒートシール層とを上記接着剤で貼り合わせ本発明の積層体を得た。このようにして得られた積層体における同一ポリオレフィン（PP）の割合は、92質量%であった。

【0130】

実施例2

アルミニウム蒸着膜の厚さを20nmに変更すると共に、蒸着膜のOD値を2.0に変更した以外は、実施例1と同様にして本発明の包装材料用積層体を作製した。このようにして得られた包装材料用積層体における同一ポリオレフィン（PP）の割合は、92質量%であった。

【0131】

実施例3

バリアコート層を設けなかった以外は、実施例1と同様にして本発明の包装材料用積層体を作製した。このようにして得られた包装材料用積層体における同一ポリオレフィン（PP）の割合は、93質量%であった。

【0132】

実施例4

2液硬化型ポリウレタン接着剤を、ポリエステルポリオール、イソシアネート化合物およびリン酸変性化合物を含む2液硬化型接着剤（DIC（株）製、商品名：PASLIM

VM001/VM102CP）に変更した以外は、実施例3と同様にして本発明の包装材料用積層体を作製した。このようにして得られた包装材料用積層体における同一ポリオレフィン（PP）の割合は、92質量%であった。

【0133】

比較例1

基材として、厚さ18μmの未延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製、商品名：P1108）を使用した以外は、実施例1と同様にして包装材料用積層体を得た。このようにして得られた積層体における同一ポリオレフィン（PP）の割合は、92質量%であった。

【0134】

比較例2

10

20

30

40

50

蒸着膜を設けなかった以外は、実施例1と同様にして包装材料用積層体を得た。このようにして得られた積層体における同一ポリオレフィン(PP)の割合は、92質量%であった。

【0135】

比較例3

基材を、厚さ12μmの2軸延伸ポリエスチルフィルム(東洋紡(株)製、商品名:E5100)とした以外は、実施例1と同様にして包装材料用積層体を得た。このようにして得られた積層体における同一ポリオレフィン(PP)の割合は、69質量%であった。

【0136】

<<リサイクル性評価>>

上記実施例および比較例において得られた包装材料用積層体のリサイクル性を下記評価基準に基づいて、評価した。評価結果を表1にまとめた。

(評価基準)

：包装材料用積層体における同一ポリオレフィンの含有量が80質量%以上であった。

×：包装材料用積層体における同一ポリオレフィンの含有量が80質量%未満であった。

【0137】

<<強度評価>>

上記実施例および比較例において作製した包装材料用積層体を、引っ張り試験機(オリエンテック社製、商品名:RTC-1310A)により、直径0.5mmの針を突き刺した際の強度を測定した。なお、突き刺し速度は、50mm/分とした。測定結果を表1にまとめた

【0138】

<<耐熱性評価>>

上記実施例および比較例において得られた包装材料用積層体から、縦80mm×横80mmの試験片をそれぞれ2枚ずつ作製した。

2枚の試験片を、ヒートシール層が向かい合うように重ね合わせ、3辺を150でヒートシールし、小袋状の包装材料を作製した。

作製した包装材料を目視により観察し、包装材料用積層体の耐熱性を以下の評価基準に基づいて、評価した。評価結果を表1にまとめた。

(評価基準)

：包装材料の表面にシワなどが発生しておらず、また、ヒートシールバーへの付着が見られなかった。

×：包装材料の表面にシワなどが発生しており、また、ヒートシールバーへの付着が見られ、製袋できなかった。

【0139】

<<印刷適性評価>>

上記実施例および比較例において、基材に形成した画像を目視により観察し、その印刷適性を以下の評価基準に基づいて、評価した。評価結果を表1にまとめた。

(評価基準)

：印刷時の寸法安定性が良好であり、擦れ、滲みなどが生じていない良好な画像を形成することができていた。

×：印刷時にフィルムの伸びまたは縮みが発生し、形成した画像に擦れや滲みが生じていた。

【0140】

<<酸素バリア性評価>>

上記実施例および比較例において得られた包装材料用積層体をA4サイズにカットし、米国MOCOON社製OXTRAN2/20を使用し、23、相対湿度90%の環境下での酸素透過度(cc/m²/day/atm)を測定した。測定結果を表1にまとめた。

なお、測定上限である200cc/m²/day/atmを超えたものについては、「-」と記載した。

10

20

30

40

50

【0141】

<<水蒸気バリア性評価>>

上記実施例および比較例において得られた積層体をA4サイズにカットし、米国MOC
ON社製PERMATEAN3/31を使用し、40°、相対湿度90%の環境下での水
蒸気透過度($g / m^2 / day / atm$)を測定した。測定結果を表1にまとめた。

【0142】

<耐屈曲負荷性評価>

上記で得られた包装材料用積層体について、ゲルボフレックスステター(テスター産業(株))性、商品名:BE1006BE)を用い、ASTM F 392に準拠して屈曲負荷(ストローク:155mm、屈曲動作:440°)を5回与えた。

屈曲負荷後、積層体の酸素透過度および水蒸気透過度を測定した。測定結果を表1にまとめた。

【0143】

<<ヒートシール性試験>>

上記実施例および比較例において得られた包装材料用積層体を10cm×10cmにカットしサンプル片を作成した。このサンプル片を、ヒートシール層が内側になるように二つ折りにし、温度を150°、圧力1kgf/cm²、1秒の条件にて1cm×10cmの領域をヒートシールした。

ヒートシール後のサンプル片を15mm幅で短冊状に切り、ヒートシールしなかった両端部を引張試験機に把持し、速度300mm/分、荷重レンジ50Nの条件にて剥離強度(N/15mm)を測定した。測定結果を表1にまとめた。

なお、比較例1において得られた包装材料用積層体は、ヒートシールバーに付着してしまい、剥離強度を測定することができなかったため、「-」とした。

【0144】

10

20

【表1】

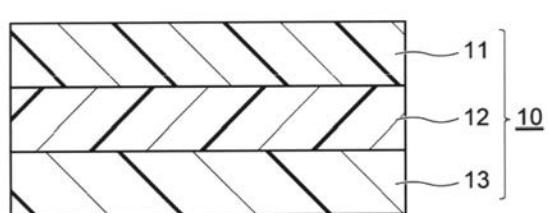
表1	ポリオレフ インの割合 (質量%)	リサイク ル性評価	強度評価 (N)	耐熱性 評価	酸素バリア性 試験 (cc/m ² /day/atm)	水蒸気バリア性 試験 (g/m ² /day/atm)	耐屈曲負荷性試験		シール性試験 (N/15mm)
							酸素バリア性 試験 (cc/m ² /day/atm)	水蒸気バリア性 (g/m ² /day/atm)	
実施例1	9.2	○	11.0	○	0.25	0.47	0.84	1.52	2.4
実施例2	9.2	○	10.7	○	0.34	0.61	0.98	1.72	2.2
実施例3	9.3	○	10.5	○	0.42	0.63	1.20	2.18	2.3
実施例4	9.2	○	11.1	○	0.21	0.35	0.40	0.72	2.2
比較例1	9.2	○	7.6	×	0.40	0.75	1.05	1.84	—
比較例2	9.2	○	10.8	○	—	3.42	—	4.35	2.4
比較例3	6.9	×	9.3	○	0.21	0.40	0.82	1.43	2.3

【符号の説明】

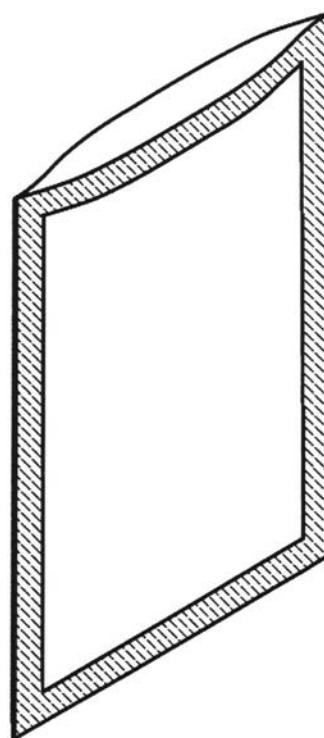
【0 1 4 5】

10：包装材料用積層体、11：基材、12：中間層、13：ヒートシール層、14：接着層

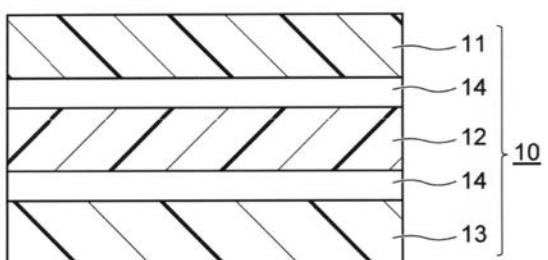
【図1】



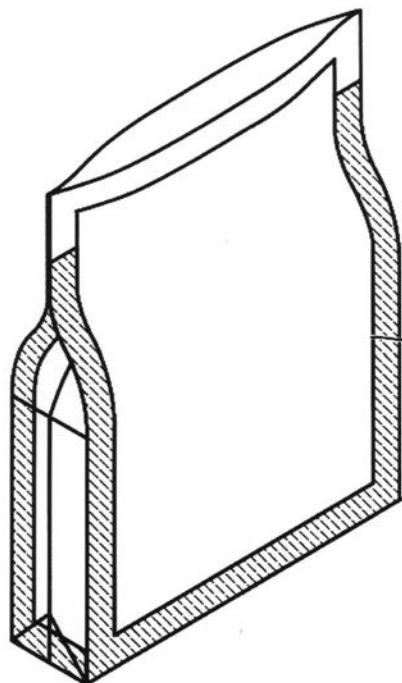
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 憲一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 米本 智裕

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 3E086 AB01 AB02 AD01 BA04 BA15 BB02 BB05 BB41 BB51 BB52

DA08

4F100 AA04D AB10B AH03D AK03A AK03B AK03C AK07A AK07B AK07C AK21

AK51D AR00B AT00A BA04 BA05 BA10A BA10C EH17 EH66B EJ37A

EJ37B EJ38A EJ38B GB15 JD02 JJ03 JK01 JL11D JL12C JL16

YY00