

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7616083号
(P7616083)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類	F I	
B 3 2 B 27/38 (2006.01)	B 3 2 B 27/38	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	Z
B 3 2 B 27/08 (2006.01)	B 3 2 B 27/08	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D

請求項の数 6 (全31頁)

(21)出願番号	特願2021-575797(P2021-575797)	(73)特許権者	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
(86)(22)出願日	令和3年2月2日(2021.2.2)	(74)代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/003684	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(87)国際公開番号	WO2021/157557	(72)発明者	塩田 龍之介 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
(87)国際公開日	令和3年8月12日(2021.8.12)	(72)発明者	小市 竜之 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
審査請求日	令和5年9月6日(2023.9.6)	(72)発明者	金高 秀成 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2020-18316(P2020-18316)		
(32)優先日	令和2年2月5日(2020.2.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 ガスバリア性フィルム、ラミネートフィルム、及び包装体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、

1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)と、前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)とを有し、

前記層(B)の層厚さが120nm以上240nm以下である、ガスバリア性フィルム。

【請求項2】

温度23、相対湿度60%における酸素透過度が、 $1.00\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である、請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】

基材と、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)と、前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)とを有し、前記層(B)の層厚さが

120nm以上240nm以下である、ガスバリア性フィルムと、

シーラント層とを有する、ラミネートフィルム。

【請求項4】

ボイル試験後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、且つ、

前記ボイル試験後に、ASTM F392に準拠した温度23及び相対湿度50%の

条件下でゲルボフレックス試験を行った後の、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00\text{ cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である、請求項3に記載のラミネートフィルム。

【請求項5】

ボイル試験後の剥離強度が、JIS K 6854-3に準拠したT字剥離試験において、 3.0 N/15 mm 以上であり、且つ、

ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、JIS K 6854-3に準拠したT字剥離試験において 3.0 N/15 mm 以上である、請求項3又は4に記載のラミネートフィルム。

【請求項6】

請求項3～5のいずれか1項に記載のラミネートフィルムを備える、包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性フィルム、ラミネートフィルム、及び包装体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

食料品、医薬品、精密電子部品、化成品、電子部材、工業製品等の品質を長期に渡って保持するために、酸素や水蒸気の透過量を遮断あるいは大幅に減少させた、バリア機能を有する包装材料、フィルムが求められている。

例えば、食品包装材料としては、酸化による内容物の劣化を抑制し、鮮度を保持し香りを保つ機能が求められる。また、医薬品包装材料においては、内容物の有効成分の変質を防止する機能が求められる。さらに精密電子部品においては金属部分の腐食を抑制して絶縁不良等を防ぐために、包装材料を透過する酸素による影響を防止する機能が求められる。これらの変質および劣化を引き起こす要因としては、酸素、水分、光および熱などが挙げられるが、とりわけ大きな要因は酸素による酸化劣化である。

【0003】

従来、酸素あるいは水蒸気等に対するバリア材料として、フィルム基材に酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相成長法等で形成してなる透明ガスバリアフィルムが注目されている。しかしながら、このような透明ガスバリアフィルムは、一般には透明性、剛性に優れる二軸延伸ポリエステルフィルムからなる基材面に無機酸化物を蒸着したフィルムであるので、そのままでは無機酸化物層が摩擦等に弱く、包装用フィルムとして製造する場合、後加工の印刷やラミネート時、又内容物の充填時に擦れや伸びにより、また、加工時や輸送時の折り曲げにより、無機酸化物層にクラックが入る等でガスバリア性能が不安定化するという問題点があった。

【0004】

そこで無機酸化物層を擦れや伸び、折り曲げによる機械的な劣化から守り、同時にバリア性能を上げるために、種々の塗工型バリア材料を積層することが行われている。

【0005】

例えば、特許文献1には、プラスチック基材の少なくとも一方の表面に、多価金属のアルカリ性化合物を含有する層(A)を形成した後、少なくとも水を含有する溶媒中にポリカルボン酸系ポリマーを溶解させて成る溶液(b)を、多価金属のアルカリ性化合物を含有する層(A)に塗工して、次いで熱処理を行って溶媒を除去することにより、多価金属イオンで溶液(b)中のカルボキシ基間に金属イオン架橋構造を形成することを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法が記載されている。

【0006】

また、特許文献2には、カルボキシ基含有重合体と該カルボキシ基含有重合体の多価金属塩とを含有する重合体層(A)の片面または両面に多価金属化合物含有層(B)が隣

10

20

30

40

50

接した層構成を有する多層フィルムであって、(1)該重合体層(A)が、ポリアルコール類を含まず、かつ、該重合体層(A)を構成する重合体が、カルボキシ基含有重合体のみであり、(2)該重合体層(A)が、重合体層(A)中のカルボキシ基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層(B)との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を有し、(3)該重合体層(A)の赤外線吸収スペクトルに基づいて求められる波数 1560 cm^{-1} での吸収ピーク高さ A_{1560} と波数 1700 cm^{-1} での吸収ピークの高さ A_{1700} とのピーク比 A_{1560}/A_{1700} が 0.25 以上であり、かつ、(4)該多層フィルムの酸素透過度が、温度 30 と相対湿度 0% 、及び温度 30 と相対湿度 80% のいずれの条件下においても、 $500\text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である、ガスバリア性多層フィルムが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】国際公開2010/001836号公報

【文献】国際公開2005/037535号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

最近では、製造初期から高いガスバリア性を有するだけでなく、湿熱処理後にも高いガスバリア性が低下せず、さらに湿熱処理後、加工時や輸送時の折り曲げによってもガスバリア性が低下しないことが求められている。

20

しかしながら、特許文献1の製造方法により製造されたガスバリア性積層体は、製法上、塩基性微粒子を分散させたポリウレタン層(白色)とポリカルボン酸層(無色透明)とを積層させることで、この2層の界面において中和反応が起こり、積層体として透明にはなるが、層厚のムラにより一部白色が残ったり、また中和熱による熱収縮が起こりやすく、透明性やシワ等の発生に課題がある。また特許文献1の製造方法により製造されたガスバリア性積層体は、屈曲試験(ゲルボフレックス試験)後に、ガスバリア性が大きく劣化するという課題がある。

また、特許文献2のガスバリア性多層フィルムは、製造初期のガスバリア性も不十分であり、かつ、屈曲試験(ゲルボフレックス試験)後に、ガスバリア性が大きく劣するという課題がある。

30

【0009】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、製造初期から高いガスバリア性と透明性を有し、湿熱処理後、更に湿熱処理後のゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難い、ガスバリア性フィルム及びラミネートフィルム、当該ラミネートフィルムを備えた包装体の提供することを第一の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、
1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)と、
前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)とを有し、
前記層(B)の層厚さが 120 nm 以上 240 nm 以下である。

40

【0011】

本発明のガスバリア性フィルムにおいては、温度 23 、相対湿度 60% における酸素透過度が、 $1.00\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが、製造初期から高いガスバリア性を有する点から好ましい。

【0012】

本発明の第一のラミネートフィルムは、基材と、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)と、前記層(A)に隣接して、ポリカルボ

50

ン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層（B）とを有し、前記層（B）の層厚さが120nm以上240nm以下である、ガスバリア性フィルムと、

シーラント層とを有する。

【0013】

本発明の前記第一のラミネートフィルムにおいては、ボイル試験後の、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、

前記ボイル試験後に、ASTM F392に準拠した温度23℃及び相対湿度50%の条件下でゲルボフレックス試験を行った後の、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが、湿熱処理後、更に湿熱処理後のゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難い点から好ましい。

10

【0014】

本発明の前記第一の前記ラミネートフィルムにおいては、ボイル試験後の剥離強度が、JIS K6854-3に準拠したT字剥離試験において、 $3.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上であり、且つ、

ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、JIS K6854-3に準拠したT字剥離試験において $3.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上であることが、耐久性の点から好ましい。

【0015】

20

本発明の第二のラミネートフィルムは、基材と、エポキシ樹脂の硬化物を含有する層（A'）と、前記層（A'）に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩とを含有する層（B'）とを有し、前記層（B'）の層厚さが120nm以上240nm以下である、ガスバリア性フィルムと、

シーラント層とを有し、

ボイル試験後の、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、

前記ボイル試験後に、ASTM F392に準拠した温度23℃及び相対湿度50%の条件下でゲルボフレックス試験を行った後の、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、

30

ボイル試験後の剥離強度が、JIS K6854-3に準拠したT字剥離試験において、 $3.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上であり、且つ、

ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、JIS K6854-3に準拠したT字剥離試験において $3.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上である。

【0016】

また、本発明の包装体は、前記本発明の第一のラミネートフィルム、または前記第二のラミネートフィルムを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明は、製造初期から高いガスバリア性と透明性を有し、湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難い、ガスバリア性フィルム及びラミネートフィルム、当該ラミネートフィルムを備えた包装体を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明のガスバリアフィルムの一例を示す概略的断面図である。

【図2】図2は、本発明のガスバリアフィルムを含むラミネートフィルムの一例を示す概略的断面図である。

【図3】図3は、ラミネートフィルムの剥離試験の方法を説明する概略的断面図である。

【図4】図4は、ラミネートフィルムの剥離試験の方法を説明する概略的断面図である。

【図5】図5は、ラミネートフィルムの剥離試験の際の、つかみ具31、32間の間隔S

50

に対する引張応力の変化を示す図である。

【図6】図6は、実施例3のEDX（エネルギー分散型X線分析）による元素分布分析結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明に係るガスバリア性フィルム及びラミネートフィルム、当該ラミネートフィルムを備えた包装体について詳細に説明する。

本明細書に添付する図面においては、図示と理解のしやすさの便宜上、適宜縮尺および縦横の寸法比等を、実物のそれらから変更し誇張してある場合がある。

また、本明細書において（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表す。

また、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0020】

I. ガスバリア性フィルム

本発明のガスバリア性フィルムは、基材と、

1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層（A）と、前記層（A）に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層（B）とを有し、

前記層（B）の層厚さが120nm以上240nm以下である。

【0021】

図1は、本発明のガスバリアフィルムの一例を示す概略的断面図である。

本発明のガスバリアフィルム10は、図1に示すように、基材11と、前記層（A）12と、前記層（A）12に隣接して、前記層（B）13とを有し、前記層（B）13の層厚さが上記特定範囲内である。

【0022】

本発明のガスバリア性フィルムは、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層（A）と、前記層（A）に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層（B）とを有し、前記層（B）の層厚さが120nm以上240nm以下であることにより、製造初期から高いガスバリア性を有し、ラミネートフィルムとして湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難いものである。

本発明に用いられる層（A）は、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有することにより、架橋密度が高くなりガスバリア性が向上したものである。また、本発明に用いられる層（B）は、特定の層厚さを有し、且つポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩を含有することにより、ポリカルボン酸系重合体のマグネシウムによる架橋構造の存在によってガスバリア性が向上したものである。さらに、層（A）の1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基と、層（B）のポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基とが、層（A）と層（B）の界面において架橋反応することにより、層（A）と層（B）の界面密着性が向上すると共に、界面の架橋密度が高くなってガスバリア性が向上し、湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難いと推定される。

層（B）の層厚さが前記特定範囲よりも小さいと、当該層によるガスバリア性が不十分になり、層（B）の層厚さが前記特定範囲よりも大きいと、吸湿しやすくなり層密度が不十分になってかえってガスバリア性が劣化したり、ゲルボフレックス試験後にガスバリア性が劣化したり、更には層（A）と層（B）の界面密着性が不十分になって湿熱処理後に層（B）が剥離しやすくなると推定される。

本発明においては、前記層（A）と、特定の層厚さを有する前記層（B）とを隣接して有することにより、これらの各層および各層の界面の相乗効果によって製造初期から高いガスバリア性を実現し、且つ、湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にも劣化し難いガスバリア性を実現できたと推定される。

10

20

30

40

50

また、本発明のガスバリア性フィルムの層構成によれば、予めポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩を形成可能であるため、積層工程でムラや熱収縮が起こり難く、且つ薄膜であるため、ガスバリア性フィルム及びラミネートフィルム、当該ラミネートフィルムを備えた包装体としての透明性を損なうことなく、外観が良好になりやすいというメリットもある。

以下、本発明のガスバリアフィルムに含まれる基材、各層等について順に説明する。

【0023】

<基材>

本発明のガスバリアフィルムに用いられる基材は、充填包装される内容物の包装材料に要求される機械的、物理的、化学的強度や耐熱性、及び質感を満足する樹脂のフィルムないしシートの樹脂基材を任意に選択することができる。

10

【0024】

具体的には、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、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、ポリエチレンフラノレート、等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、及びこれらの混合物等の各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。これら各種の樹脂のフィルムないしシートとしては、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなる各種の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

20

基材は、単層の構成でも、例えば同時溶融押し出しやその他ラミネーションによる2層以上の積層構成であってもよい。

【0025】

基材としては、中でもガスバリア性や耐久性、汎用性の点から、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂のフィルムないしシートが好適に用いられる。

30

【0026】

また、基材に用いられる各種の樹脂のフィルムないしシートには、必要に応じて、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、糸摩擦低減剤、離型剤、イオン交換剤、無機酸化物などの無機化合物、無機層状化合物等の添加剤が1種又は2種以上含まれていてもよい。

【0027】

基材に用いられる各種の樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、充填包装される内容物の包装材料により適宜選択されればよく、特に限定されないが、通常3~200 μ mであり、好ましくは9~100 μ mである。

40

【0028】

<層(A)>

層(A)は、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する。すなわち、層(A)は、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤との反応生成物を含有する。

1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂は、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物またはこれらの組み合わせが挙げられる。エポキシ基は、例えば、グリシジル基、3,4-エポキシシクロヘキシル等の脂環エポキシ基、脂環式骨格に直接結合したエポキシ基として含まれていてもよい。

【0029】

50

1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物またはこれらの組み合わせであって、2つ以上のアミノ基、または4つ以上の水酸基を有する化合物から誘導された、グリシジルアミン部位またはグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂や、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物またはこれらの組み合わせであって、4つ以上のカルボキシ基を有する化合物から誘導された脂環エポキシ基部位を有する化合物等が挙げられる。

具体的には例えば、メタキシリレンジアミン等のキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、クレゾールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、1分子中に4つ以上の水酸基を有するフェノール類にアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ブタンテトラカルボン酸テトラ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)修飾 - カプロラクトン、エタンテトラカルボン酸テトラ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)等の脂肪族多価カルボン酸から誘導された3,4-エポキシシクロヘキシルメチル部位を有する化合物；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物(例えば、EHPE3150:ダイセル製、1分子中のエポキシ基数 平均15)；及び、繰り返し単位中にエポキシ基を含むポリマー等が挙げられる。

【0030】

本発明の層(A)に用いられるエポキシ樹脂としては、中でも、芳香環、または脂肪族環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましく、更に芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が、ガスバリア性が向上する点からより好ましい。

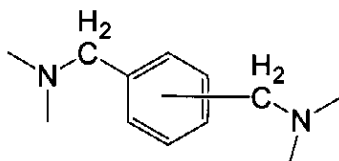
具体的には例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-アミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4-(4-アミノフェニル)-p-ジイソピルベンゼン、1,1,2,2-(テトラグリシジルオキシフェニル)エタン、1,1,2,2-テトラビス(ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

中でも、下記化学式(1)で表される骨格構造を分子内に含むエポキシ樹脂がより好ましい。

【0031】

【化1】

化学式(1)



本発明の層(A)に用いられるエポキシ樹脂としては、中でもガスバリア性が向上する点から、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、及び1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上を主成分として含有することが好ましく、更に、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を

10

20

30

40

50

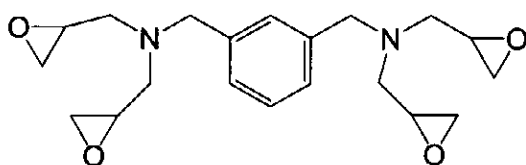
有するエポキシ樹脂を主成分として含有することがより好ましく、下記化学式(1a)で表されるN,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシリレンジアミンを主成分として含有することがより好ましい。

ここで、主成分として含有するとは、層(A)に含まれるエポキシ樹脂全体に対して、50質量%以上含有することであり、70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、100質量%であってよい。

【0032】

【化2】

化学式(1a)



10

【0033】

層(A)に含まれるエポキシ樹脂としては、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

層(A)に含まれるエポキシ樹脂としては、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を主成分として含有することが好ましく、70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、100質量%であってよい。

20

層(A)に含まれるエポキシ樹脂としては、本発明の効果が損なわれない限り、1分子中に3つ以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含有していてもよい。1分子中に3つ以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であってよい。1分子中に2つまたは3つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を適宜選択して用いることができる。例えば、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位および/またはグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジリエーテル部位を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

30

【0034】

本発明に用いられるエポキシ樹脂は、従来公知の製造方法で製造することができ、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類とエピハロヒドリンの反応により得られる。例えば、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンにエピクロロヒドリンを付加させることで得られる。

本発明に用いられるエポキシ樹脂は、市販品を適宜選択して用いてもよい。

【0035】

一方、前記エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるエポキシ樹脂硬化剤は、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物またはこれらの組み合わせのいずれであってもよく、ポリアミン類、フェノール類、酸無水物またはカルボン酸類などの一般的に使用されるエポキシ樹脂硬化剤を使用することができる。

40

【0036】

具体的には、ポリアミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族アミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、ノルボルネンジアミンなどの脂環式アミン、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどの芳香族アミンが挙げられる。

50

また、これらのポリアミン類を原料とするエポキシ樹脂またはモノグリシジル化合物との変性反応物、エピクロルヒドリンとの付加反応物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、一価のカルボン酸およびカルボン酸誘導体の少なくとも1種との反応生成物などが使用できる。

【0037】

フェノール類としてはカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの多置換基モノマー、およびレゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。

また、酸無水物またはカルボン酸類としてはドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物などの脂肪酸酸無水物、(メチル)テトラヒドロ無水フタル酸、(メチル)ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族酸無水物、およびこれらのカルボン酸などが使用できる。

【0038】

ガスバリア性向上の点から、芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂硬化剤が好ましく、前記化学式(1)で表される骨格構造を分子内に含むエポキシ樹脂硬化剤がより好ましい。

具体的にはメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン、およびこれらを原料とするエポキシ樹脂またはモノグリシジル化合物との変性反応物、エピクロルヒドリンとの付加反応物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、一価のカルボン酸およびカルボン酸誘導体の少なくとも1種との反応生成物などを使用することがより好ましい。

【0039】

高いガスバリア性および各種材料との密着性の点からは、エポキシ樹脂硬化剤として、下記の(I)と(II)の反応生成物、または(I)、(II)および(III)の反応生成物を用いることが特に好ましい。

(I)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(II)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(III)炭素数1~8の一価のカルボン酸およびカルボン酸誘導体の少なくとも1種

【0040】

前記(II)ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。

また、前記(III)の炭素数1~8の一価のカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などが挙げられ、また、それらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物なども使用することができる。これらは上記多官能性化合物と併用してポリアミン(メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン)と反応させてもよい。

【0041】

また、本発明において、エポキシ樹脂硬化剤を合成する反応における反応比は、ガスバリア性や接着性の点から、アミド基の含有量が調整されることが好ましく、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比が0.3~0.95の範囲が好ましい。

【0042】

本発明の層(A)を形成するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、適宜調整されればよく、後述の製造方法において詳述する。本発明においては、本発明

10

20

30

40

50

の層(A)に含まれるエポキシ基が、層(B)と隣接する界面において、層(B)に含まれるカルボキシ基と架橋反応するために、少なくとも層(A)の界面にエポキシ基が残留するように、エポキシ樹脂硬化剤を配合することが好ましい。

本発明の層(A)においては、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤由来のエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応生成物を、層(A)全体に対して、80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましい。

【0043】

本発明の層(A)には、本発明の効果が損なわれない限り、更にその他の成分が含まれていてもよい。

その他の成分としては、例えば、界面活性剤、無機フィラー、酸化防止剤、粘着付与樹脂等のその他の樹脂、シランカップリング剤、酸素吸収剤、消臭剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐候剤、耐光剤、抗菌・殺菌剤等が挙げられる。

【0044】

本発明の層(A)は、層(B)に含まれるマグネシウムイオン乃至マグネシウム化合物は基本的に含まれていなくてよいものであり、層(B)との界面付近以外には、マグネシウムイオン乃至マグネシウム化合物は含まれていなくてよい。

一方で、本発明の層(A)は、層(B)に含まれるマグネシウム塩を形成するために用いられるマグネシウム化合物由来のアニオンが含まれていてよい。マグネシウム化合物由来のアニオンは、製造時に除去され得るが、残留し得るものである。

マグネシウム化合物由来のアニオンとしては、例えば、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、酢酸イオン、リン酸イオン等が挙げられる。

また、これらのマグネシウム化合物由来のアニオンを捕捉するためのイオン捕捉剤を、更に含有していてもよい。

【0045】

層(A)の層厚さは、製造初期から高いガスバリア性を有し、湿熱処理後、更にゲルポフレックス試験後にもガスバリア性が劣化したり、湿熱処理後の層剥離を抑制する点から、下限は、250nm以上であることが好ましく、300nm以上であることがより好ましい。一方、上限は、3000nm以下であることが好ましく、2500nm以下であることがより好ましく、900nm以下であってもよい。

【0046】

<層(B)>

層(B)は、前記層(A)に隣接して位置し、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する。

本発明で用いられるポリカルボン酸系重合体は、分子内に2つ以上のカルボキシ基を有する重合体である。

層(B)は、前記層(A)に隣接して位置することから、層(B)中のポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基と、前記層(A)中の4官能以上エポキシ樹脂のエポキシ基とが、層(B)と層(A)との界面で、3次元で架橋反応し、層間密着性を向上するとともに、ガスバリア性を向上する。

また、層(B)は、ポリカルボン酸系重合体がマグネシウムイオンで架橋されていることから、ガスバリア性を向上する。

【0047】

ポリカルボン酸系重合体としては、カルボキシ基含有不飽和単量体の単独重合体、カルボキシ基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシ基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、及び分子内にカルボキシ基を含有する多糖類(「酸性多糖類」ともいう)が代表的なものである。

カルボキシ基には、遊離のカルボキシ基のみならず、酸無水物基(具体的には、ジカルボン酸無水物基)も含まれる。酸無水物基は、部分的に開環してカルボキシ基となってもよい。カルボキシ基の一部は、アルカリで中和されていてもよい。この場合、中和度は、20%以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

また、ポリオレフィンなどのカルボキシ基を含有していない重合体にカルボキシ基含有不飽和単量体をグラフト重合してなるグラフト重合体も、ポリカルボン酸系重合体として使用することができる。アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基）のような加水分解性のエステル基を持つ重合体を加水分解して、カルボキシ基に変換した重合体をポリカルボン酸系重合体として使用することもできる。

【 0 0 4 9 】

カルボキシ基含有不飽和単量体としては、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸が好ましい。したがって、ポリカルボン酸系重合体には、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体、2種以上の α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸の共重合体、及び α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と他の重合性単量体との共重合体が含まれる。他の重合性単量体としては、エチレン性不飽和単量体が代表的なものである。

10

【 0 0 5 0 】

α 、 β -モノ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、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；これらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸がより好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な他の重合性単量体、特に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、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；酢酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸アルキルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸アルキルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有ビニル単量体；フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；イタコン酸アルキルエステル類；などを挙げることができる。これらのエチレン性不飽和単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、ポリカルボン酸系重合体が α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体である場合は、該共重合体をケン化して飽和カルボン酸ビニルエステル単位をビニルアルコール単位に変換した共重合体も使用することができる。

30

【 0 0 5 2 】

カルボキシ基含有多糖類としては、例えば、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を挙げることができる。これらの酸性多糖類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、酸性多糖類を α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸の（共）重合体と組み合わせ使用することもできる。

40

【 0 0 5 3 】

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体が α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体である場合には、得られるフィルムのガスバリア性、耐熱水性、耐水蒸気性の観点から、その共重合組成は、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体組成が60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

ポリカルボン酸系重合体は、ガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性に

50

優れ、高湿条件下でのガスバリア性にも優れたフィルムが得られやすい点で、 α -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみの重合によって得られる単独重合体または共重合体であることが好ましい。ポリカルボン酸系重合体が α -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる(共)重合体の場合、その好ましい具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の α -モノエチレン性不飽和カルボン酸の重合によって得られる単独重合体、共重合体、及びそれらの2種以上の混合物である。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の α -モノエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体及び共重合体がより好ましい。

【0055】

ポリカルボン酸系重合体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸重合体、及びこれらの2種以上の混合物が特に好ましい。酸性多糖類としては、アルギン酸重合体が好ましい。これらの中でも、入手が比較的容易で、諸物性に優れたフィルムが得られやすい点で、ポリアクリル酸が特に好ましい。

【0056】

ポリカルボン酸系重合体の分子量は、特に制限されないが、フィルム形成性とフィルム物性の観点から、数平均分子量が2,000~10,000,000の範囲であってよく、5,000~1,000,000の範囲であってよく、10,000~500,000の範囲であってよい。

また、中でも湿熱処理後のガスバリア性を高くする点から、ポリカルボン酸系重合体の重量平均分子量は、2万~500万の範囲であることが好ましく、20万~100万の範囲であることがより好ましい。

数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定することができる。GPC測定では、一般に、標準ポリスチレン換算で重合体の数平均分子量及び重量平均分子量が測定される。

【0057】

層(B)を構成する重合体として、ポリカルボン酸系重合体以外にも、フィルムのガスバリア性、耐熱水性、耐水蒸気性などの特性を損なわない範囲内において、他の重合体を混合して用いることができる。中でも、層(B)を構成する重合体としては、ポリカルボン酸系重合体のみを含有することが好ましい。

【0058】

原料として使用するポリカルボン酸系重合体は、それを単独で用いて形成した乾燥塗膜について、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度が好ましくは $150\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは $50\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のものであることが、ガスバリア性の点から望ましい。

【0059】

原料として使用するポリカルボン酸系重合体を単独で用いて形成した乾燥塗膜の酸素透過度は、以下の方法により求めることができる。ポリカルボン酸系重合体を水に溶解して濃度10質量%の水溶液を調製する。この水溶液を、バーコーターを用いて、酸素透過度が比較的大きいプラスチックフィルム基材(例えば、厚さ15 μm のナイロンフィルム)上に塗工し、乾燥することにより、乾燥厚さ1 μm のポリカルボン酸系重合体の乾燥塗膜を有するコーティングフィルムを作製する。得られたコーティングフィルムについて、後述のガスバリア性フィルムと同様に、温度23℃、相対湿度60%における酸素透過度を測定する。得られたポリカルボン酸系重合体の乾燥塗膜を有するコーティングフィルムの酸素透過度が、基材として用いたプラスチックフィルム単独の酸素透過度に対して、10分の1以下であれば、その酸素透過度の測定値を実質的にポリカルボン酸系重合体を単独で用いて形成した乾燥塗膜の酸素透過度と見なすことができる。

【0060】

また、層(B)は、前記ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩を含有する。

層(B)中の Mg^{2+} の合計は、ガスバリア性の点から、層(B)中のポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基の合計に対して、0.2化学当量以上であることが好ましく、0.4化学当量以上であることがより好ましく、0.5化学当量以上であることが更に好ましい。一方で、層(B)中の Mg^{2+} は、ガスバリア性の点、及び密着性の悪化を抑制する点から、層(B)中のポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基の合計に対して、1.0化学当量以下であることが好ましく、0.9化学当量以下であることがより好ましく、0.8化学当量以下であることが更に好ましい。なお、前記ポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基の合計とは、塩を形成していないポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基(-COOH)および塩を形成しているポリカルボン酸系重合体に含まれるカルボキシイオン(-COO⁻)の合計をいう。また、前記層(B)中の Mg^{2+} の合計とは、ポリカルボン酸系重合体と塩を形成している Mg^{2+} と、マグネシウム化合物に含まれる Mg^{2+} との合計をいう。

10

【0061】

層(B)には、ポリカルボン酸系重合体と塩を形成していないマグネシウム化合物が含まれていてもよい。

当該マグネシウム化合物としては、層(B)中の前記ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩が層(B)中に分散し、バリア性が向上する点から、水に溶解しやすい化合物であることが好ましく、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等が好適に用いられる。

なお、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウムは、それぞれ、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム等の水に難溶性のマグネシウム化合物を、塩酸、硝酸、硫酸存在下等の酸性下で溶解することにより調製することも可能である。

20

【0062】

本発明において層(B)には、マグネシウム化合物由来の塩化物イオンや、硝酸イオン等のアニオンを含んでいてもよいが、層(B)にマグネシウム塩を形成する際のマグネシウム化合物由来のアニオンは、層(B)よりもむしろ層(A)に残留する傾向がある。マグネシウム化合物由来のアニオンは、層(B)よりも層(A)に多く含有することが好ましく、更に、層(B)の最表面(層(B)の層(A)を有する面とは反対側の面)には存在しないことが好ましい。

30

これらマグネシウム化合物由来のアニオンは、例えば、EDX(エネルギー分散型X線分析)による元素分布分析や、XPS(X線光電子分光法)の深さ方向分析や、TOF-SIMS(飛行時間型2次イオン質量分析)等によって分析することができる。

【0063】

本発明の層(B)においては、ポリカルボン酸系重合体、マグネシウムイオン、及びマグネシウム化合物由来のアニオンを、層(B)全体に対して、80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましい。

【0064】

層(B)には、本発明の効果が損なわれない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、界面活性剤、無機フィラー、酸化防止剤、粘着付与樹脂等のその他の樹脂、シランカップリング剤、イオン捕捉剤、酸素吸収剤、消臭剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐候剤、耐光剤、抗菌・殺菌剤等が挙げられる。

40

【0065】

層(B)の層厚さは、製造初期から高いガスバリア性を有し、湿熱処理後、更にゲルポフレックス試験後にもガスバリア性が劣化したり、湿熱処理後の層剥離を抑制するために、120nm以上240nm以下である。

中でも、初期バリア性の点から、層(B)の層厚さは、140nm以上であることが好ましく、200nm以下であることが好ましい。

【0066】

<その他の層>

50

本発明のガスバリア性フィルムは、更にその他の層を含んでいてもよい。

本発明のガスバリア性フィルムは、前記特定の層（Ａ）に隣接して、特定の層厚さを有する前記特定の層（Ｂ）を組み合わせて有することから、ガスバリア性が向上しているので、無機酸化物の蒸着膜のような無機酸化物層を含有していなくてもよい。従って、層（Ａ）は、前記基材に隣接して位置してよい。しかし、本発明のガスバリア性フィルムは、例えば基材と前記層（Ａ）との間に、更に無機酸化物層を有する態様を妨げるものではない。

その他の層としては、例えば、金属を圧延して得られた金属箔からなる層、接着剤層、印刷層、基材との共押し出しにより得られた樹脂層、金属蒸着層等が挙げられる。

その他の層を２層以上有する場合、それぞれが、同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。その他の層は、基材の層（Ａ）及び層（Ｂ）を有する面とは反対側の面、基材と層（Ａ）との間、または、層（Ｂ）の層（Ａ）を有する面とは反対側の面、の１つ以上に有することができる。

【 0 0 6 7 】

前記その他の層は、従来公知の層を適宜選択して用いることができる。

無機酸化物層としては、酸化珪素、アルミナ等の無機酸化物の蒸着膜を用いることもできる。無機酸化物の蒸着膜の厚さは、使用する無機酸化物の種類等によって異なるが、ガスバリア性能の観点から、例えば、 $20 \sim 2000$ 、好ましくは、 $50 \sim 500$ の範囲内で任意に選択することができる。

金属箔としては、従来公知の金属箔を用いることができる。酸素バリア性及び水蒸気バリア性や、可視光及び紫外線等の透過を阻止する遮光性、光沢の意匠性等の観点から、アルミニウム箔等が好ましい。

印刷層は、従来公知の顔料や染料を用いて、従来公知の方法により形成することができる。

また、接着剤層は、いずれか２層をラミネートにより貼合するために形成される、接着剤層である。ラミネート用接着剤としては、例えば、１液あるいは２液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、（メタ）アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他等の溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のラミネート用接着剤を使用することができる。接着剤層の層厚さは、例えば、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲内で任意に選択することができる。

【 0 0 6 8 】

< ガスバリア性フィルムの特性 >

本発明のガスバリア性フィルムは、製造初期から高いガスバリア性を有する点から、温度 23 、相対湿度 60% における酸素透過度が、 $1.00 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、 $0.90 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがより好ましく、 $0.80 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがより更に好ましい。

温度 23 、相対湿度 60% における酸素透過度は、具体的には、後述する実施例に記載の方法によって、測定することができる。

【 0 0 6 9 】

< ガスバリア性フィルムの製造方法 >

本発明のガスバリア性フィルムの製造方法は、前記本発明のガスバリア性フィルムを製造することができれば特に限定されるものではないが、例えば下記の製造方法が好適に用いられる。

本発明のガスバリア性フィルムの製造方法としては、

基材を準備する工程と、

１分子中に４つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを含有する層（Ａ）形成用硬化性組成物を準備する工程と、

ポリカルボン酸系重合体とマグネシウム化合物とを含有する層（Ｂ）形成用組成物を準備する工程と、

10

20

30

40

50

前記基材上に、前記層(A)形成用硬化性組成物を塗工後、当該塗膜を必要に応じて乾燥、加熱することにより、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)を形成する工程と、

前記層(A)上に直接、前記層(B)形成用組成物を塗工後、当該塗膜を必要に応じて乾燥、加熱することにより、前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)を120nm以上240nm以下の層厚さで形成する工程と、を有することが好ましい。

【0070】

(基材を準備する工程)

基材を準備する工程としては、前述のように、充填包装される内容物の包装材料に要求される機械的、物理的、化学的強度や耐熱性、及び質感を満足する樹脂のフィルムないしシートを任意に選択して、基材を準備すればよい。

【0071】

(層(A)形成用硬化性組成物を準備する工程)

層(A)形成用硬化性組成物としては、前述の1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、前述のエポキシ樹脂硬化剤と、必要に応じて溶剤や、その他成分とを混合して調製することにより準備できる。

溶剤としては、前記エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤が溶解する溶剤を適宜選択すればよく、有機溶剤が好ましく、例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的低沸点の溶媒がより好ましい。

【0072】

層(A)形成用硬化性組成物における、前記エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、適宜調整されればよいが、ガスバリア性の向上と、密着性の向上の点から、具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が0.1~5.0であることが好ましく、0.2~3.0であることがより好ましく、0.3~1.5であることがより更に好ましく、1未満であってもよい。

【0073】

(層(B)形成用組成物を準備する工程)

層(B)形成用組成物としては、前記ポリカルボン酸系重合体と、前記マグネシウム化合物と、溶剤と、必要に応じてその他成分とを混合して調製することにより準備できる。

溶剤としては、前記ポリカルボン酸系重合体と、前記マグネシウム化合物とを、溶解する溶剤であることが好ましく、水、メチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶剤が挙げられ、これらの溶剤は1種単独でも、2種以上混合して用いてよい。溶剤としては、中でも水含有することが好ましい。

マグネシウム化合物としては、ポリカルボン酸系重合体にマグネシウムイオンによる架橋反応を層全体で進行させる点から、溶剤に溶解して用いることが好ましく、前述のように、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の水溶性のマグネシウム化合物を用いることが好ましい。あるいは、水に難溶性の水酸化マグネシウム等のマグネシウム化合物を用いる場合には、塩酸、硝酸、硫酸存在下等の酸性水溶液にして、溶解することが好ましい。

すなわち、層(B)形成用硬化性組成物としては、前記ポリカルボン酸系重合体と、前記マグネシウム化合物との水溶液を調製することが好ましい。

このように、本発明のガスバリア性フィルムの製造方法によれば、層を形成する前にポ

10

20

30

40

50

リカルボン酸系重合体のマグネシウム塩を形成可能であるため、層形成後に中和反応等の塩形成を行う場合と異なり、層にムラや熱収縮が生じ難く、外観が良好になりやすい。

【0074】

層(B)形成用組成物における前記ポリカルボン酸系重合体と、前記マグネシウム化合物との配合割合は、層(B)中の Mg^{2+} の合計が、ポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基の合計に対して、前述の化学当量の範囲になるように配合することが好ましい。

また、層(B)形成用組成物は、固形分が1.5~9.5質量%、更に2.0~9.0質量%となるように、溶剤を配合することが好ましい。本発明において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分をいい、液状の樹脂やその他成分等も含まれる。

【0075】

(層(A)を形成する工程)

前記基材上に、前記層(A)形成用硬化性組成物を塗工する。基材上であれば、基材上に直接塗工しなくてもよく、基材上に更にその他の層が存在する場合には、当該その他の層の上に直接、前記層(A)形成用硬化性組成物を塗工して塗膜を形成する。塗膜は、層(A)形成用硬化性組成物が硬化した後の厚さが、前記層厚さの範囲に入るように、塗工量を調整して設けられる。

塗工する方法としては、公知の塗工方法を適宜選択して用いることができ、例えば、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法等の各種塗工方法を用いることができる。

【0076】

当該塗膜を必要に応じて乾燥、加熱することにより、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)を形成する。

乾燥温度としては、用いられた溶剤に応じて適宜選択されればよく、例えば、50~170 が挙げられ、乾燥時間は例えば1~30分が挙げられる。

加熱温度としては、用いられたエポキシ樹脂とエポキシ硬化剤に応じて適宜選択されればよく、例えば、50~170 が挙げられ、加熱時間は例えば0.5~120時間が挙げられる。

なお、乾燥乃至加熱は同時に行われてもよく、乾燥、加熱手段としては公知の手段を適宜選択して用いることができる。

【0077】

(層(B)を形成する工程)

前記層(A)上に直接、前記層(B)形成用組成物を塗工して塗膜を形成する。塗膜は、層(B)形成用組成物の乾燥及び反応後の厚さが、前記層(B)の120nm以上240nm以下の層厚さの範囲に入るように、前記層(B)形成用組成物中の固形分含有量や、塗工量を調整して設けられる。

塗工する方法としては、公知の塗工方法を適宜選択して用いることができ、前述と同様の方法が挙げられる。

【0078】

当該塗膜を必要に応じて乾燥、加熱する。溶剤を乾燥することにより、ポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基とマグネシウムイオンが架橋反応して、ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩が形成される。また、乾燥時の加熱により、層(A)の界面に存在するエポキシ基と、ポリカルボン酸系重合体のカルボキシ基とが架橋反応する。このようにして、前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)を形成する。

乾燥乃至加熱は同時に行われてよい。乾燥乃至加熱温度としては、用いられた溶剤に応じて適宜選択されればよく、例えば、50~170 が挙げられ、乾燥乃至加熱時間は例えば1~30分が挙げられる。

【0079】

II.ラミネートフィルム

[第一のラミネートフィルム]

10

20

30

40

50

本発明の第一のラミネートフィルムは、基材と、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)と、前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)とを有し、前記層(B)の層厚さが120nm以上240nm以下である、ガスバリア性フィルムと、

シーラント層とを有する、ラミネートフィルムである。

【0080】

図2は、本発明のラミネートフィルムの一例を示す概略的断面図である。

本発明のラミネートフィルム20は、図2に示すように、基材11と、前記層(A)12と、前記層(A)12に隣接して前記層(B)13と、シーラント層14とをこの順に有する。

10

本発明のラミネートフィルム20は、前記層(B)13と、シーラント層14との間に、接着剤層(図示せず)を更に有していてもよいものである。

【0081】

本発明の第一のラミネートフィルムは、前述の本発明のガスバリア性フィルムを備え、更にシーラント層を有することにより、前述の本発明のガスバリア性フィルムと同様の作用によって、製造初期から高いガスバリア性を有し、湿熱処理後、更に湿熱処理後のゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難いラミネートフィルムである。

本発明のラミネートフィルムは、前述の本発明のガスバリア性フィルムに、少なくともヒートシール可能なシーラント層を更に有するものであって、シーラント層を最内層として用いることにより、ヒートシール性が付与されたものである。

20

本発明の第一のラミネートフィルムにおいて、基材、層(A)、及び層(B)は前記本発明のガスバリア性フィルムと同様であってよいので、ここでの説明を省略する。

【0082】

<シーラント層>

シーラント層を構成するヒートシール性樹脂としては、熱によって熔融し相互に融著し得るものであればよく、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー等のポリオレフィン系樹脂、又はこれらの樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂等の樹脂の一種ないしそれ以上からなる樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

30

中でも、水蒸気バリア性の点から、シーラント層としては、ポリプロピレンを含む樹脂フィルムないしシートを使用することが好ましい。

上記の樹脂のフィルムないしシートは、単層ないし多層で使用することができ、その厚さとしては、例えば5~300μm、好ましくは、10~150μmである。

【0083】

<その他の層>

40

本発明のラミネートフィルムは、更にその他の層を含んでもよい。

本発明のラミネートフィルムは、前記本発明のガスバリア性フィルムと同様のその他の層を含んでもよく、更に、樹脂層、遮光性を付与するための遮光性層、臭気を吸収又は吸着する吸収性・吸着性層、耐光層、印刷層、酸素吸収層、難燃層、耐候層、ハードコート層、抗菌・殺菌層、液晶層等を含んでもよい。

本発明のラミネートフィルムにおいて、その他の層を2層以上有する場合、それぞれが、同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。その他の層は、基材の層(A)及び層(B)を有する面とは反対側の面、基材と層(A)との間、または、層(B)とシーラント層の間、の1つ以上に有することができる。

これらのその他の層は、従来公知の層を適宜選択して用いることができる。

50

【 0 0 8 4 】

樹脂層は、例えば、層（B）とシーラント層の間に位置し、機械的、物理的、化学的等において優れた強度を有し、耐突き刺し性等に優れ、その他、耐熱性、防湿性、耐ピンホール性、透明性等に優れた樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。

具体的には、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂、その他の強靱な樹脂フィルムないしシートを使用することができる。

上記の樹脂のフィルムないしシートとしては、未延伸フィルム、あるいは一軸方向又は二軸方向に延伸した延伸フィルム等のいずれのもので使用することができる。また、本発明において、その樹脂のフィルムないしシートの厚さとしては、10～100 μm 、特に、12～50 μm が好ましい。

10

【 0 0 8 5 】

<ラミネートフィルムの特性>

本発明のラミネートフィルムは、製造初期から高いガスバリア性を有する点から、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が、1.00 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが好ましく、0.90 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、0.80 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることがより好ましく、0.70 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが更に好ましく、0.50 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることがより更に好ましい。

温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度は、具体的には、後述する実施例に記載の方法によって、測定することができる。

20

【 0 0 8 6 】

また、本発明のラミネートフィルムは、湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難い点から、ボイル試験後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が1.00 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、

前記ボイル試験後に、ASTM F392に準拠した温度23 $^{\circ}\text{C}$ 及び相対湿度50%の条件下でゲルボフレックス試験を行った後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が1.00 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが好ましい。

本発明のラミネートフィルムは、ボイル試験後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.95 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、前記ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.95 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることがより好ましく、ボイル試験後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.90 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、前記ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.90 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが更に好ましく、ボイル試験後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.70 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、前記ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.70 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることがより更に好ましく、ボイル試験後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.50 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であり、且つ、前記ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度が0.50 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることが特に好ましい。

30

なお、ボイル試験、ゲルボフレックス試験、及び温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%における酸素透過度の測定は、具体的には、後述する実施例に記載の方法によって、行うことができる。

40

【 0 0 8 7 】

また、本発明のラミネートフィルムは、湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難い点から、ボイル試験後の剥離強度が、JIS K6854-3に準拠したT字剥離試験において、3.0N/15mm以上であり、且つ、

50

ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、JIS K 6854 - 3に準拠したT字剥離試験において3.0 N / 15 mm以上であることが好ましい。

本発明のラミネートフィルムは、ボイル試験後の剥離強度が、前記T字剥離試験において、3.1 N / 15 mm以上であり、且つ、ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、前記T字剥離試験において3.1 N / 15 mm以上であることがより好ましく、ボイル試験後の剥離強度が、前記T字剥離試験において、3.2 N / 15 mm以上であり、且つ、ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、前記T字剥離試験において3.2 N / 15 mm以上であることがより更に好ましい。

なお、ボイル試験後の剥離強度、及びボイル試験後に剥離面に水を付着させて測定される剥離強度の測定は、具体的には、後述する実施例に記載の方法によって、行うことができる。

10

【0088】

<ラミネートフィルムの製造方法>

本発明のラミネートフィルムは、前記本発明のガスバリア性フィルムに、必要に応じて更にその他の層を形成し、必要に応じて接着剤層を介して、ヒートシール層をラミネートすることにより製造することができる。

【0089】

[第二のラミネートフィルム]

本発明の第二のラミネートフィルムは、基材と、エポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A')と、前記層(A')に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩とを含有する層(B')とを有し、前記層(B')の層厚さが120 nm以上240 nm以下である、ガスバリア性フィルムと、シーラント層とを有し、

20

ボイル試験後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、且つ、

前記ボイル試験後に、ASTM F 392に準拠した温度23及び相対湿度50%の条件下でゲルボフレックス試験を行った後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $1.00 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、

ボイル試験後の剥離強度が、JIS K 6854 - 3に準拠したT字剥離試験において、3.0 N / 15 mm以上であり、且つ、

ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、JIS K 6854 - 3に準拠したT字剥離試験において3.0 N / 15 mm以上である。

30

【0090】

本発明の第二のラミネートフィルムは、前記第一のラミネートフィルムと同様の作用によって、前記特定されているように、湿熱処理後、更に湿熱処理後のゲルボフレックス試験後にも高いガスバリア性を有するものである。

【0091】

なお、前記ボイル試験、ゲルボフレックス試験、及び温度23、相対湿度60%における酸素透過度、ボイル試験後の剥離強度、及びボイル試験後に剥離面に水を付着させて測定される剥離強度の測定は、具体的には、後述する実施例に記載の方法によって、行うことができる。

40

【0092】

本発明の第二のラミネートフィルムは、ボイル試験後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $0.95 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、且つ、前記ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $0.95 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがより好ましく、ボイル試験後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $0.90 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、且つ、前記ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $0.90 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが更に好ましく、ボイル試験後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $0.70 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、且つ、前記

50

ボイル試験後に、前記ゲルボフレックス試験を行った後の、温度23、相対湿度60%における酸素透過度が $0.70 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがより更に好ましい。

また、本発明の第二のラミネートフィルムは、ボイル試験後の剥離強度が、前記T字剥離試験において、 3.1 N/15 mm 以上であり、且つ、ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、前記T字剥離試験において 3.1 N/15 mm 以上であることがより好ましく、ボイル試験後の剥離強度が、前記T字剥離試験において、 3.2 N/15 mm 以上であり、且つ、ボイル試験後、剥離面に水を付着させて測定される剥離強度が、前記T字剥離試験において 3.2 N/15 mm 以上であることがより更に好ましい。

10

【0093】

本発明の第二のラミネートフィルムにおいて、基材は、前述と同様であってよい。

本発明の第二のラミネートフィルムにおいて、層(A')は、エポキシ樹脂の硬化物を含有する。すなわち、層(A')は、エポキシ基を有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤との反応生成物を含有する。

層(A')に用いられるエポキシ樹脂としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有することが好ましく、1分子中に3つ以上のエポキシ基を有することがより好ましく、1分子中に4つ以上のエポキシ基を有することがより更に好ましい。

エポキシ樹脂としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物またはこれらの組み合わせであって、アミノ基または水酸基を有する化合物から誘導された、グリシジルアミン部位またはグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂や、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物またはこれらの組み合わせであって、カルボキシ基を有する化合物から誘導された脂環エポキシ基部位を有する化合物等が挙げられる。

20

エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂から適宜選択して用いることができるが、層(A)で説明したものと同様のものを用いることが好ましい。

また、エポキシ樹脂硬化剤や、必要に応じて用いられるその他の成分は、層(A)で説明したものと同様であってよい。

【0094】

層(B')は、前記層(A')に隣接して位置し、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩とを含有する。

30

層(B')において、ポリカルボン酸系重合体は前記層(B)と同様であってよい。

多価金属塩を構成する多価金属イオンとしては、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、アルミニウムイオン及び鉄イオン等の二価以上の金属イオンが挙げられ、この中でも、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン、及びアルミニウムイオンからなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンを使用することが好ましい。

【0095】

本発明の第二のラミネートフィルムに用いられるガスバリア性フィルムは、前記本発明のガスバリア性フィルムと同様にして製造することができる。当該ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩も、前述のポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩と同様に製造することが好ましい。

40

【0096】

本発明の第二のラミネートフィルムにおいて、シーラント層や、その他の層は、前記第一のラミネートフィルムで説明したものと同様であって良く、前記第一のラミネートフィルムと同様に製造することができる。

【0097】

III. 包装体

本発明の包装体は、前記本発明のラミネートフィルムを備える、包装体である。本発明の包装体は、前記本発明のラミネートフィルムを備えることから、高いガスバリア性を有

50

し、湿熱処理後、更にゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難いものである。

包装体としては、例えば、平パウチ、スタンディングパウチ、ノズル付きパウチ、ピロー袋、ガゼット袋、砲弾型包装袋、包装容器等の形状が挙げられ、積層体フィルムの材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。ほかの包装体の具体的な形状は、ボトル、トレー、カップ、チューブやそれら容器の蓋材、口部シール材等が挙げられる。

例えば包装袋は、前記本発明のラミネートフィルムを二つ折にし、そのシーラント層の面を対向させて重ね合わせ、その端部をヒートシールして筒状の包装体を形成し、次いで底部をシールして内容物を充填し、さらに天部をシールすることにより、製造することができる。

10

【0098】

前記本発明のラミネートフィルムを、折り曲げるかあるいは重ね合わせて、その内層の面を対向させ、さらにその周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型等のヒートシール形態によりヒートシールして、種々の形態の包装体を製造することができる。その他、例えば、自立性包装用袋（スタンディングパウチ）等も可能である。

【0099】

上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、パーシール、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、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

20

【0100】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0101】

なお、以下の実施例1～13は、前記第一のラミネートフィルム及び前記第二のラミネートフィルムに該当し、実施例Aは、前記第二のラミネートフィルムに該当する。

[評価方法]

30

<層厚測定>

各層の厚さは、得られたラミネートフィルムの超薄切片を作製し、透過型電子顕微鏡（TEM）による断面観察により測定した。

【0102】

<酸素透過度の測定>

酸素透過度測定装置（モダンコントロール（moccon）社製〔機種名：OX-TRAN 2/21〕）を用いて、酸素供給側がガスバリアフィルムの基材層面となるようにセットし温度23℃、相対湿度60%雰囲気下の測定条件で、JIS K 7126法に準拠して、酸素透過度（ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）を測定した。

【0103】

40

<ボイル試験>

得られたラミネートフィルムを、A4の大きさに2枚切り出し、シーラント層の面を対向させて2枚を重ね合わせ、その端部と底部をヒートシールすることで包装袋へ成形した。包装袋内へ純水150mLを封入したサンプルを、下記条件の煮沸処理及び冷却を行うことが可能な高温高圧調理殺菌装置に投入し、95℃の熱水で30分間の煮沸処理を行った後、23℃の水へ入れ替えを行い15分間冷却した。その後もう一度23℃の水へ入れ替えを行い10分間冷却することでボイル処理を完了した。

【0104】

<ゲルボフレックス試験>

ゲルボフレックステスター（テスター産業製）により、ASTM F392に準拠した

50

ゲルボフレックス試験を実施した。ボイル試験後の包装袋をA4サイズにカットし、基材側を内側として直径90mmとなるように筒状にセットした後、温度23、相対湿度50%の条件下において、40回/分で、440°捻りながら90mm押し込み、さらに65mm直進する処理を50回繰り返した。

【0105】

<剥離強度>

(ボイル試験後の常態剥離強度：dry)

95、30分間のボイル試験後、中身の水を抜いた包装袋から15mm幅の短冊状に切り抜いたサンプルを作製した。

このサンプルについて、引張試験機(株式会社オリエンテック社製[機種名：テンシロン万能材料試験機])を用いてJIS K6854-3に準拠し、ラミネートフィルムの基材と、基材上に形成された層の剥離強度を測定した。

測定は、まず、図3に示すように、基材層11と、基材上に形成された層(12, 13, 14)とを長辺方向において15mm剥離させた状態の矩形状の試験片30を準備した。その後、図4に示すように、基材11と、基材上に形成された層(12, 13, 14)のうち既に剥離されている部分をそれぞれ、測定器のつかみ具31およびつかみ具32で把持した。

また、つかみ具31、32をそれぞれ、基材11と、基材上に形成された層(12, 13, 14)とがまだ積層されている部分の面方向に対して直交する方向において互いに逆向きに(180°剥離：T字剥離法)、50mm/分の速度で引っ張り、安定領域(図5参照)における引張応力の平均値を測定した。引っ張りを開始する際の、つかみ具31、32間の間隔Sは30mmとし、引っ張りを終了する際の、つかみ具31、32間の間隔Sは60mmとした。図5は、つかみ具31、32間の間隔Sに対する引張応力の変化を示す図である。

図5に示すように、間隔Sに対する引張応力の変化は、第1領域を経て、第1領域よりも変化率の小さい第2領域(安定領域)に入る。安定領域における引張応力の平均値を測定し、その値をラミネートフィルムの基材と基材上に形成された層との剥離強度とした。

(ボイル試験後の水付け剥離強度：wet)

水付け剥離強度は、以下に記載する点を除き、常態剥離強度を測定する方法と同様の方法によって測定した。

水付け剥離強度の測定においては、試験片の基材と、基材上に形成された層とを15mm引き剥がした上で、基材と基材上に形成された層との接着界面に水が存在する場合の剥離強度を測定した。

水付け剥離強度の測定においては、剥離強度の測定を行う際に、試験片30の長手方向にそって見た場合における、基材と基材上に形成された層とが接合を維持している部分と、基材と基材上に形成された層とが引き剥がされている部分との境界部分にスポイトで100μLの水を滴下した状態で測定を行った。

【0106】

<ボイル試験後の目視評価>

前記ボイル試験を行った後、包装袋を開封し、内容を廃棄し、端部のヒートシール部位を切断したラミネートフィルムを回収した。この回収ラミネートフィルムについて、両面を乾いたウエスにより水分を拭き取った後、目視により観察を行った。

(評価基準)

： 透明且つフィルム層間に隙間が発生しなかった

x： 白化あるいはフィルム層間に隙間が発生した

【0107】

(実施例1)

(1) ガスバリアフィルムの製造

(1-1) 層(A)の形成

メタノール46.1gを秤量し、そこへ酢酸エチル5.2gを加えてメタノール/酢酸

10

20

30

40

50

エチル混合溶媒を調製した。そこへエポキシ樹脂硬化剤（ポリアミン、三菱ガス化学製、商品名マクシーブ C - 9 3 T）2.7 g を溶解させた。さらに、1 分子中 4 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（N, N, N', N' - テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、三菱ガス化学製、商品名 T E T R A D - X）1.0 g を添加して溶解し、層（A）形成用硬化性組成物を調製した。

基材として厚さ 15 μm のナイロンフィルム上に、ワイヤーバーを用いて層（A）形成用硬化性組成物を塗工した後、当該塗膜を 140 で 2 分間乾燥させた。乾燥後の塗膜を 55 で 24 時間エージングすることで反応を完結させて硬化し、基材上に層（A）を形成したフィルム（基材 1 1 / 層（A）1 2）を得た。

【0108】

（1 - 2）層（B）の形成

ポリアクリル酸（PAA と略記、日本触媒製、商品名 AS - 58、数平均分子量 106,000）5 g を、純水 95 g に溶解させ、ポリアクリル酸水溶液を調製した。調製したポリアクリル酸水溶液にさらに純水 263 g を加えた後、塩化マグネシウム（富士フィルム和光純薬）2.3 g（ Mg^{2+} はポリアクリル酸のカルボキシ基に対して、0.7 化学当量）を添加して溶解し、層（B）形成用組成物を調製した。

前記フィルムの層（A）上に直接、ワイヤーバーを用いて層（B）形成用組成物を塗工した。塗工量は、乾燥後の層厚さが表 1 に記載されている厚さとなるように、適宜調整した。その後、当該塗膜を 80 で 1 分間乾燥させることにより、基材上に層（A）と層（B）とを形成したガスバリアフィルム 10（基材 1 1 / 層（A）1 2 / 層（B）1 3）を得た。

なお、表 1 の層（B）の欄には、ポリカルボン酸系重合体の塩を形成するのに用いられた多価金属化合物を示した。

【0109】

（2）ラミネートフィルムの製造

前記で得られたガスバリアフィルム 10 の層（B）1 3 の上に、2 液硬化型ポリウレタン系接着剤（図示せず）を塗工し、乾燥処理したものと、シーラント層 1 4 として厚さ 70 μm の無軸延伸ポリプロピレンフィルムとを、ドライラミネートすることにより、ラミネートフィルム 20 を製造した。

得られた評価結果を表 1 に示す。

【0110】

（実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 3）

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際に、層（B）の乾燥後の層厚さが、表 1 に記載されている厚さとなるように、層（B）形成用組成物の固形分濃度及び塗工量を適宜調整した以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

また、層厚測定に用いられたラミネートフィルムの超薄切片を用いて、EDX（エネルギー分散型 X 線分析）による元素分布分析を行った。実施例 3 の結果を図 6 に示す。

【0111】

（実施例 6）

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層（B）形成用組成物の調製の際に、塩化マグネシウム 2.3 g を用いる代わりに、水酸化マグネシウム（神島化学工業製）1.4 g（ Mg^{2+} はポリアクリル酸のカルボキシ基に対して、0.7 化学当量）と塩酸 7.2 g を用いて純水に溶解した以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【0112】

（実施例 7）

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層（B）形成用組成物の調製の際に、塩化マグネシウム 2.3 g を用いる代わりに、水酸化マグネシウム（神島化学工業製）1.4 g と硝酸 6.5 g を用いて純水に溶解した以外は、実施例 1 と同様にして、

10

20

30

40

50

ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 3 】

(実施例 8)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層 (A) の乾燥硬化後の層厚さが、表 1 に記載されている厚さとなるように、層 (A) 形成用硬化性組成物の塗工量を適宜調整した以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 4 】

(実施例 9 ~ 1 3)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の層 (B) 形成用組成物において、塩化マグネシウムのポリアクリル酸のカルボキシ基に対する化学当量を表 2 になるように調整し、固形分濃度を 5 質量%とした以外は、実施例 1 と同様に層 (B) 形成用組成物を調製した。また、層 (B) の乾燥後の層厚さが、表 2 に記載されている厚さとなるように、層 (B) 形成用組成物の塗工量を適宜調整した以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

(第 2 のラミネートフィルム実施例 A)

実施例 1 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層 (A) 形成用硬化性組成物中の 1 分子中 4 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (N , N , N ' , N ' - テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、三菱ガス化学製、商品名 T E T R A D - X) 1 . 0 g の代わりに、1 分子中 3 つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (N - [2 - メチル - 4 - (オキシラニルメトキシ) フェニル] - N - (オキシラニルメチル) オキシランメタンアミン) 住友化学製、商品名 スミエポキシ E L M - 1 0 0) 1 . 2 g を用い層 (A ') 形成用硬化性組成物を調製して、層 (A) 形成用硬化性組成物の代わりに用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

(比較例 4)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層 (B) 形成用組成物の調製の際に、ポリアクリル酸 5 g を用いる代わりに、ポリビニルアルコール (P V A と略記、クラレ製、商品名 P V A - 1 2 4) 5 g を用いて純水に溶解した以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

(比較例 5)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層 (A) 形成用硬化性組成物を用いる代わりに、オキサゾリン樹脂溶液 (日本触媒製、商品名 W S - 3 0 0) を用い、同様に塗工した後、当該塗膜を 6 0 で 3 分間乾燥及び硬化させた以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 8 】

(比較例 6)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際の、層 (B) 形成用組成物の調製の際に、塩化マグネシウムを使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 9 】

(比較例 7)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際に、層 (A) を形成しなかった以

10

20

30

40

50

外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 0 】

(比較例 8)

実施例 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際に、層 (B) を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 1 】

(比較例 9)

実施例 8 において、ガスバリアフィルムを製造する際に、層 (B) を形成しなかった以外は、実施例 8 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

(比較例 1 0)

実施例 1 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際に、基材として厚さ 1 5 μ m のナイロンフィルムを用いる代わりに、酸化アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム (大日本印刷株式会社製 I B - P E T - P) を用い、層 (A) を形成せず、アプリケーションを用いて層 (B) を形成した以外は、実施例 1 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

(比較例 1 1)

実施例 1 1 において、ガスバリアフィルムを製造する際に、基材として厚さ 1 5 μ m のナイロンフィルムを用いる代わりに、酸化アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム (大日本印刷株式会社製 I B - P E T - P) を用い、層 (B) を形成せず、アプリケーションを用いて層 (A) を形成した以外は、実施例 1 1 と同様にして、ガスバリアフィルムを製造し、ラミネートフィルムを製造した。得られた評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

(比較例 1 2 ~ 1 4)

前記特許文献 1 (国際公開第 2 0 1 0 / 0 0 1 8 3 6 号) の実施例 3 ~ 5 と同様にして、ガスバリア性積層体を得た。多価金属のアルカリ性化合物を含む層 (A) は白色不透明であるが、当該層 (A) 上にポリアクリル酸を含む層 (B) を積層することにより層 (A) と共に透明化した。層 (B) を積層後、乾燥工程時に熱収縮が起こり、シワが発生し外観が悪化した。

当該製造方法では 2 層を形成後にカルボン酸とアルカリの中和反応が起こることにより中和熱のため熱収縮が起こりやすいと推定される。前記特許文献 1 (国際公開第 2 0 1 0 / 0 0 1 8 3 6 号) の製造方法は、ムラや熱収縮が起こりやすくそもそも外観が悪化しやすいことが示された。

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1.

	層(A)		層(B)					酸素透過度[cc/m ² /day/atm]				剥離強度	ポイル後の 目視評価
	樹脂	層厚さ [nm]	重合体	多価金属 化合物	固形分 [wt%]	層厚さ	23℃_60%RH			(dry/wet)			
							ガスバリア フィルム	ラミネートフィルム					
								初期	ポイル後		ポイル⇒ ケルホ後		
比較例 1					1	103	0.36	0.33	2.28	2.44	10.5/3.8	○	
実施例 1					2	122	0.26	0.25	0.16	0.22	10.0/3.7	○	
実施例 2					3	144	0.04	0.04	0.24	0.62	9.8/3.7	○	
実施例 3	4官能エポキシ 樹脂の硬化物	333	PAA	MgCl ₂	7	196	0.06	0.05	0.18	0.40	6.7/3.6	○	
実施例 4													
実施例 5													
比較例 2					9	235	0.50	0.47	0.23	0.30	5.5/3.7	○	
比較例 3					10	253	1.70	1.00	0.08	0.46	3.9/3.7	○	
実施例 6				Mg(OH) ₂ +HCl	15	332	12.60	12.20	剥離	剥離	剥離	x	
実施例 7	4官能エポキシ 樹脂の硬化物	333	PAA	Mg(OH) ₂ +HNO ₃	3	144	0.48	0.50	0.20	0.24	10.2/3.7	○	
実施例 8		2300											
比較例 4					3	144	0.02	0.02	0.06	0.20	4.2/3.7	○	
比較例 5	オキサリリン	333	PVA	MgCl ₂	3	144	21.3	20.0	剥離	剥離	剥離	x	
比較例 6	4官能エポキシ 樹脂の硬化物	345	PAA	MgCl ₂	5	185	2.10	2.00	0.28	0.86	2.8/4.3	○	
比較例 7	-	333	PAA	-	3	144	20.0	19.8	剥離	剥離	剥離	○	
比較例 8	4官能エポキシ 樹脂の硬化物	333	-	MgCl ₂	5	185	23.0	22.5	剥離	剥離	剥離	○	
比較例 9		2300	-	-	-	-	22.4	18.7	24.8	23.2	測定不可	○	
					-	-	12.3	9.26	8.38	8.22	測定不可	○	

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2	基材	層(A)		層(B)					酸素透過度[cc/m ² /day/atm]		剥離強度		ボイル後の 目視評価
		樹脂	層厚さ [nm]	重合体	多価金属 化合物	Mg2+ [化学 当量]	層厚さ [nm]	ガスバリア フィルム	ラミネートフィルム		(dry/wet)	ボイル後	
									初期	ボイル後			
実施例9						0.50	191	初期	<0.1	0.28	0.22	9.1/3/7	○
実施例10						0.60	190	初期	<0.1	0.21	0.15	8.6/3.9	○
実施例11	ナイロンフィルム	4官能エポキシ 樹脂の硬化物	333	PAA	MgCl ₂	0.70	187	初期	<0.1	<0.1	<0.1	7.1/4.1	○
実施例12						0.80	182	初期	<0.1	<0.1	<0.1	7.0/3.5	○
実施例13						0.90	180	初期	0.16	0.19	0.20	6.5/3.4	○
第2のラミネート フィルム実施例A	ナイロンフィルム	3官能エポキシ 樹脂の硬化物	333	PAA	MgCl ₂	0.70	187	初期	2.90	0.58	0.66	8.5/3.4	○
比較例10	PET/AIOx	-	-	PAA	MgCl ₂	0.70	184	初期	4.12	2.15	8.02	-	○
比較例11	PET/AIOx	4官能エポキシ 樹脂の硬化物	333	-	-	-	-	初期	0.38	0.40	2.45	-	○

表中、「<0.1」は、0.1未満であったことを示す。

【0127】

1分子中に4つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の硬化物を含有する層(A)と、前記層(A)に隣接して、ポリカルボン酸系重合体と当該ポリカルボン酸系重合体のマグネシウム塩とを含有する層(B)とを有し、前記層(B)の層厚さが120nm以上240nm以下である実施例1~13のガスバリアフィルム及びラミネートフィルムは、製造初期から高いガスバリア性を有し、湿熱処理(ボイル試験)後、更に湿熱処理(ボイル試験)後のゲルボフレックス試験後にもガスバリア性が劣化し難いものであることが示された。

10

20

30

40

50

なお、ラミネートフィルムの超薄切片を用いて、EDX（エネルギー分散型X線分析）による元素分布分析を行った結果、図6に示されるように、マグネシウム化合物由来のアニオン（ Cl^- ）は、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）が存在する層（B）よりも層（A）に多く含まれており、層（B）の最表面（層（B）の層（A）を有する面とは反対側の面）には含まれていないことが示された。

【0128】

一方で、前記層（B）の層厚さが120nm未満の比較例1では、湿熱処理後に、ガスバリア性が劣化することが示された。層（B）の層厚さが小さすぎると、層（B）によるポリカルボン酸とマグネシウムイオンの架橋によるガスバリア性が不十分になるからと推定される。

10

また、前記層（B）の層厚さが240nm超過の比較例2では、ガスバリア性フィルム単体のガスバリア性に劣ることが示された。また、前記層（B）の層厚さがより厚い比較例3では、ガスバリア性フィルム単体のガスバリア性に劣る上、湿熱処理後に、層（B）が剥離する問題が発生した。層（B）の層厚さが厚すぎると、層（A）と層（B）間の架橋反応による密着性では不十分になることが推定された。

前記層（B）の重合体として、ポリアクリル酸の代わりに、ポリビニルアルコールを用いた比較例4では、ガスバリア性フィルム単体のガスバリア性、及びラミネートフィルムの初期のガスバリア性に劣る上、湿熱処理後に、層（B）が剥離する問題が発生した。ポリビニルアルコールのマグネシウムイオンによる架橋では、ガスバリア性が劣ること、並びに、層（A）と反応する官能基がポリビニルアルコールに含まれる水酸基であると、層（A）と層（B）間の架橋反応による密着性が不十分になることが推定された。

20

前記層（A）のエポキシ樹脂の硬化物の代わりに、オキサゾリン樹脂の硬化物を用いた比較例5では、ガスバリア性フィルム単体のガスバリア性に劣ることが示された。

前記層（B）において、マグネシウム塩を形成しなかった比較例6では、ガスバリア性フィルム単体のガスバリア性、及びラミネートフィルムの初期のガスバリア性に劣る上、湿熱処理後に、層（B）が剥離する問題が発生した。マグネシウムと反応できずに残った未反応カルボキシ基を有するポリアクリル酸が、ボイル時に温水に溶けたことで、層（B）が剥離したと推定される。

前記層（A）を形成しなかった比較例7では、ガスバリア性フィルム単体のガスバリア性、及びラミネートフィルムの初期のガスバリア性に劣る上、湿熱処理後に、層（B）が剥離する問題が発生した。

30

前記層（B）を形成しなかった比較例8及び9では、層（A）を厚くした比較例9でもガスバリア性フィルム単体及びラミネートフィルムのガスバリア性が劣っており、剥離強度は試験片30が作成できず測定できなかった。層（A）と基材との密着性が強すぎるためと推定される。

ガスバリアフィルムを製造する際に、基材として厚さ15 μm のナイロンフィルムを用いる代わりに、酸化アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルムを用い、前記層（A）を形成しなかった比較例10では、酸化アルミニウム蒸着膜のおかげでガスバリア性フィルム単体のガスバリア性は比較例7に比べて向上したものの、ラミネートフィルムの初期、湿熱処理後、及び湿熱処理後のゲルボフレックス試験後においてガスバリア性が劣っていた。

40

ガスバリアフィルムを製造する際に、基材として厚さ15 μm のナイロンフィルムを用いる代わりに、酸化アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルムを用い、前記層（B）を形成しなかった比較例11では、酸化アルミニウム蒸着膜のおかげでガスバリア性フィルム単体のガスバリア性、ラミネートフィルムの初期及び湿熱処理後のガスバリア性は比較例8に比べて向上したものの、湿熱処理後のゲルボフレックス試験後には酸化アルミニウム蒸着膜の影響によりガスバリア性が劣化することが示された。

【符号の説明】

【0129】

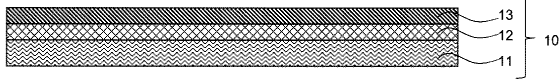
10 ガスバリア性フィルム

50

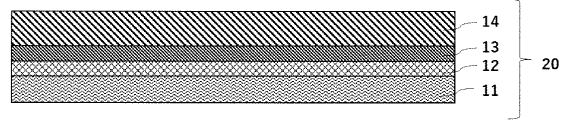
- 1 1 基材
- 1 2 層 (A)
- 1 3 層 (B)
- 1 4 シーラント層
- 2 0 ラミネートフィルム
- 3 0 試験片
- 3 1、3 2 つかみ具

【 図 面 】

【 図 1 】

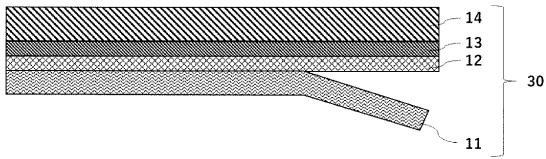


【 図 2 】

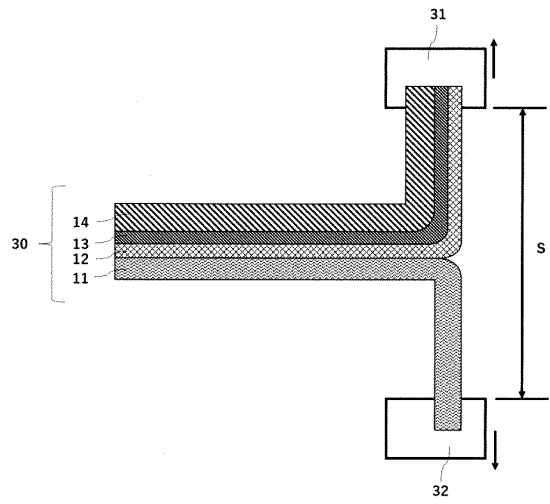


10

【 図 3 】



【 図 4 】



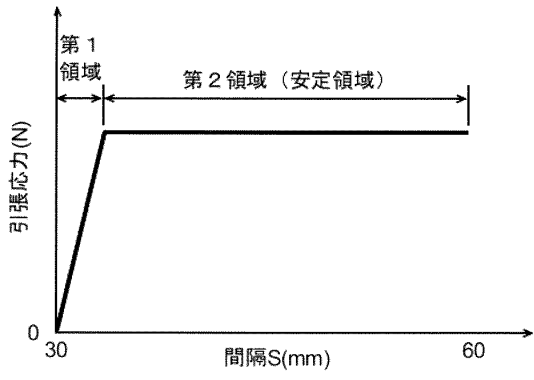
20

30

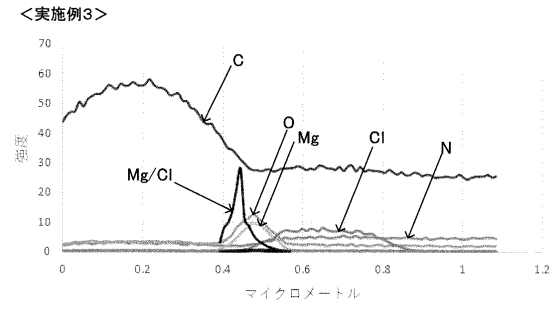
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 大日本印刷株式会社内
(72)発明者 天野 明子
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 澤田 将徳
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 大滝 浩幸
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
- 審査官 市村 脩平
- (56)参考文献 特開2004-315585(JP,A)
特開2005-272757(JP,A)
特表2001-506550(JP,A)
特開2004-025616(JP,A)
国際公開第2015/174492(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B1/00-43/00
B05D1/00-7/26
B65D65/00-65/46
C08J7/04-7/06