

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7576232号
(P7576232)

(45)発行日 令和6年10月31日(2024.10.31)

(24)登録日 令和6年10月23日(2024.10.23)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/16 (2006.01)

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 3 2 B 27/32

B 3 2 B 27/16

B 6 5 D 65/40

E Z A B

D

請求項の数 8 (全30頁)

(21)出願番号	特願2019-62558(P2019-62558)	(73)特許権者	000002897
(22)出願日	平成31年3月28日(2019.3.28)		大日本印刷株式会社
(65)公開番号	特開2020-157730(P2020-157730 A)	(74)代理人	100120031
			弁理士 宮嶋 学
(43)公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)	(74)代理人	100120617
審査請求日	令和4年1月28日(2022.1.28)		弁理士 浅野 真理
前置審査		(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	柏原 知美
			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	山本 晋也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層体、包装材料、包装袋およびスタンドパウチ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、ヒートシール層とを備える積層体であって、
前記基材と前記ヒートシール層との間に、接着剤層を備え、
前記基材および前記ヒートシール層がポリエチレンにより構成されており、
前記基材の少なくとも一方の面が、電子線の照射線量が10kGy以上2000kGy以下、電子線の加速電圧が30kV以上300kV以下、電子線の照射エネルギーが20keV以上750keV以下、および電子線照射装置内の酸素濃度が500ppm以下の条件で電子線照射が施され、
前記基材には、長手方向(MD)の延伸倍率が2倍以上10倍以下、および/または横手方向(TD)の延伸倍率が2倍以上10倍以下の条件で延伸処理が施されており、
前記基材および前記ヒートシール層の少なくとも一方が、前記ポリエチレンとして、バイオマス由来のポリエチレンを含み、
前記基材の電子線照射面が最表面となるように、前記基材が設けられていることを特徴とする、積層体。

【請求項 2】

前記基材の厚さが、10μm以上50μm以下である、請求項1に記載の積層体。

【請求項 3】

前記基材の長手方向および/または横手方向の延伸倍率が、2倍以上10倍以下である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項 4】

前記積層体全体におけるポリエチレンの含有量が、90質量%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 5】

包装材料用途に用いられる、請求項1～4のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の積層体により構成されることを特徴とする、包装材料。

【請求項 7】

包装袋であって、

請求項1～5のいずれか一項に記載の積層体により構成され、

前記ヒートシール層の厚さが、20 μm以上60 μm以下であることを特徴とする、包装袋。

【請求項 8】

スタンドパウチであって、

請求項1～5のいずれか一項に記載の積層体により構成され、

前記ヒートシール層の厚さが、50 μm以上200 μm以下であることを特徴とする、スタンドパウチ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、積層体、並びに該積層体から構成される包装材料、包装袋およびスタンドパウチに関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、包装材料を構成する材料として、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、包装材料などを構成するための基材としては使用できず、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樹脂材料からなる積層体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、包装材料などには高いリサイクル性が求められている。しかしながら、従来の包装材料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】**

【文献】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フィルム、具体的には、ポリエチレンフィルムに対し、延伸処理および電子線照射処理を施すことにより、その強度および耐熱性を著しく改善することができ、包装材料などを構成する基材として使用することができるとの知見を得た。

10

20

30

40

50

さらに、当該基材を、ポリエチレンから構成されるヒートシール層と積層し、積層体とすることにより、高い強度や耐熱性を有し、かつリサイクル可能な包装材料などを作製可能な積層体を得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、十分な強度を有し、かつリサイクル性にも優れる包装材料の作製を可能とする、積層体を提供することである。

【0008】

また、本発明の解決しようとする課題は、該積層体から構成される包装材料、包装袋およびスタンドパウチを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の積層体は、基材と、ヒートシール層とを備え、
基材が、ポリエチレンにより構成され、
基材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、
基材の少なくとも一方の面が、電子線照射が施され、
同一材料が、ポリエチレンであり、
基材およびヒートシール層の少なくとも一方が、ポリエチレンとして、バイオマス由来のポリエチレンを含み、

基材の電子線照射面が最表面となるように、基材が設けられていることを特徴とする。

【0010】

一実施形態において、基材の厚さは、10 μm 以上50 μm 以下である。

【0011】

一実施形態において、基材の長手方向および/または横手方向の延伸倍率は、2倍以上10倍以下である。

【0012】

一実施形態において、本発明の積層体は、包装材料用途に用いられる。

【0013】

本発明の包装材料は、上記積層体により構成されることを特徴とする。

【0014】

本発明の包装袋は、上記積層体により構成され、
ヒートシール層の厚さが、20 μm 以上60 μm 以下であることを特徴とする。

【0015】

本発明のスタンドパウチは、上記積層体により構成され、
ヒートシール層の厚さが、50 μm 以上200 μm 以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、十分な強度を有し、かつリサイクル性にも優れる包装材料の作製を可能とする、積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】基材の一実施形態を示す断面概略図である。

【図2】基材の一実施形態を示す断面概略図である。

【図3】本発明の積層体の一実施形態を示す断面概略図である。

【図4】本発明の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5】本発明の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】

【0018】

(積層体)

本発明の積層体10は、図1に示すように、基材11と、ヒートシール層12とを備え

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 1 9 】

一実施形態において、本発明の積層体 1 1 は、図 2 に示すように、基材 1 0 とヒートシール層 1 2 との間に、中間層 1 3 を備える。

【 0 0 2 0 】

一実施形態において、本発明の積層体は、図 1 および 2 に示すように、任意の層間に、接着剤層 1 4 を備えることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の積層体全体におけるポリエチレンの含有量は、90 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い。

本発明の積層体全体におけるポリエチレンの含有量を 90 質量 % 以上とすることにより、本発明の積層体のリサイクル性を向上することができる。

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の積層体を構成する各層について説明する。

【 0 0 2 3 】

(基材)

基材は、ポリエチレンから構成されるフィルムであり、延伸処理およびその少なくとも一方の面が電子線照射処理されていることを特徴とする。

このように、ポリエチレンから構成されるフィルムを延伸すると共に、その少なくとも一方の面に、電子線を照射しポリエチレンの架橋密度を向上させることにより、該フィルムの耐熱性および強度を著しく改善することができ、包装材料などの外層として要求される物性を満足することができる。

また、基材および下記するヒートシール層がポリエチレンにより構成されることにより、積層体のリサイクル性を向上することができる。

さらに、本発明においては、基材を構成するポリエチレンおよびヒートシール層少なくとも一方が、ポリエチレンとして、バイオマス由来のポリエチレンを含み、これにより、本発明の積層体により作製される包装材料をより環境負荷の少ないものとすることができる。

【 0 0 2 4 】

ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンおよび超低密度ポリエチレンを使用することができる。

これらの中でも、基材の強度および耐熱性という観点から、高密度ポリエチレンおよび中密度ポリエチレンが好ましく、延伸適性という観点から、中密度ポリエチレンがより好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明において、高密度ポリエチレンとしては、密度が 0.945 g/cm^3 以上のポリエチレンを使用することができ、中密度ポリエチレンとしては、密度が 0.925 g/cm^3 以上 0.945 g/cm^3 未満のポリエチレンを使用することができ、低密度ポリエチレンとしては、密度が 0.900 g/cm^3 以上 0.925 g/cm^3 未満のポリエチレンを使用することができ、直鎖状低密度ポリエチレンとしては、密度が 0.900 g/cm^3 以上 0.925 g/cm^3 未満のポリエチレンを使用することができ、超低密度ポリエチレンとしては、密度が 0.900 g/cm^3 未満のポリエチレンを使用することができる。

【 0 0 2 6 】

上記したような密度や分岐の違うポリエチレンは、重合方法を適宜選択することによって得ることができる。例えば、重合触媒として、チーグラマー・ナッタ触媒などのマルチサイト触媒や、メタロセン系触媒などのシングルサイト触媒を用いて、気相重合、スラリー重合、溶液重合、および高圧イオン重合のいずれかの方法により、1 段または 2 段以上の多段で行うことが好ましい。

【 0 0 2 7 】

上記のシングルサイト触媒とは、均一な活性種を形成しうる触媒であり、通常、メタロセン系遷移金属化合物や非メタロセン系遷移金属化合物と活性化用助触媒とを接触させることにより、調整される。シングルサイト触媒は、マルチサイト触媒に比べて、活性点構造が均一であるため、高分子量かつ均一度の高い構造の重合体を重合することができるため好ましい。シングルサイト触媒としては、特に、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。メタロセン系触媒は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ⅠⅤ族の遷移金属化合物と、助触媒と、必要により有機金属化合物と、担体の各触媒成分とを含む触媒である。

【 0 0 2 8 】

上記のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ⅠⅤ族の遷移金属化合物において、そのシクロペンタジエニル骨格とは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基などである。置換シクロペンタジエニル基としては、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基、シリル基、シリル置換アルキル基、シリル置換アリール基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアリール基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロシリル基などから選ばれた少なくとも一種の置換基を有するものである。その置換シクロペンタジエニル基の置換基は 2 個以上有していてもよく、また置換基同士が互いに結合して環を形成し、インデニル環、フルオレニル環、アズレニル環、その水添体などを形成してもよい。置換基同士が互いに結合し形成された環がさらに互いに置換基を有していてもよい。

10

【 0 0 2 9 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ⅠⅤ族の遷移金属化合物において、その遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどが挙げられ、特にジルコニウム、ハフニウムが好ましい。該遷移金属化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては通常 2 個を有し、各々のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は架橋基により互いに結合しているものが好ましい。なお、架橋基としては炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、シリレン基、ジアルキルシリレン基、ジアリールシリレン基などの置換シリレン基、ジアルキルゲルミレン基、ジアリールゲルミレン基などの置換ゲルミレン基などが挙げられる。好ましくは、置換シリレン基である。上記のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ⅠⅤ族の遷移金属化合物は、一種または二種以上の混合物を触媒成分とすることができる。

20

【 0 0 3 0 】

助触媒としては、上記の周期律表第ⅠⅤ族の遷移金属化合物を重合触媒として有効にしうる、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡させうるものをいう。助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼン可溶のアルミノキサンやベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、イオン交換性層状珪酸塩、ホウ素化合物、活性水素基含有あるいは非含有のカチオンと非配位性アニオンからなるイオン性化合物、酸化ランタンなどのランタノイド塩、酸化スズ、フルオロ基を含有するフェノキシ化合物などが挙げられる。

30

【 0 0 3 1 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ⅠⅤ族の遷移金属化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用されてもよい。該担体としては無機または有機化合物の多孔質酸化物が好ましく、具体的には、モンモリロナイトなどのイオン交換性層状珪酸塩、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 などまたはこれらの混合物が挙げられる。また更に必要により使用される有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物などが例示される。このうち有機アルミニウムが好適に使用される。

40

【 0 0 3 2 】

また、本発明の特性を損なわない範囲において、エチレンと他のモノマーとの共重合体を使用することもできる。エチレン共重合体としては、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとからなる共重合体が挙げられ、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1

50

- ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよび 6 - メチル - 1 - ヘプテンなどが挙げられる。また、本発明の目的を損なわない範囲であれば、酢酸ビニルまたはアクリル酸エステルなどとの共重合体であってもよい。

【0033】

また、本発明においては、基材は、バイオマス由来のポリエチレンを含むことが好ましい。

バイオマス由来のポリエチレンとは、上記ポリエチレンを得るための原料として、化石燃料から得られるエチレンに代えて、バイオマス由来のエチレンを用いたものである。

【0034】

一実施形態において、植物由来のエチレンは、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により、発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱することにより得ることができる。

また、バイオマス由来のポリエチレンは、市販されているもの（例えば、プラスケム社から市販されているグリーンPE等）を使用してもよい。

【0035】

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エチレ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、回収されたポリエチレ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、ポリエチレンからなるフィルムの汚れを取り除き、再びポリエチレンに戻す方法である。

【0036】

基材におけるバイオマス由来のポリエチレンの含有量は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。

【0037】

基材は、本発明の特性を損なわない範囲において、添加剤を含むことができ、例えば、架橋剤、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、滑（スリップ）剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料および改質用樹脂などが挙げられる。

【0038】

一実施形態において、基材は多層構造を有する。

一実施形態において、基材は、高密度ポリエチレンから構成される層（以下、高密度ポリエチレン層という）と、中密度ポリエチレンから構成される層（以下、中密度ポリエチレン層という）と、高密度ポリエチレンから構成される層（以下、高密度ポリエチレン層という）とを備える。

このような構成とすることにより、基材の延伸適性を維持しつつ、その強度および耐熱性をより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、基材の強度および耐熱性をより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、基材の延伸適性をより向上することができる。

【0039】

一実施形態において、基材は、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、直鎖状低密度ポリエチレン層または超低密度ポリエチレン層（該段落においては、記載簡略化のため、まとめて低密度ポリエチレン層と記載する。）と、中密度ポリエチレン層と、高密度ポリエチレン層とを備える。

このような構成とすることにより、基材の延伸適性を向上することができる。また、基材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、基材の生産効率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、基材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、
10

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の厚さと同じまたは低密度ポリエチレンの厚さよりも厚いことが好ましい。

高密度ポリエチレン層の厚さと、低密度ポリエチレン層の厚さとの比は、 $1/0.25$ 以上 $1/2$ 以下であることが好ましく、 $1/0.5$ 以上 $1/1$ 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の厚さとの比を $1/0.25$ 以上とすることにより、基材の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、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、中密度ポリエチレン層間の密着性を向上することができる。
20

一実施形態において、このような構成の基材は、例えば、インフレーション法により作製することができる。

具体的には、外側から、高密度ポリエチレンと、中密度ポリエチレン層と、および低密度ポリエチレン層、直鎖状低密度ポリエチレン層または超低密度ポリエチレン層とをチューブ状に共押出し、次いで、対向する低密度ポリエチレン層、直鎖状低密度ポリエチレン層または超低密度ポリエチレン層同士を、これをゴムロールなどにより、圧着することによって作製することができる。

このような方法により作製することにより、製造における欠陥品数を顕著に低減することができる。また、最終的には、生産効率を向上することができる。

また、インフレーション製膜機において、延伸も合わせて行うことができ、これにより、生産効率をより向上することができる。
30

【0040】

基材は、一軸延伸フィルムであっても、二軸延伸フィルムであってもよい。

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、本発明の基材の強度および耐熱性を向上することができる。さらに、基材への印刷適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。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、基材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。
40

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、本発明の基材の強度および耐熱性を向上することができる。さらに、基材への印刷適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。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、基材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。

【0041】

基材10は、図1および2に示すように、一方の面におけるポリエチレンが、電子線照射により、架橋密度が向上されたものであってもよく、図3に示すように、その全体にお
50

けるポリエチレンの架橋密度が向上されたものあってもよい。

また、基材が多層構造を有する場合、最表面の層におけるポリエチレンが少なくとも電子線照射により架橋密度が向上されていればよい。

強度および耐熱性という観点からは、全体におけるポリエチレンの架橋密度が電子線照射により向上されていることが好ましい。

【0042】

基材への電子線照射に使用することのできる装置としては、従来公知のものを使用でき、例えば、カーテン型電子照射装置（LB1023、株式会社アイ・エレクトロンビーム社製）、ライン照射型低エネルギー電子線照射装置（EB-ENGINE、浜松ホトニクス株式会社製）およびドラムロール型電子線照射装置（EZ-CURE、アイエレクトロンビーム株式会社製）などを好適に使用することができる。

10

【0043】

基材に対し照射する電子線の線量は、10kGy以上2000kGy以下の範囲が好ましく、20kGy以上1000kGy以下の範囲がより好ましい。

また、電子線の加速電圧は、30kV以上300kV以下の範囲が好ましく、50kV以上300kV以下の範囲がより好ましく、50kV以上250kV以下の範囲がさらに好ましい。

また、電子線の照射エネルギーは、20keV以上750keV以下の範囲であることが好ましく、25keV以上500keV以下の範囲であることがより好ましく、30keV以上400keV以下の範囲であることがさらに好ましく、20keV以上200keV以下の範囲であることが特に好ましい。

20

【0044】

電子線照射装置内の酸素濃度は、500ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。このような条件下で電子線照射を行うことにより、オゾンの発生を抑制することができるとともに、電子線照射によって生じたラジカルが、雰囲気中の酸素によって失活してしまうのを抑制することができる。このような条件は、例えば、装置内を不活性ガス（窒素、アルゴンなど）雰囲気とすることにより達成することができる。

【0045】

一実施形態において、電子線の照射は、冷却ドラムなどを用いて、冷却と同時に行うことができる。

30

【0046】

また、基材は、表面処理が施されていてもよい。これにより、下記する積層体としたときに、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。

【0047】

40

基材は、その表面に画像が形成されていてもよく、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。

基材への画像形成は、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く、これにより基材を用いて、環境負荷のより少ない包装材料など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、環境負荷の観点から、フレキソ印刷法が好ましい。

【0048】

一実施形態において、基材は、その表面であって、ヒートシール層積層面側に蒸着膜を備えていてもよい。これにより、基材のガスバリア性、具体的には、酸素バリア性および

50

水蒸気バリア性を向上することができる。

【0049】

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、酸化マグネシウム、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。

【0050】

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、基材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、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。また、基材を、下記する積層体に適用したときに、そのリサイクル性を維持することができる。

10

【0051】

一実施形態において、基材は、バリアコート層を備え、これにより、基材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。

基材が、蒸着膜を備える場合、該バリアコート層は、上記蒸着膜上に設けられていても、蒸着膜下に設けられていてもよい。

【0052】

一実施形態において、バリアコート層は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ナイロン6、ナイロン6,6およびポリメタキシリレンアジバミド(MXD6)などのポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、並びに(メタ)アクリル樹脂などのガスバリア性樹脂を含む。これらの中でも、酸素バリア性および水蒸気バリア性という観点から、ポリビニルアルコールが好ましい。

20

また、上記蒸着膜が、無機酸化物から構成される場合、バリアコート層にポリビニルアルコールを含有させることにより、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。

【0053】

バリアコート層におけるガスバリア性樹脂の含有量は、50質量%以上95質量%以下であることが好ましく、75質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。バリアコート層におけるガスバリア性樹脂の含有量を50質量%以上とすることにより、基材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。

30

【0054】

バリアコート層は、本発明の特性を損なわない範囲において、上記添加剤を含むことができる。

【0055】

バリアコート層の厚さは、0.01 μm以上10 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以上5 μm以下であることがより好ましい。

バリアコート層の厚さを0.01 μm以上とすることにより、基材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。バリアコート層の厚さを10 μm以下とすることにより、基材を下記する積層体に適用したときに、そのリサイクル性を維持することができる。

40

【0056】

バリアコート層は、上記材料を水または適当な溶剤に、溶解または分散させ、塗布、乾燥することにより形成することができる。また、市販されるバリアコート剤を塗布、乾燥することによってもバリアコート層を形成することができる。

【0057】

また、他の実施形態において、バリアコート層は、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

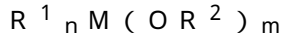
50

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である。

基材が、無機酸化物から構成される蒸着膜を備える場合、該形態のバリアコート層を、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。

【００５８】

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。)

【００５９】

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、 R^1 および R^2 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。

【００６０】

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($Si(OCH_3)_4$)、テトラエトキシシラン(質量%) $Si(OC_2H_5)_4$)、テトラプロポキシシラン($Si(OC_3H_7)_4$)、テトラブトキシシラン($Si(OC_4H_9)_4$)などが挙げられる。

【００６１】

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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -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。

【００６２】

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。

【００６３】

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。

【００６４】

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、基材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。

【００６５】

ガスバリア性塗布膜の厚さは、０．０１ μm 以上１００ μm 以下であることが好ましく、０．１ μm 以上５０ μm 以下であることがより好ましい。これにより、リサイクル性を維持しつつ、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。

ガスバリア性塗布膜の厚さを０．０１ μm 以上とすることにより、基材の酸素バリア性

10

20

30

40

50

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。

【0066】

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ターなどのロールコート、スプレーコート、スピンコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アプリケーションなどの従来公知の手段により、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。

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。

10

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

ゾルゲル法触媒の使用量を金属アルコキシド100質量部当たり、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。また、ゾルゲル法触媒の使用量を金属アルコキシド100質量部当たり、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。

【0067】

20

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。

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。

30

【0068】

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。

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。

【0069】

40

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。

【0070】

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。

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、ポリオレフィン樹脂層上に、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

50

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。

【0071】

バリアコート層は、その表面に画像が形成されていてもよい。画像の形成方法などについては上記した通りである。

【0072】

基材の厚さは、10μm以上50μm以下であることが好ましく、12μm以上30μm以下であることがより好ましい。

基材の厚さを10μm以上とすることにより、包装材料などの基材として要求される強度を十分に満足することができる。また、基材の厚さを50μm以下とすることにより、基材の加工適性を向上することができる。

【0073】

基材は、ポリエチレンを少なくとも含む樹脂組成物を、Tダイ法またはインフレーション法などを利用して製膜し、樹脂フィルムとした後、延伸および電子線照射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り製膜することにより、樹脂フィルムの延伸を同時に行うことができる。

樹脂フィルムの延伸および電子線照射はいずれを先に行ってもよいが、延伸適性という理由からは、延伸工程を先に行うことが好ましい。

【0074】

Tダイ法により、基材を作製する場合、樹脂組成物のMFRは、3g/10分以上20g/10分以下であることが好ましい。

樹脂組成物のMFRを3g/10分以上とすることにより、基材の加工適性を向上することができる。また、樹脂組成物のMFRを20g/10分以下とすることにより、基材が破断してしまうことを防止することができる。

【0075】

インフレーション法により、基材を作製する場合、樹脂組成物のMFRは、0.5g/10分以上5g/10分以下であることが好ましい。

樹脂組成物のMFRを0.5g/10分以上とすることにより、基材の加工適性を向上することができる。また、樹脂組成物のMFRを5g/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。

【0076】

基材上への蒸着膜の形成は、従来公知の方法を用いて行うことができ、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 Vapor 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 Vapor Deposition法、CVD法)などを挙げることができる。

【0077】

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、キャリア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、10～800m/min程度とすることができる。

【0078】

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、下記する積層体に適用したときに、隣接する層との密着性を向上することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

(ヒートシール層)

ヒートシール層は、ポリエチレンにより構成されていることを特徴とする。本発明の積層体が、ポリエチレンから構成される基材およびヒートシール層から構成されていることにより、該積層体を用いて作製される包装材料などのリサイクル性を向上することができる。

但し、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、或いはポリオレフィンの溶融押出により形成する。

【 0 0 8 0 】

ヒートシール性という観点からは、ポリエチレンとして、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンおよび超低密度ポリエチレンを使用することが好ましい。

また、環境負荷の観点から、ヒートシール層は、上記バイオマス由来のポリエチレンを含むことが好ましい。

また、メカニカルリサイクルされたポリエチレンを使用することもできる。

【 0 0 8 1 】

ヒートシール層におけるバイオマス由来のポリエチレンの含有量は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。

【 0 0 8 2 】

一実施形態において、ヒートシール層は多層構造を有し、中間層として、中密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンの少なくとも一方を含む層を備える。

具体的には、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、および超低密度ポリエチレンの少なくともいずれかを含む層 / 中密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンの少なくともいずれかを含む層 / 低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、および超低密度ポリエチレンの少なくともいずれかを含む層からなる構成とすることができる。

また、中間層をバイオマス由来のポリエチレンから構成される層とすることもできる。

上記のような構成とすることにより、ヒートシール性を維持しつつ、本発明の積層体の製袋適性および強度をより向上することができる。

【 0 0 8 3 】

ヒートシール層の厚さは、本発明の積層体により作製される包装材料に充填する内容物の重量に応じ適宜変更することが好ましい。

例えば、1 g 以上、200 g 以下の内容物を充填する図5に示すような包装袋を作製する場合、ヒートシール層の厚さは、20 μm 以上、60 μm 以下であることが好ましい。

ヒートシール層の厚さを20 μm 以上とすることにより、充填された内容物が、ヒートシール層の破損により漏れてしまうことを防止することができる。また、ヒートシール層を60 μm 以下とすることにより、本発明の積層体の加工適性を向上することができる。

【 0 0 8 4 】

また、例えば、50 g 以上、2000 g 以下の内容物を充填する図6に示すようなスタンドパウチを作製する場合、ヒートシール層の厚さは、50 μm 以上、200 μm 以下であることが好ましい。

ヒートシール層の厚さを50 μm 以上とすることにより、充填された内容物が、ヒートシール層の破損により漏れてしまうことを防止することができる。また、ヒートシール層の厚さを200 μm 以下とすることにより、本発明の積層体の加工適性を向上することができる。

なお、図4および5における斜線部分は、ヒートシール部である

【 0 0 8 5 】

ヒートシール層は、その基材側表面に、蒸着膜を備えていてもよい。蒸着膜を備えることにより、酸素バリア性および水蒸気バリア性を向上させることができる。

【 0 0 8 6 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0087】

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。

【0088】

蒸着膜の形成方法については、上記した通りである。

【0089】

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。

【0090】

(中間層)

一実施形態において、中間層は、延伸ポリエチレンフィルムを備え、これにより、本発明の積層体の強度をより向上することができる。

該延伸ポリエチレンフィルムは、ポリエチレンから構成されており、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンおよび超低密度ポリエチレンを使用することができる。

また、環境負荷の観点から、中間層は、上記バイオマス由来のポリエチレンを含むことが好ましい。

また、メカニカルリサイクルされたポリエチレンを使用することもできる。

【0091】

中間におけるバイオマス由来のポリエチレンの含有量は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。

【0092】

また、延伸ポリエチレンフィルムは、上記多層構造を有するものであってもよい。

【0093】

延伸ポリエチレンフィルムは、一軸延伸フィルムであっても、二軸延伸フィルムであってもよく、好ましい延伸倍率については上記した通りである。

【0094】

延伸ポリエチレンフィルムの厚さは、10 μ m以上50 μ m以下であることが好ましく、12 μ m以上30 μ m以下であることがより好ましい。

延伸ポリエチレンフィルムの厚さを10 μ m以上とすることにより、本発明の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、延伸ポリエチレンフィルムの厚さを50 μ m以下とすることにより、積層体の加工適性を向上することができる。

【0095】

一実施形態において、中間層は、ガスバリア性樹脂から構成されるガスバリア層を備える。本発明の積層体がこのような中間層を備えることにより、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。

ガスバリア性樹脂としては、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ナイロン6、ナイロン6,6およびポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)などのポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、並びに(メタ)アクリル樹脂などが挙げられる。

【0096】

ガスバリア層の厚さは、0.01 μ m以上10 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上5 μ m以下であることがより好ましい。

ガスバリア層の厚さを0.01 μ m以上とすることにより、本発明の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。ガスバリア層の厚さを10 μ m以下とすることにより、本発明の積層体のリサイクル性を維持することができる。

10

20

30

40

50

【0097】

一実施形態において、中間層は、蒸着膜を備える。使用することができる蒸着膜の態様、好ましい厚さ、形成方法などについては上記した通りである。

【0098】

一実施形態において、中間層は、バリアコート層を備える。バリアコート層の構成、好ましい厚さ、形成方法などについては上記した通りである。

【0099】

(接着剤層)

本発明の積層体は、任意の層間に、接着剤層を備えることができる。これにより、層間の密着性を向上することができる。

【0100】

接着剤層は、従来公知の接着剤により形成してもよい。該接着剤は、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。

【0101】

また、該接着剤層が、アルミニウム蒸着膜と隣接するように設けられる場合には、接着剤層を、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からなる構成とすることが好ましい。

接着剤層をこのような構成とすることにより、本発明の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、蒸着膜を備えた積層体を包装材料に成形する際には、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。接着剤層を上記した構成とすることにより、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(耐屈曲負荷性)。

【0102】

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。

【0103】

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(接着剤)の具体例としては、DIC株式会社から販売されている、パスリム(PASLIM)のシリーズが使用できる。

【0104】

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もよい。

【0105】

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。

【 0 1 0 6 】

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 70 ~ 100 質量%であるポリエステルポリオールが好ましい。

【 0 1 0 7 】

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。

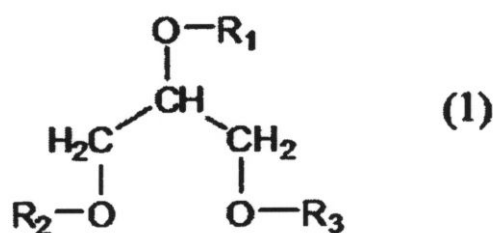
具体的には、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸など脂肪族多価カルボン酸、無水マレイン酸、マレイン酸およびフマル酸などの不飽和結合含有多価カルボン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸および 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族多価カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、1, 2 - ビス(フェノキシ)エタン - p, p' - ジカルボン酸、これらジカルボ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 - シクロペンタンジカルボン酸、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。

【 0 1 0 8 】

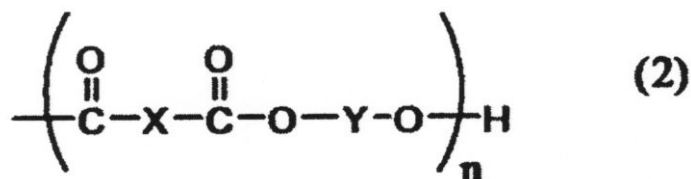
第 2 例に係るポリエステルポリオールとして、一般式(1)で表されるグリセロール骨格を有するポリエステルポリオールを挙げることができる。

【 化 1 】



一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 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 】



【 0 1 0 9 】

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

エニレン基、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。

【0110】

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。

【0111】

また、R₁、R₂、R₃のいずれか一つが一般式(2)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(2)で表される基である化合物と、R₁、R₂、R₃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もよい。

【0112】

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 - 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。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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。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。

【0116】

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。

10

20

30

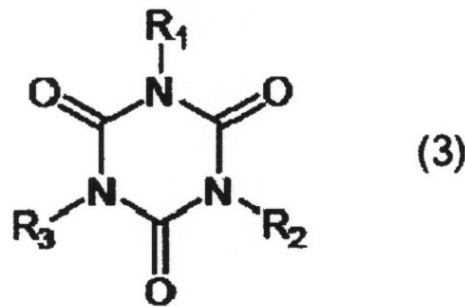
40

50

【 0 1 1 7 】

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。

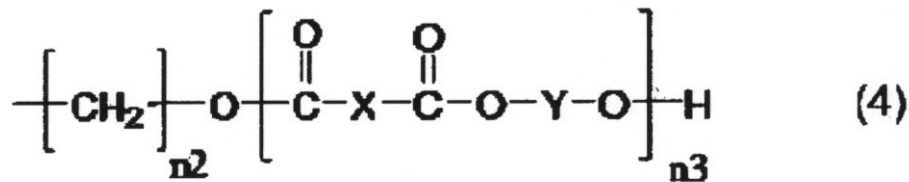
【 化 3 】



10

一般式 (3) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立に、「 $-(CH_2)_{n1}-OH$ (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

【 0 1 1 8 】

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 R_1 、 R_2 、 R_3 の少なくとも 1 つは一般式 (4) で表される基である。

30

【 0 1 1 9 】

一般式 (3) において、 $-(CH_2)_{n1}-$ 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。

【 0 1 2 0 】

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。

40

【 0 1 2 1 】

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* - プロピル基、ヒドロキシ基、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。

X の置換基は、中でもヒドロキシ基、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

50

しい。

【0122】

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。

【0123】

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。

10

【0124】

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もよい。

【0125】

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。

20

【0126】

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シド付加物などが挙げられる。

【0127】

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。

30

【0128】

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。

【0129】

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。

40

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。

【0130】

50

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。

【0131】

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。

10

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。

【0132】

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。

20

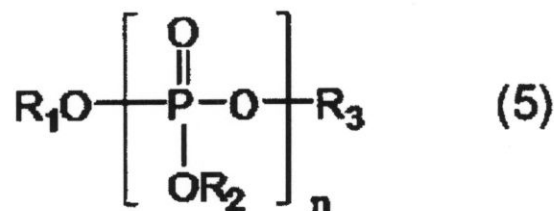
低分子活性水素化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタキシリレンアルコール、1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼン、1,4-ビスヒドロキシエチルベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、エリスリトール、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびメタキシリレンジアミンなどが挙げられ、分子活性水素化合物としては、各種ポリエステル樹脂、ポリエーテルポリオールおよびポリアミドの高分子活性水素化合物などが挙げられる。

【0133】

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。

30

【化5】

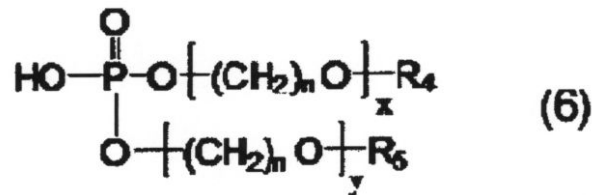


40

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。

50

【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、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。

【0134】

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。

【0135】

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、接着剤層の接着性を向上することができる。

【0136】

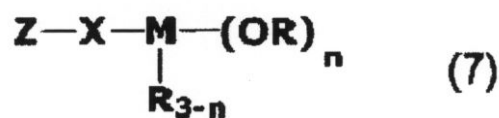
ポリエステルポリオール、イソシアネート化合物およびリン酸変性化合物を含有する樹脂組成物は、板状無機化合物を含んでいてもよく、これにより、接着剤層の接着性を向上することができる。また、本発明の積層体の耐屈曲負荷性を向上させることができる。

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、アンチゴライト、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。

【0137】

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。

【化 7】



【0138】

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。

10

【0139】

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(ジオクチルパイロホスフェート)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(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタインノルチタネート、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。

20

【0140】

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。

【0141】

30

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、接着剤層の接着性を向上することができる。また、本発明の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。

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。

40

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て、デキストリン化合物と総称する場合がある。

【0142】

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。

【0143】

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。

50

【0144】

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。

【0145】

ヒドロキシアシ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。

【0146】

接着剤層の厚さは、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。

接着剤層の厚さを0.5 μm 以上とすることにより、接着剤層の接着性を向上することができる。また、接着剤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からなる構成とした場合には、積層体の耐屈曲負荷性を向上することができる。

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

【0147】

接着剤層は、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。

【0148】

本発明の積層体は、下記する包装材料用途に特に好適に使用することができる。

【0149】

(包装材料)

本発明の包装材料は、上記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4に示すように、袋状の形状としてもよい。

なお、図中、斜線部分はヒートシール部分を表す。

【0150】

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。

【0151】

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、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、超音波シールなどの公知の方法で行うことができる。

【0152】

また、一実施形態において、包装材料は、図5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。

【0153】

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

10

20

30

40

50

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。

【0154】

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る。

【実施例】

【0155】

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。

【0156】

10

実施例 1

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（密度： 0.916 g/cm^3 、MFR： 1.3 g/10分 、バイオマス度：87%、Braskem製、商品名：SLL18）をインフレーション成形法により製膜し、厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを得た。

このポリエチレンフィルムを長手方向（MD）に、5倍の延伸倍率で延伸し、厚さ $20 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。

【0157】

次いで、フィルムの一方向の面から、電子線照射装置（ライン照射型照射装置EZ-CURE、岩崎電気株式会社製）を用いて以下の条件にて電子線を照射し、基材を得た。

電圧： 100 kV

20

照射線量： 280 kGy

装置内酸素濃度： 100 ppm 以下

ライン速度： 25 m/min

【0158】

基材の電子線照射を行った面とは反対の面に、油性グラビアインキ（DICグラフィックス（株）製、商品名：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。

【0159】

ヒートシール層として、厚さ $40 \mu\text{m}$ の未延伸直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（三井化学東セロ（株）商品名：TUX-TCS）を準備し、基材の画像形成面に、上記2液硬化型ウレタン系接着剤（ロックペイント（株）製、商品名：RU-77T/H-7）を介して、積層し、本発明の積層体を得た。

30

なお、2液硬化型ウレタン系接着剤により形成される接着層の厚さは $3.0 \mu\text{m}$ であった。

【0160】

実施例 2

LLDPEフィルムの基材積層面に、PVD法により、厚さ 20 nm のアルミニウム蒸着膜を形成した以外は、実施例1と同様にして、積層体を作製した。

【0161】

実施例 3

中密度ポリエチレン（密度： 0.941 g/cm^3 、融点 129 、MFR： 1.3 g/10分 、Dow Chemical社製、商品名：Elite5538G）をインフレーション成形法により製膜し、厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを得た。

40

このポリエチレンフィルムを長手方向（MD）に、5倍の延伸倍率で延伸し、厚さ $20 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。

【0162】

このようにして得られたポリエチレンフィルムの一方向の面に、PVD法により、厚さ 20 nm のアルミニウム蒸着膜を形成し、中間層を作製した。

【0163】

中間層の蒸着膜形成面に、上記接着剤を塗布し、実施例1において作製した基材の画像形成面を積層した。

50

【 0 1 6 4 】

中間層の蒸着膜非形成面に、上記接着剤を塗布し、厚さ 40 μm の上記 LLDPE フィルムを積層し、本発明の積層体を得た。

【 0 1 6 5 】

実施例 4

ヒートシール層を、直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.925、MFR：1.9 g / 10 分、プライムポリマー製、商品名：SP2520）とバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.916 g / cm^3 、MFR：1.3 g / 10 分、バイオマス度：87%、Braskem 製、商品名：SLL18）をインフレーション成形法により製膜し、直鎖状低密度ポリエチレン層（10 μm ）と、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン層（20 μm ）と、直鎖状低密度ポリエチレン層（10 μm ）とをこの順に備えるポリエチレンフィルムに変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明の積層体を得た。

10

【 0 1 6 6 】

比較例 1

上記バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンをインフレーション成形法により、製膜し、厚さ 20 μm のポリエチレンフィルムを得た。

基材を、該ポリエチレンフィルムに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、積層体を作製した。

【 0 1 6 7 】

比較例 2

20

比較例 1 において作製したポリエチレンフィルムの一側の面に、実施例 1 と同様にして電子線照射を行った以外は、比較例 1 と同様にして、積層体を作製した。

【 0 1 6 8 】

比較例 3

上記バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンをインフレーション成形法により製膜し、厚さ 100 μm のポリエチレンフィルムを得た。

このポリエチレンフィルムを長手方向（MD）に、5 倍の延伸倍率で延伸し、厚さ 20 μm のポリエチレンフィルムを得た。

基材を、該ポリエチレンフィルムに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、積層体を作製した。

30

【 0 1 6 9 】

比較例 4

基材を、厚さ 12 μm の 2 軸延伸ポリエステルフィルム（東洋紡（株）製、商品名：E5100）とした以外は、実施例 1 と同様にして積層体を得た。

【 0 1 7 0 】

< < 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）

：積層体におけるポリエチレンの含有量が 90 質量% 以上であった。

40

×：積層体におけるポリエチレンの含有量が 90 質量% 未満であった。

【 0 1 7 1 】

< < 強度評価 > >

上記実施例および比較例において作製した積層体を、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 0.5 mm 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、50 mm / 分とした。測定結果を表 1 にまとめた

【 0 1 7 2 】

< < 耐熱性評価 > >

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

50

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、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少し発生しており、また、ヒートシールバーへの付着が少し見られたが、実用上問題ない程度であった。

×：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。

10

【0173】

<<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積層体をA4サイズにカットし、米国MOC ON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($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)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 $200\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ を超えたものについては、「-」と記載した。

【0174】

<<水蒸気バリア性評価>>

20

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PERMATRAN3/31を使用し、40、相対湿度90%の環境下での水蒸気透過度($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)を測定した。測定結果を表1にまとめた。

【0175】

<<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積層体を $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 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140、圧力 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、1秒の条件にて $1\text{cm}\times 10\text{cm}$ 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 $300\text{mm}/\text{分}$ 、荷重レンジ50Nの条件にて剥離強度($\text{N}/15\text{mm}$)を測定した。測定結果を表1にまとめた。

30

なお、比較例1において得られた積層体は、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。

【0176】

40

50

【表 1】

表 1	ポリエチレンの割合 (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)	シール性試験 (N/15mm)
実施例 1	94	○	8.0	◎	—	8.46	43
実施例 2	94	○	8.1	◎	0.91	1.25	44
実施例 3	92	○	14.8	◎	0.38	0.41	45
実施例 4	94	○	7.8	◎	—	8.67	40
比較例 1	94	○	2.3	×	—	9.88	—
比較例 2	94	○	3.3	○	—	10.12	40
比較例 3	94	○	6.5	○	—	9.10	42
比較例 4	71	×	7.2	◎	—	15.42	45

【符号の説明】

【0177】

10：積層体、11：基材、12：ヒートシール層、13：中間層、14：接着層

10

20

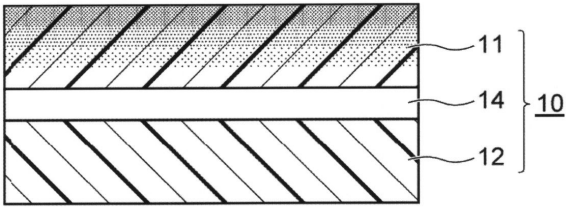
30

40

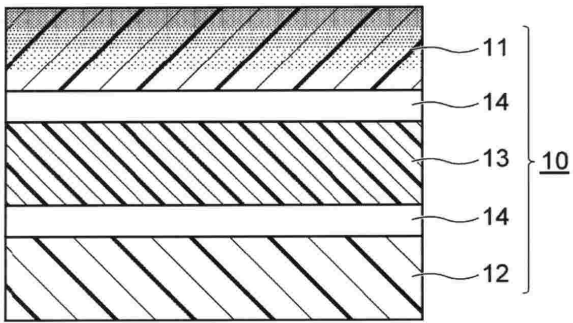
50

【図面】

【図 1】

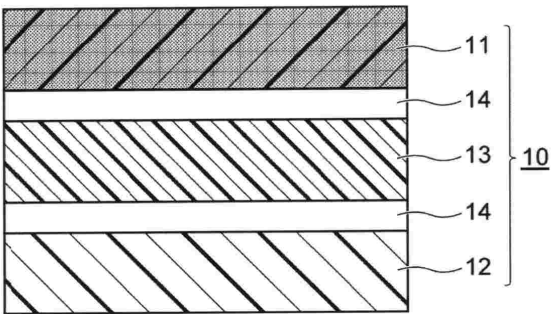


【図 2】

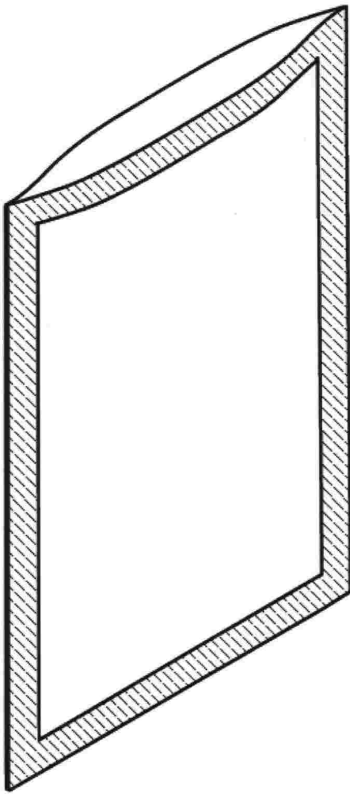


10

【図 3】



【図 4】



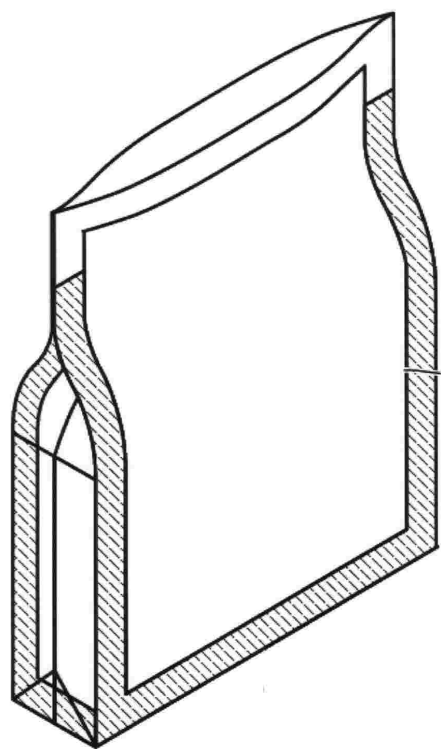
20

30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 2 7 8 7 7 4 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 4 6 6 7 4 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 9 3 8 8 5 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 6 7 7 6 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 2 2 1 4 9 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 7 / 0 7 3 7 5 1 (W O , A 1)
米国特許第 0 6 7 1 6 4 9 9 (U S , B 1)
中国特許出願公開第 1 0 4 0 5 9 5 7 9 (C N , A)
特開 2 0 1 8 - 2 0 2 6 1 8 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 7 1 1 4 9 (J P , A)
特表 2 0 1 8 - 5 2 0 9 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 8 1 0 3 7 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 8 8 6 7 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 3 6 6 5 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 4 8 0 2 0 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 0 8 4 5 5 (J P , A)
特公平 0 3 - 0 0 8 6 5 8 (J P , B 2)
特開平 0 4 - 0 5 0 2 4 5 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 3 2 B
B 6 5 D