明　細　書

発明の名称 ： 積層体

技術分野

[0001]　本発明は、積層体に関する。

背景技術

[0002]　包装材料として、ガスバリア性を有するラミネートフィルムが、知られている。このようなラミネートフィルムは、例えば、以下の方法で製造される。すなわち、まず、ポリエステルフィルムの一方面に、酸化アルミニウムからなる金属蒸着層を積層する。次いで、ポリウレタンディスパージョンを含むコーティング組成物を、金属蒸着層に塗布し、バリアコート層を形成する。次いで、タケラックＡ－９７７（商品名、三井化学製）と、タケネートＡ－３（商品名、三井化学製）との混合物を、バリアコート層に塗布し、接着剤層を形成する。その後、ポリプロピレンフィルムを、接着剤層にラミネートする。これにより、ラミネートフィルムが得られる（例えば、特許文献１（実施例１～９、評価）参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１９－０８５５１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　上記のラミネートフィルムは、優れた耐湿熱性（耐レトルト性）を有する。しかし、ラミネートフィルムには、さらに優れた耐湿熱性が、要求される。

[0005]　本発明は、耐湿熱性に優れる積層体である。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明［１］は、基材と、無機蒸着層と、接着剤層と、樹脂フィルム層とを順に備える積層体であり、前記基材と前記無機蒸着層との間、および／ま

たは、前記無機蒸着層と前記接着剤層との間に、バリアコート層が介在されており、前記接着剤層の熱膨張率が、１００．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下である、積層体を、含んでいる。

[0007] 本発明［２］は、前記バリアコート層は、ポリウレタン樹脂を含む、上記［１］に記載の積層体を、含んでいる。

[0008] 本発明［３］は、前記ポリウレタン樹脂は、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤との反応生成物を含み、前記イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、炭素数２～６の短鎖ジオール、および、親水性基を含有する活性水素基含有化合物を含む活性水素基含有成分との反応生成物を含む、上記［２］に記載の積層体を、含んでいる。

[0009] 本発明［４］は、前記接着剤層は、主剤および硬化剤を備える２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化塗膜であり、前記硬化剤が、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体および／または脂肪族ポリイソシアネート誘導体を含む、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の積層体を、含んでいる。

[0010] 本発明［５］は、前記接着剤層は、エステル基を含有し、前記エステル基の含有割合が、前記接着剤層に対して、７．００ｍｍｏｌ／ｇ以上である、上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の積層体を、含んでいる。

[0011] 本発明［６］は、前記鎖伸長剤が、エチレンジアミンを含む、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の積層体を、含んでいる。

[0012] 本発明［７］は、前記バリアコート層の熱膨張率が２００×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下である、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の積層体を、含んでいる。

[0013] 本発明［８］は、前記ポリウレタンディスパージョンは、架橋剤を含み、前記架橋剤は、エポキシシラン、水分散イソシアネートおよびカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも１種を含む、上記［１］～［７］のいずれか一項に記載の積層体を、含んでいる。

発明の効果

[0014] 本発明の積層体では、基材と無機蒸着層との間、および／または、無機蒸着層と接着剤層との間に、バリアコート層が介在されている。そして、接着剤層の熱膨張率が、所定値以下である。そのため、本発明の積層体は、優れた耐湿熱性を有する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明の積層体の第１実施形態を示す概略構成図である。

[図2]図２は、本発明の積層体の第２実施形態を示す概略構成図である。

[図3]図３は、本発明の積層体の第３実施形態を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0016] １．第１実施形態

図１において、積層体１は、基材２と、無機蒸着層３と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とを、順に備えている。また、バリアコート層４が、無機蒸着層３と接着剤層５との間に、介在されている。

[0017] すなわち、図１では、積層体１の厚み方向に沿って、基材２と、無機蒸着層３と、バリアコート層４と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とが、順次積層されている。

[0018] より具体的には、積層体１は、例えば、基材２、無機蒸着層３およびバリアコート層４を備える第１フィルム１１と、樹脂フィルム層６を備える第２フィルム１２とを、接着剤層５を介して接着させることによって、形成される。以下において、第１フィルム１１、第２フィルム１２および接着剤層５について、詳述する。

[0019] （１）第１フィルム１１

第１フィルム１１は、基材２と、無機蒸着層３と、バリアコート層４とを、第１フィルム１１の厚み方向に沿って、順に備えている。すなわち、第１フィルム１１は、基材２と、基材２の一方面に積層および配置される無機蒸着層３と、無機蒸着層３の一方面に積層および配置されるバリアコート層４とを備えている。

[0020] 基材２しては、例えば、プラスチック基材、繊維基材、金属基材およびセ

ラミック基材が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。基材２として、好ましくは、プラスチック基材が挙げられる。

[0021] プラスチック基材は、例えば、プラスチックからなるフィルムである。プラスチックとしては、例えば、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が挙げられ、好ましくは、熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびセルロース樹脂が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。熱可塑性樹脂として、好ましくは、ポリオレフィン樹脂およびポリエステル樹脂が挙げられる。プラスチックからなる基材２としては、例えば、無延伸基材、一軸延伸基材および二軸延伸基材が挙げられ、好ましくは、二軸延伸基材が挙げられる。

[0022] なお、基材２は、単層であってもよく、複数層であってもよい。また、基材２は、表面処理されていてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ放電処理およびアンカーコート処理が挙げられる。基材２の形状は、例えば、シート状、ボトル状およびカップ状が挙げられる。

[0023] 基材２の厚みは、例えば、３μｍ以上、好ましくは、５μｍ以上である。また、基材２の厚みは、例えば、５００μｍ以下、好ましくは、２００μｍ以下である。

[0024] 基材２として、好ましくは、ポリオレフィン樹脂が挙げられる。より具体的には、モノマテリアル化（単一素材化）の観点から、好ましくは、基材２の原料樹脂と、樹脂フィルム層６（後述）の原料樹脂とは同一である。そこで、モノマテリアル化（単一素材化）の観点から、基材２として、好ましくは、ポリオレフィン樹脂が挙げられ、より好ましくは、二軸延伸ポリプロピレンフィルムが挙げられる。

[0025] 無機蒸着層３は、基材２の一方面において、基材２と接触するように配置される。より具体的には、無機蒸着層３は、基材２の一方面に、無機材料を蒸着させることによって形成される。

[0026] 無機材料としては、例えば、金属および金属酸化物が挙げられる。金属と

しては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズが挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化セリウム、酸化カルシウムおよび酸化スズが挙げられる。また、無機材料としては、さらに、ダイアモンド状炭素膜が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。無機材料として、ガスバリア性の観点から、好ましくは、金属酸化物が挙げられ、より好ましくは、酸化アルミニウム（アルミナ）および酸化ケイ素（シリカ）が挙げられ、さらに好ましくは、酸化アルミニウム（アルミナ）の単独使用、および、酸化ケイ素（シリカ）の単独使用が挙げられる。

[0027] 無機蒸着層３の形成方法としては、例えば、真空プロセスが挙げられる。真空プロセスとしては、特に限定されないが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、および、化学気相蒸着法（ＣＶＤ法）が挙げられる。真空プロセスとして、好ましくは、真空蒸着法が挙げられる。真空蒸着法における加熱方式としては、例えば、電子ビーム加熱方式、抵抗加熱方式および誘導加熱方式が挙げられる。

[0028] 無機蒸着層３の厚みは、無機材料の種類に応じて適宜設定される。無機蒸着層３の厚みは、例えば、１ｎｍ以上、好ましくは、５ｎｍ以上である。また、無機蒸着層３の厚みは、例えば、５００ｎｍ以下、好ましくは、２００ｎｍ以下である。

[0029] バリアコート層４は、酸素透過度を低下させる性質を有する層である。バリアコート層４は、バリア性樹脂を含む樹脂層である。図１において、バリアコート層４は、無機蒸着層３の一方面において、無機蒸着層３と接触するように配置される。つまり、図１において、バリアコート層４は、無機蒸着層３のオーバーコート層である。

[0030] バリア性樹脂を含むバリアコート層４は、基材２および無機蒸着層３に積層される、および／または、基材２および無機蒸着層３の間に介在すること

によって、基材２および無機蒸着層３のガスバリア性を、向上させる。

[0031] より具体的には、基材２（例えば、１２μｍＰＥＴ）および無機蒸着層３（例えば、２０ｎｍ酸化アルミニウム）を備える２層シートの酸素透過量（ｃｃ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ）に対して、基材２（例えば、１２μｍＰＥＴ）および無機蒸着層３（例えば、２０ｎｍ酸化アルミニウム）とバリアコート層４（例えば、０．５μｍ）とを備える３層シートの酸素透過量（ｃｃ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ）は、８０％以下、好ましくは、５０％以下である。なお、酸素透過量は、後述の実施例に準拠して測定される。

[0032] バリア性樹脂は、酸素透過度を低下させる性質を有する樹脂である。バリア性樹脂として、より具体的には、例えば、高結晶性樹脂が挙げられる。高結晶性樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂（ポリアクリルウレタン樹脂を含む。）、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン－ビニルアルコール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、および、ポリアクリル樹脂が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0033] バリア性樹脂として、ガスバリア性の観点から、好ましくは、ポリウレタン樹脂およびポリビニルアルコール樹脂が挙げられ、より好ましくは、ポリウレタン樹脂が挙げられる。換言すると、バリアコート層４は、好ましくは、ポリウレタン樹脂および／またはポリビニルアルコール樹脂を含有し、より好ましくは、ポリウレタン樹脂を含有する。

[0034] また、バリア性樹脂として、ポットライフの観点から、好ましくは、ポリウレタン樹脂（ポリアクリルウレタン樹脂を含む。）の単独使用、および、ポリウレタン樹脂とポリビニルアルコール樹脂との併用が挙げられ、より好ましくは、ポリウレタン樹脂（ポリアクリルウレタン樹脂を含む。）の単独使用が挙げられ、さらに好ましくは、ポリウレタン樹脂（ポリアクリルウレタン樹脂を除く。）の単独使用が挙げられる。

[0035] ポリウレタン樹脂としては、特に制限されないが、例えば、水系ポリウレタン樹脂、および、溶剤系ポリウレタン樹脂が挙げられる。これらは、単独

使用または２種類以上併用できる。ポリウレタン樹脂として、ポットライフの観点から、好ましくは、水系ポリウレタン樹脂が挙げられる。水系ポリウレタン樹脂は、例えば、後述の方法によって、製造される。すなわち、バリアコート層４は、好ましくは、ポリウレタンディスパージョンを、無機蒸着層３の一方面に塗布および乾燥させることにより、乾燥塗膜として形成される。

[0036] ポリウレタンディスパージョンは、ポリウレタン樹脂（好ましくは、水系ポリウレタン樹脂）を含む水分散体である。

[0037] より具体的には、ポリウレタン樹脂は、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤との反応により得られる。イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分と、活性水素基含有成分との反応により得られる。つまり、イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分と、活性水素基含有成分との一次反応生成物である。ポリウレタン樹脂は、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤との二次反応生成物である。

[0038] ポリウレタンディスパージョンは、例えば、以下の方法によって得ることができる。この方法では、まず、イソシアネート基末端プレポリマーを合成する。イソシアネート基末端プレポリマーは、分子末端に、２つ以上の遊離のイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーである。イソシアネート基末端プレポリマーは、上記の通り、ポリイソシアネート成分と活性水素基含有成分との反応によって、得られる。

[0039] ポリイソシアネート成分は、必須成分として、キシリレンジイソシアネートを含んでいる。キシリレンジイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート単量体（ＸＤＩ単量体）およびキシリレンジイソシアネート誘導体（ＸＤＩ誘導体）が挙げられる。

[0040] キシリレンジイソシアネート単量体としては、例えば、１，２－キシリレンジイソシアネート、１，３－キシリレンジイソシアネートおよび１，４－キシリレンジイソシアネートが挙げられる。これらキシリレンジイソシアネ

ート単量体は、単独使用または２種類以上併用することができる。キシリレンジイソシアネート単量体として、好ましくは、１，３－キシリレンジイソシアネートおよび１，４－キシリレンジイソシアネートが挙げられ、より好ましくは、１，３－キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0041] キシリレンジイソシアネート誘導体としては、上記したキシリレンジイソシアネート単量体を公知の方法で変性した変性体が挙げられる。変性体としては、例えば、多量体、アロファネート変性体、ポリオール変性体、ビウレット変性体、ウレア変性体、オキサジアジントリオン変性体およびカルボジイミド変性体が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0042] これらキシリレンジイソシアネートは、単独使用または２種類以上併用することができる。キシリレンジイソシアネートとして、好ましくは、キシリレンジイソシアネート単量体が挙げられ、より好ましくは、１，３－キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0043] ポリイソシアネート成分は、任意成分として、その他のポリイソシアネートを含むことができる。その他のポリイソシアネートは、キシリレンジイソシアネートを除くポリイソシアネートである。

[0044] その他のポリイソシアネートとしては、工業的に汎用されるポリイソシアネートが挙げられる。より具体的には、例えば、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート（キシリレンジイソシアネートを除く。）、および、脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。また、その他のポリイソシアネートには、上記と同種の誘導体が含まれる。

その他のポリイソシアネートは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0045] その他のポリイソシアネートとして、好ましくは、脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、鎖状脂肪族ポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートが挙げられ、好ましくは、脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。

[0046] 脂環族ポリイソシアネートとしては、脂環族ポリイソシアネート単量体および脂環族ポリイソシアネート誘導体が挙げられ、好ましくは、脂環族ポリイソシアネート単量体が挙げられる。脂環族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H_6ＸＤＩ）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H_{12}ＭＤＩ）、イソホロジイソシアネート（ＩＰＤＩ）およびノルボルナンジイソシアネート（ＮＢＤＩ）が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。脂環族ポリイソシアネート単量体として、好ましくは、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H_6ＸＤＩ）、および、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H_{12}ＭＤＩ）が挙げられ、より好ましくは、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H_{12}ＭＤＩ）が挙げられる。

[0047] ポリイソシアネート成分が、その他のポリイソシアネートを含有する場合、その他のポリイソシアネートの含有割合は、本発明の優れた効果を損なわない範囲で、適宜設定される。

[0048] 例えば、キシリレンジイソシアネートと、その他のポリイソシアネート（好ましくは、脂環族ポリイソシアネート）とが併用される場合、それらの総モルに対して、キシリレンジイソシアネートが、例えば、５０モル％以上、好ましくは、６０モル％以上、より好ましくは、７０モル％以上、さらに好ましくは、８０モル％以上である。また、それらの総モルに対して、キシリレンジイソシアネートが、例えば、９９．９モル％以下、好ましくは、９９モル％以下、より好ましくは、９５モル％以下、さらに好ましくは、９０モル％以下である。

[0049] また、キシリレンジイソシアネートと、その他のポリイソシアネート（好ましくは、脂環族ポリイソシアネート）とが併用される場合、それらの総モルに対して、その他のポリイソシアネート（好ましくは、脂環族ポリイソシアネート）が、例えば、０．１モル％以上、好ましくは、１モル％以上、より好ましくは、５モル％以上、さらに好ましくは、１０モル％以上である。

また、それらの総モルに対して、その他のポリイソシアネート（好ましくは、脂環族ポリイソシアネート）が、例えば、５０モル％以下、好ましくは、４０モル％以下、より好ましくは、３０モル％以下、さらに好ましくは、２０モル％以下である。

[0050] 活性水素基含有成分としては、活性水素基としての水酸基を複数有するポリオール成分、および、活性水素基としてのアミノ基を複数有するポリアミン成分が挙げられる。活性水素基含有成分は、必須成分として、炭素数２～６の短鎖ジオールと、親水性基を含有する活性水素基含有化合物とを含んでいる。

[0051] 炭素数２～６の短鎖ジオールは、水酸基を２つ有し、炭素数２～６の有機化合物である。なお、短鎖ジオールの分子量は、５０以上６５０未満である。短鎖ジオールが分子量分布を有する場合、分子量は、ＧＰＣ測定によるポリスチレン換算の数平均分子量を示す。

[0052] 短鎖ジオールとしては、例えば、炭素数２～６のアルカンジオール、炭素数２～６のエーテルジオールおよび炭素数２～６のアルケンジオールが挙げられる。

[0053] 炭素数２～６のアルカンジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，３－シクロヘキサンジオールおよび１，４－シクロヘキサンジオールが挙げられる。炭素数２～６のエーテルジオールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびジプロピレングリコールが挙げられる。炭素数２～６のアルケンジオールとしては、例えば、１，４－ジヒドロキシ－２－ブテンが挙げられる。これら短鎖ジオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。短鎖ジオールとして、ガスバリア性の観点から、好ましくは、炭素数２～６のアルカンジオールが挙げられ、より好ましくは、エチレング

リコールが挙げられる。

[0054] 炭素数２～６の短鎖ジオールの含有割合は、活性水素基含有成分の総量１００質量部に対して、例えば、１０質量部以上、好ましくは、３０質量部以上、より好ましくは、５０質量部以上であり、例えば、９０質量部以下、好ましくは、８０質量部以下、より好ましくは、７０質量部以下である。

[0055] 親水性基を含有する活性水素基含有化合物は、親水性基と、活性水素基とを含有する化合物である。なお、活性水素基としては、例えば、水酸基およびアミノ基が挙げられる。

[0056] また、親水性基としては、例えば、ノニオン性基およびイオン性基が挙げられる。親水性基を含有する活性水素基含有化合物として、より具体的には、例えば、ノニオン性基を含有する活性水素基含有化合物、イオン性基を含有する活性水素基含有化合物が挙げられる。

[0057] ノニオン性基を含有する活性水素基含有化合物は、１つ以上のノニオン性基と、２つ以上の活性水素基とを併有する化合物である。ノニオン性基としては、例えば、ポリオキシエチレン基が挙げられる。ノニオン性基を含有する活性水素基含有化合物としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコール、および、ポリオキシエチレン側鎖を含有するポリオールが挙げられる。

[0058] イオン性基を含有する活性水素基含有化合物としては、例えば、アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物、および、カチオン性基を含有する活性水素基含有化合物が挙げられる。アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物は、１つ以上のアニオン性基と、２つ以上の活性水素基とを併有する化合物である。アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基（カルボン酸基）、および、スルホ基（スルホン酸基）が挙げられる。カチオン性基を含有する活性水素基含有化合物は、１つ以上のカチオン性基と、２つ以上の活性水素基とを併有する化合物である。カチオン性基としては、例えば、４級アンモニウム基が挙げられる。

[0059] これら親水性基を含有する活性水素基含有化合物は、単独使用または２種

類以上併用できる。親水性基を含有する活性水素基含有化合物として、好ましくは、アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物が挙げられる。

[0060] アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物において、アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基（カルボン酸基）、および、スルホ基（スルホン酸基）が挙げられる。

[0061] ガスバリア性および耐水性の観点から、アニオン性基として、好ましくは、カルボキシ基が挙げられる。アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物において、活性水素基としては、例えば、水酸基およびアミノ基が挙げられ、好ましくは、水酸基が挙げられる。

すなわち、アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物として、好ましくは、カルボキシ基と２つの水酸基とを併有する有機化合物が挙げられる。

[0062] カルボキシ基と２つの水酸基とを併有する有機化合物としては、例えば、カルボキシ基含有ポリオールが挙げられる。カルボキシ基含有ポリオールとしては、例えば、ポリヒドロキシアルカン酸が挙げられる。ポリヒドロキシアルカン酸としては、例えば、２，２－ジメチロール酢酸、２，２－ジメチロール乳酸、２，２－ジメチロールプロピオン酸（別名：ジメチロールプロピオン酸）、２，２－ジメチロールブタン酸、２，２－ジメチロール酪酸および２，２－ジメチロール吉草酸が挙げられる。これらカルボキシ基と２つの水酸基とを併有する有機化合物は、単独使用または２種類以上併用することができる。カルボキシ基と２つの水酸基とを併有する有機化合物として、好ましくは、カルボキシ基含有ポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリヒドロキシアルカン酸が挙げられ、さらに好ましくは、２，２－ジメチロールプロピオン酸が挙げられる。

[0063] 親水性基を含有する活性水素基含有化合物の含有割合は、活性水素基含有成分の総量１００質量部に対して、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上であり、例えば、５０質量部以下、好ましくは、４０質量部以下である。

[0064] また、活性水素基含有成分は、さらに、任意成分として、その他の低分子

量ポリオールを含有できる。その他の低分子量ポリオールは、炭素数２～６の短鎖ジオールと、親水性基を含有する活性水素基含有化合物とを除く低分子量ポリオールである。低分子量ポリオールは、分子中に水酸基を２つ以上有する、比較的低分子量の有機化合物である。なお、低分子量ポリオールの分子量は、５０以上６５０未満、好ましくは、５００以下、より好ましくは、４００以下である。その他の低分子量ポリオールとしては、例えば、炭素数７以上のジオール、および、３価以上の低分子量ポリオールが挙げられる。

[0065] 炭素数７以上のジオールとしては、例えば、アルカン（炭素数７～２０）－１，２－ジオール、２，６－ジメチル－１－オクテン－３，８－ジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールＡおよびビスフェノールＡが挙げられる。これら炭素数７以上のジオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0066] ３価以上の低分子量ポリオールとしては、例えば、３価アルコールおよび４価アルコールが挙げられる。３価アルコールとしては、例えば、グリセリン、２－メチル－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジヒドロキシ－３－ヒドロキシメチルペンタン、１，２，６－ヘキサントリオール、トリメチロールプロパンおよび２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－３－ブタノールが挙げられる。４価アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトールおよびジグリセリンが挙げられる。これら３価以上の低分子量ポリオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0067] さらに、その他の低分子量ポリオールとしては、数平均分子量が６５０未満のポリエーテルポリオール、数平均分子量が６５０未満のポリエステルポリオール、および、数平均分子量が６５０未満のポリカーボネートポリオールが挙げられる。

[0068] その他の低分子量ポリオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。その他の低分子量ポリオールとして、耐水性および水分散安定性

の観点から、好ましくは、３価以上の低分子量ポリオールが挙げられ、より好ましくは、３価アルコールが挙げられ、とりわけ好ましくは、トリメチロールプロパンが挙げられる。

[0069] 活性水素基含有成分が、３価以上のアルコールを含有する場合、活性水素基含有成分の総量に対して、３価以上のアルコールの割合が、例えば、０．１モル％以上、好ましくは、１モル％以上、より好ましくは、３モル％以上であり、例えば、３０モル％以下、好ましくは、１５モル％以下、より好ましくは、１０モル％以下である。なお、活性水素基含有成分における３価以上のアルコールのモル割合は、水酸基当量（分子量／水酸基数）および配合量に基づいて、公知の方法で算出される。

[0070] また、活性水素基含有成分が、その他の低分子量ポリオールを含有する場合、その他の低分子量ポリオールの含有割合は、活性水素基含有成分の総量１００質量部に対して、例えば、０．２質量部以上、好ましくは、１質量部以上、より好ましくは、２質量部以上であり、例えば、２０質量部以下、好ましくは、１０質量部以下、より好ましくは、８質量部以下である。

[0071] また、炭素数２～６の短鎖ジオールとその他の低分子量ポリオールとの併用割合は、それらの総量１００質量部に対して、その他の低分子量ポリオールが、例えば、２質量部以上、好ましくは、５質量部以上であり、例えば、２０質量部以下、好ましくは、１５質量部以下、より好ましくは、１０質量部以下である。

[0072] また、炭素数２～６の短鎖ジオールとその他の低分子量ポリオールとの総量１００質量部に対して、親水性基を含有する活性水素基含有化合物が、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上、より好ましくは、４０質量部以上であり、例えば、９０質量部以下、好ましくは、８０質量部以下、より好ましくは、７０質量部以下である。

[0073] その他の低分子量ポリオールの含有割合が上記範囲であれば、優れた分散性を確保することができる。

[0074] また、活性水素基含有成分は、さらに、任意成分として、高分子量ポリオ

ールを含有できる。高分子量ポリオールは、分子中に水酸基を２つ以上有し、比較的高分子量の有機化合物（重合物）である。なお、高分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、６５０以上、好ましくは、１０００以上であり、例えば、２００００以下である。高分子量ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオールおよびビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。これら高分子量ポリオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0075] ガスバリア性の向上を図る観点から、活性水素基含有成分は、好ましくは、高分子量ポリオールを含有しない。すなわち、活性水素基含有成分は、好ましくは、炭素数２～６の短鎖ジオール、３価以上の低分子量ポリオール、および、親水性基を含有する活性水素基含有化合物からなるか、炭素数２～６の短鎖ジオール、および、親水性基を含有する活性水素基含有化合物からなる。活性水素基含有成分は、より好ましくは、炭素数２～６の短鎖ジオール、３価以上の低分子量ポリオール、および、アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物からなるか、炭素数２～６の短鎖ジオール、および、アニオン性基を含有する活性水素基含有化合物からなる。

[0076] イソシアネート基末端プレポリマーは、上記各成分を所定の当量比で反応させることによって、得られる。イソシアネート基末端プレポリマーの合成において、当量比とは、活性水素基（水酸基）に対するイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／活性水素基）である。当量比（イソシアネート基／活性水素基）は、例えば、１を超過し、好ましくは、１．１以上である。また、当量比（イソシアネート基／活性水素基）は、例えば、２０以下、好ましくは、１０以下である。

[0077] また、イソシアネート基末端プレポリマーの合成では、公知の重合方法が採用される。重合方法としては、例えば、バルク重合および溶液重合が挙げられる。重合方法として、反応性を調整する観点から、好ましくは、溶液重

合が採用される。バルク重合では、例えば、窒素雰囲気下、上記成分を配合して反応させる。反応温度は、例えば、７５～８５℃である。反応時間は、例えば、１～２０時間である。溶液重合では、例えば、窒素雰囲気下、上記成分を、有機溶媒中で配合して反応させる。反応温度は、例えば、２０～８０℃である。反応時間は、例えば、１～２０時間である。有機溶媒としては、イソシアネート基に対して不活性な溶剤が挙げられる。

[0078] また、上記重合では、必要に応じて、触媒を添加できる。触媒としては、例えば、アミン系触媒および有機金属触媒が挙げられる。これら、触媒は、単独使用または２種類以上併用できる。なお、触媒の添加量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0079] また、この方法では、上記重合を、例えば、反応生成物中のイソシアネート基濃度が後述の範囲に到達したときに、終了させる。また、この方法では、公知の除去方法で、未反応のポリイソシアネート成分を除去することができる。除去方法としては、例えば、蒸留および抽出が挙げられる。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーが得られる。

[0080] イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基濃度は、例えば、４質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、６質量％以上である。また、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基濃度は、例えば、２５質量％以下、好ましくは、２０質量％以下、より好ましくは、１７質量％以下、さらに好ましくは、１５質量％以下である。

[0081] また、イソシアネート基の平均官能基数は、例えば、１．５以上、好ましくは、１．９以上、より好ましくは、２．０以上である。また、イソシアネート基の平均官能基数は、例えば、３．０以下、好ましくは、２．５以下である。

[0082] また、イソシアネート基末端プレポリマーにアニオン性基が含まれている場合には、例えば、イソシアネート基末端プレポリマーに中和剤を添加して中和し、アニオン性基の塩を形成させる。中和剤としては、慣用の塩基が挙げられる。塩基として、具体的には、有機塩基および無機塩基が挙げられる

。

[0083] 有機塩基としては、例えば、３級アミンおよび２級アミンが挙げられる。３級アミンとしては、例えば、トリアルキルアミンおよびアルカノールアミンが挙げられる。トリアルキルアミンとしては、例えば、炭素数１～４のトリアルキルアミンが挙げられる。そのようなトリアルキルアミンとしては、例えば、トリメチルアミンおよびトリエチルアミンが挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミンが挙げられる。２級アミンとしては、例えば、複素環式アミンが挙げられる。複素環式アミンとしては、例えば、モルホリンが挙げられる。これら有機塩基は、単独使用または２種類以上併用できる。

[0084] 無機塩基としては、例えば、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化リウムが挙げられる。アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムが挙げられる。アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムが挙げられる。これら無機塩基は、単独使用または２種類以上併用できる。

[0085] これらの中和剤は、単独使用または２種類以上併用できる。中和剤として、好ましくは、有機塩基が挙げられ、より好ましくは、３級アミンが挙げられ、さらに好ましくは、トリアルキルアミンが挙げられ、とりわけ好ましくは、トリエチルアミンが挙げられる。

[0086] 中和剤の添加量は、アニオン性基１当量に対して、例えば、０．４当量以上、好ましくは、０．６当量以上である。また、中和剤の添加量は、アニオン性基１当量に対して、例えば、１．２当量以下、好ましくは、１．０当量以下である。

[0087] 次いで、この方法では、イソシアネート基末端プレポリマー（一次反応生成物）と、鎖伸長剤とを反応させて、ポリウレタン樹脂（二次反応生成物）

を得る。

[0088] 例えば、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤とを水中で反応させることにより、ポリウレタンディスパージョンが得られる。

[0089] 鎖伸長剤は、複数の活性水素基を有しており、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖伸長反応させる有機化合物である。鎖伸長剤としては、例えば、ポリアミンおよびアミノアルコールが挙げられる。

[0090] ポリアミンとしては、例えば、芳香族ポリアミン、芳香脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、および、ポリオキシエチレン基含有ポリアミンが挙げられる。芳香族ポリアミンとしては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジアミンおよびトリレンジアミンが挙げられる。芳香脂肪族ポリアミンとしては、例えば、１，３－キシリレンジアミンおよび１，４－キシリレンジアミンが挙げられる。脂環族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルアミン（別名：イソホロンジアミン）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，４－シクロヘキサンジアミン、１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ジアミノシクロヘキサン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンおよび１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンが挙げられる。脂肪族ポリアミンとしては、例えば、プロピレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、１，２－ジアミノエタン、１，２－ジアミノプロパンおよび１，３－ジアミノペンタンが挙げられる。ポリオキシエチレン基含有ポリアミンとしては、例えば、ポリオキシアルキレンエーテルジアミンが挙げら

れる。ポリオキシアルキレンエーテルジアミンとしては、例えば、ポリオキシエチレンエーテルジアミンが挙げられる。より具体的には、例えば、ＰＥＧ＃１０００ジアミン（日本油脂製）、ジェファーミンＥＤ－２００３（ハンツマン社製）、ジェファーミンＥＤＲ－１４８（ハンツマン社製）、および、ジェファーミンＸＴＪ－５１２（ハンツマン社製）が挙げられる。

[0091] アミノアルコールとしては、例えば、２－（（２－アミノエチル）アミノ）エタノール（別名：Ｎ－（２－アミノエチル）エタノールアミン）および２－（（２－アミノエチル）アミノ）－１－メチルプロパノール（別名：Ｎ－（２－アミノエチル）イソプロパノールアミン）が挙げられる。

[0092] また、鎖伸長剤としては、第１級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物も挙げられる。第１級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物としては、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシランおよびＮ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0093] また、鎖伸長剤としては、第１級アミノ基および第２級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物も挙げられる。第１級アミノ基および第２級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物としては、例えば、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン（別名：Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン）、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリエトキシシラン（別名：Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン）、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（別名：Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）およびＮ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン（別名：Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン）が挙げられる。

[0094] 鎖伸長剤は、単独使用または２種類以上併用できる。鎖伸長剤として、ガスバリア性の観点から、好ましくは、ポリアミンおよびアミノアルコールが挙げられ、より好ましくは、エチレンジアミン、および、２－（（２－アミ

ノエチル）アミノ）エタノールが挙げられる。

[0095] また、鎖伸長剤は、ポリウレタンディスパージョンの貯蔵安定性の向上を図る観点から、さらに好ましくは、エチレンジアミンが挙げられる。すなわち、鎖伸長剤は、好ましくは、エチレンジアミンを含み、より好ましくは、エチレンジアミンからなる。

[0096] 鎖伸長反応では、例えば、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤とを水中で反応させる。より具体的には、例えば、まず、イソシアネート基末端プレポリマーを水分散させる。次いで、イソシアネート基末端プレポリマーの水分散液に、鎖伸長剤を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖伸長剤によって鎖伸長させる。イソシアネート基末端プレポリマーを水分散させる方法は、特に制限されない。例えば、水を撹拌しながら、水にイソシアネート基末端プレポリマーを添加する。この場合、イソシアネート基末端プレポリマー１００質量部に対して、水が、１００～１０００質量部である。

[0097] その後、イソシアネート基末端プレポリマーが水分散された水を撹拌しながら、その水中に、鎖伸長剤を滴下する。この場合、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基に対する鎖伸長剤の活性水素基の当量比（活性水素基／イソシアネート基）が、例えば、０．６～１．２である。鎖伸長反応は、例えば、常温にて完結する。反応完結までの時間は、例えば、０．１～１０時間である。

[0098] また、この方法では、固形分濃度を調整するために、反応完結後、有機溶媒および／または水を除去できる。また、この方法では、固形分濃度を調整するために、反応完結後、水を添加できる。さらに、この方法では、固形分濃度を調整するために、溶剤を添加できる。溶剤としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエンおよびキシレンが挙げられる。これら溶剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0099] これにより、水分散されたポリウレタン樹脂が得られる。すなわち、ポリウレタン樹脂を含むポリウレタンディスパージョン（ＰＵＤ）が得られる。

[0100] ポリウレタンディスパージョンのｐＨは、例えば、５以上、好ましくは、６以上である。また、ポリウレタンディスパージョンのｐＨは、例えば、１１以下、好ましくは、１０以下である。

[0101] ポリウレタンディスパージョンの平均粒子径は、例えば、１０ｎｍ以上、好ましくは、２０ｎｍ以上、より好ましくは、５０ｎｍ以上である。また、ポリウレタンディスパージョンの平均粒子径は、例えば、５００ｎｍ以下、好ましくは、３００ｎｍ以下、より好ましくは、２００ｎｍ以下である。

[0102] ポリウレタンディスパージョンの固形分濃度は、例えば、１０質量％以上、好ましくは、１５質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上である。また、ポリウレタンディスパージョンの固形分濃度は、例えば、６０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下、より好ましくは、４０質量％以下である。なお、固形分濃度は、公知の方法で、適宜調整される。

[0103] また、ポリウレタンディスパージョンは、添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば、フィラー、シランカップリング剤、アルコキシシラン化合物、増粘剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、分散安定剤、着色剤、顔料、染料、コロイダルシリカ、無機粒子、無機酸化物粒子、層状無機化合物、レベリング剤、結晶核剤および架橋剤が挙げられる。これら添加剤は、単独使用または２種類以上併用できる。

[0104] 以下において、ポリウレタン樹脂を含み、添加剤を含まないポリウレタンディスパージョンを、一次ポリウレタンディスパージョン（一次ＰＵＤ）と称する場合がある。また、ポリウレタン樹脂と添加剤とを含むポリウレタンディスパージョンを、二次ポリウレタンディスパージョン（二次ＰＵＤ）と称する場合がある。

[0105] 二次ポリウレタンディスパージョンは、添加剤を含有し、好ましくは、架橋剤を含有する。架橋剤としては、例えば、エポキシ架橋剤、メラミン架橋

剤、カルボジイミド架橋剤、アジリジン架橋剤、オキサゾリン架橋剤、イソシアネート架橋剤および反応性架橋剤が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0106] ポリウレタン樹脂が、親水性基としてカルボキシ基を含有する場合、架橋剤として、好ましくは、エポキシ架橋剤、カルボジイミド架橋剤およびイソシアネート架橋剤が挙げられる。

[0107] エポキシ架橋剤は、エポキシ基を有する化合物である。エポキシ架橋剤としては、公知のエポキシ架橋剤が挙げられ、好ましくは、エポキシシランが挙げられる。二次ポリウレタンディスパージョンが、エポキシ架橋剤を含んでいれば、耐湿熱性に優れるバリアコート層４が得られる。

[0108] エポキシシランとしては、例えば、エポキシ基を含有するシランカップリング剤が挙げられる。エポキシシランとして、より具体的には、例えば、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、および、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。エポキシシランとして、好ましくは、トリアルコキシシランが挙げられ、より好ましくは、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0109] エポキシシランは、市販品としても入手可能である。市販品として、より具体的には、例えば、ＫＢＭ－４０３（グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、ＫＢＥ－４０３（３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン）、ＫＢＭ－４０２（３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン）、ＫＢＥ－４０２（３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン）、および、ＫＢＭ－３０３（２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン）（以上、信越化学社製）が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0110] エポキシ架橋剤（好ましくは、エポキシシラン）が使用される場合、エポ

キシ架橋剤の添加量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ポリウレタン樹脂が、親水性基としてカルボキシ基を含有する場合、ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基１．０モルに対し、エポキシ架橋剤中のエポキシ基が、例えば、０．１モル以上、好ましくは、０．３モル以上、より好ましくは、０．５モル以上、さらに好ましくは、０．８モル以上である。また、ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基１．０モルに対し、エポキシ架橋剤中のエポキシ基が、例えば、５．０モル以下、好ましくは、３．０モル以下、より好ましくは、２．１モル以下、さらに好ましくは、１．５モル以下、とりわけ好ましくは、１．２モル以下である。

[0111] また、二次ポリウレタンディスパージョンの固形分総量１００質量部に対して、エポキシ架橋剤が、例えば、１．０質量部以上、好ましくは、３．０質量部以上、より好ましくは、５．０質量部以上である。また、固形分総量１００質量部に対して、エポキシ架橋剤が、例えば、５０．０質量部以下、好ましくは、４０．０質量部以下、より好ましくは、３０．０質量部以下、さらに好ましくは、２０．０質量部以下である。

[0112] カルボジイミド架橋剤は、カルボジイミド基を有する化合物（カルボジイミド化合物）である。二次ポリウレタンディスパージョンが、カルボジイミド架橋剤を含んでいれば、耐湿熱性に優れるバリアコート層４が得られる。

[0113] カルボジイミド架橋剤（カルボジイミド化合物）が使用される場合、カルボジイミド架橋剤の添加量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ポリウレタン樹脂が、親水性基としてカルボキシ基を含有する場合、ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基１．０モルに対し、カルボジイミド架橋剤中のカルボジイミド基が、例えば、０．０５モル以上、好ましくは、０．１モル以上、より好ましくは、０．３モル以上、さらに好ましくは、０．５モル以上、さらに好ましくは、０．７モル以上、とりわけ好ましくは、０．９モル以上である。また、ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基１．０モルに対し、カルボジイミド架橋剤中のカルボジイミド基が、例えば、３．０モル以下、好ましくは、２．０モル以下、より好ましくは、１．５モル以下、

さらに好ましくは、１．２モル以下、とりわけ好ましくは、１．０モル以下である。

[0114] また、二次ポリウレタンディスパージョンの固形分総量１００質量部に対して、カルボジイミド架橋剤が、例えば、１．０質量部以上、好ましくは、５．０質量部以上、より好ましくは、９．０質量部以上、さらに好ましくは、１３．０質量部以上、とりわけ好ましくは、１６．０質量部以上である。また、固形分総量１００質量部に対して、カルボジイミド架橋剤が、例えば、７０．０質量部以下、好ましくは、６５．０質量部以下、より好ましくは、４７．０質量部以下、さらに好ましくは、４５．０質量部、さらに好ましくは、３８．０質量部以下、とりわけ好ましくは、３２．０質量部以下である。

[0115] カルボジイミド架橋剤は、市販品としても入手可能である。カルボジイミド架橋剤の市販品としては、例えば、カルボジライトＶ－０２、カルボジライトＶ－０２－Ｌ２、カルボジライトＳＶ－０２、カルボジライトＶ－０４、カルボジライトＶ－１０、カルボジライトＳＷ－１２Ｇ、カルボジライトＥ－０２、カルボジライトＥ－０３Ａ、カルボジライトＥ－０５（以上、日清紡ケミカル社製）、ルプラネートＭＭ－１０３、ＸＴＢ－３００３（以上、ＢＡＳＦ社製）、スタバクゾールＰ（住友バイエルウレタン社製）、ＰＩＣＡＳＳＩＡＮ　ＸＬ－７０１、ＸＬ－７０２、ＸＬ－７２１、ＸＬ－７２５、ＸＬ－７３２、ＸＬ－７５２、ＸＬ－７５５、および、ＸＬ－７８２（以上、ＳＴＡＨＬ　ＰＯＬＹＭＥＲＳ社製）が挙げられる。

[0116] イソシアネート架橋剤としては、公知のイソシアネート架橋剤が挙げられ、好ましくは、水分散性ポリイソシアネートが挙げられる。二次ポリウレタンディスパージョンが、イソシアネート架橋剤を含んでいれば、耐湿熱性に優れるバリアコート層４が得られる。

[0117] 水分散性ポリイソシアネートは、水に分散可能なポリイソシアネートである。水分散性ポリイソシアネートとしては、例えば、炭素数２～３のアルキレンオキシド基を繰り返し単位として有するポリイソシアネートが挙げられ

る。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0118] 水分散性ポリイソシアネートは、例えば、ポリエチレンオキシド基を含有するポリイソシアネートを、公知の分散剤（イオン性分散剤、ノニオン性分散剤など）によって、水に分散させることにより得ることができる。水分散性ポリイソシアネートは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0119] イソシアネート架橋剤が使用される場合、イソシアネート架橋剤の添加量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ポリウレタン樹脂が、親水性基としてカルボキシ基を含有する場合、ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基１．０モルに対し、イソシアネート架橋剤中のイソシアネート基が、例えば、０．１モル以上、好ましくは、０．５モル以上、より好ましくは、０．８モル以上、さらに好ましくは、１．０モル以上である。

また、ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基１．０モルに対し、イソシアネート架橋剤中のイソシアネート基が、例えば、５．０モル以下、好ましくは、４．０モル以下、より好ましくは、３．０モル以下、さらに好ましくは、２．１モル以下、とりわけ好ましくは、１．８モル以下である。

[0120] また、二次ポリウレタンディスパージョンの固形分総量１００質量部に対して、イソシアネート架橋剤が、例えば、１．０質量部以上、好ましくは、３．０質量部以上、より好ましくは、５．０質量部以上である。また、固形分総量１００質量部に対して、イソシアネート架橋剤が、例えば、５０．０質量部以下、好ましくは、４０．０質量部以下、より好ましくは、３０．０質量部以下、さらに好ましくは、２０．０質量部以下である。

[0121] イソシアネート架橋剤は、市販品としても入手可能である。イソシアネート架橋剤の市販品としては、例えば、タケネートＷＤ－７２０、タケネートＷＤ－７２５、タケネートＷＤ－２２０、タケネートＸＷＤ－ＨＳ７、タケネートＸＷＤ－ＨＳ３０（以上、三井化学社製）、アクアネート１００、アクアネート１１０、アクアネート２００、アクアネート２１０など（日本ポリウレタン工業社製）、デュラネートＷＢ４０－１００、デュラネートＷＴ

２０－１００（以上、旭化成ケミカルズ社製）、Ｂａｙｈｙｄｕｒ３１００、ＢａｙｈｙｄｕｒＸＰ２４８７／１（以上、バイエルマテリアルサイエンス社製）、ＢａｓｏｎａｔＨＷ１００、および、ＢａｓｏｎａｔＨＡ１００（以上、ＢＡＳＦ社製）が挙げられる。

[0122] 耐湿熱性の向上を図る観点から、硬化剤として、好ましくは、エポキシシラン、水分散性ポリイソシアネートおよびカルボジイミド化合物が挙げられる。換言すると、二次ポリウレタンディスパージョンは、好ましくは、エポキシシラン、水分散性ポリイソシアネートおよびカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも１種を含む。二次ポリウレタンディスパージョンが、これら硬化剤を含んでいれば、耐湿熱性に優れるバリアコート層４が得られる。

[0123] 耐湿熱性の向上を図る観点から、硬化剤として、より好ましくは、カルボジイミド化合物が挙げられる。換言すると、二次ポリウレタンディスパージョンは、より好ましくは、カルボジイミド化合物を含む。

[0124] 二次ポリウレタンディスパージョンの固形分濃度は、例えば、１０質量％以上、好ましくは、１５質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上である。また、二次ポリウレタンディスパージョンの固形分濃度は、例えば、６０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下、より好ましくは、４０質量％以下である。なお、固形分濃度は、公知の方法で、適宜調整される。

[0125] また、ポリウレタン樹脂が、溶剤系ポリウレタン樹脂を含む場合、好ましくは、ポリウレタンディスパージョンに代えて、ポリウレタン樹脂溶液が使用される。ポリウレタン樹脂溶液は、ポリウレタン樹脂を、溶剤に溶解させることにより、調製される。溶剤としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエンおよびキシレンが挙げられる。これら溶剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。また、ポリウレタン樹脂溶液は、上記の添加剤を、適宜の割合で含有できる。

[0126] ポリウレタン樹脂溶液の固形分濃度は、例えば、１０質量％以上、好ましくは、１５質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上である。また、ポリウレタン樹脂溶液の固形分濃度は、例えば、６０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下、より好ましくは、４０質量％以下である。なお、固形分濃度は、公知の方法で、適宜調整される。

[0127] ポリウレタンディスパージョンおよびポリウレタン樹脂溶液は、単独使用または２種類以上併用できる。好ましくは、ポリウレタンディスパージョンが使用される。

[0128] 以下において、ポリウレタンディスパージョンを使用して、バリアコート層４を形成する方法について説明するが、ポリウレタン樹脂溶液を使用する場合も、同様の方法で、バリアコート層４を形成できる。

[0129] バリアコート層４の形成では、上記のポリウレタンディスパージョンを、無機蒸着層３に塗布し、乾燥させる。塗布方法は、特に制限されない。塗布方法としては、例えば、ディップコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールコート法、バーコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法およびインラインコート法が挙げられる。

[0130] 乾燥条件は、特に制限されない。例えば、乾燥温度が、例えば、４０℃以上、好ましくは、５０℃以上である。また、乾燥温度は、例えば、２００℃以下、好ましくは、１８０℃以下である。また、乾燥時間が、例えば、０．１分以上、好ましくは、０．２分以上である。また、乾燥時間は、例えば、１０分以下、好ましくは、５分以下である。

[0131] これにより、無機蒸着層３の上に、バリアコート層４が形成される。また、必要に応じて、バリアコート層４を硬化することができる。硬化条件は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0132] バリアコート層４の乾燥質量は、例えば、０．１ｇ／ｍ^{2}以上、好ましくは、０．２ｇ／ｍ^{2}以上、より好ましくは、０．３ｇ／ｍ^{2}以上である。また、バリアコート層４の乾燥質量は、例えば、１０ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは、７ｇ／ｍ^{2}以下、より好ましくは、５ｇ／ｍ^{2}以下、さらに好ましくは、１．５

ｇ／ｍ^{2}以下、とりわけ好ましくは、０．８ｇ／ｍ^{2}以下である。

[0133] バリアコート層４の耐湿熱性は、熱膨張率により評価される。バリアコート層４の熱膨張率（温度範囲４０～１２０℃）は、例えば、２００．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、好ましくは、１５０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、より好ましくは、１００．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、さらに好ましくは、５０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、とりわけ好ましくは、１０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下である。また、バリアコート層４の熱膨張率（温度範囲４０～１２０℃）は、通常、１．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以上である。なお、バリアコート層４の熱膨張率は、バリアコート層４の単独のフィルムを用いて、後述する実施例に準拠して、測定される。

[0134] 以上により、基材２、無機蒸着層３およびバリアコート層４を順に備える第１フィルム１１が得られる。

[0135] 第１フィルム１１の合計厚みは、例えば、５μｍ以上、好ましくは、１０μｍ以上である。また、第１フィルム１１の合計厚みは、例えば、１ｍｍ以下、好ましくは、０．５ｍｍ以下である。

[0136] （２）第２フィルム１２

第２フィルム１２は、樹脂フィルム層６を含み、好ましくは、樹脂フィルム層６からなる。樹脂フィルム層６としては、例えば、基材フィルムおよびシーラントフィルムが挙げられる。基材フィルムとしては、例えば、基材２として上記したプラスチック基材が挙げられる。シーラントフィルムとしては、例えば、ヒートシール性を有する樹脂フィルムが挙げられる。ヒートシール性を有する樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルムおよび未延伸ポリプロピレンフィルムが挙げられる。

[0137] なお、樹脂フィルム層６は、単層であってもよく、複数層であってもよい。また、樹脂フィルム層６は、表面処理されていてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ放電処理およびアンカーコート処理が挙げられる。樹脂フィルム層６の形状は、例えば、シート状、ボトル状およびカップ状が挙げられる。

[0138] 第２フィルム１２（樹脂フィルム層６）の厚みは、例えば、３μｍ以上、

好ましくは、５μｍ以上である。また、第２フィルム１２（樹脂フィルム層６）の厚みは、例えば、５００μｍ以下、好ましくは、２００μｍ以下である。

[0139] （３）接着剤層５

接着剤層５は、主剤および硬化剤を備える２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化塗膜である。より具体的には、２液硬化型ポリウレタン接着剤を後述の方法で塗布および硬化させることによって、接着剤層５が形成される。

[0140] 主剤は、例えば、活性水素基含有成分を含んでいる。活性水素基含有成分としては、例えば、低分子量ポリオールおよび高分子量ポリオールが挙げられ、好ましくは、高分子量ポリオールが挙げられる。

[0141] 高分子量ポリオールとしては、例えば、上記した高分子量ポリオール（ポリウレタンディスパージョンの原料として上記した高分子量ポリオール）が挙げられる。より具体的には、高分子量ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオールおよびビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0142] 高分子量ポリオールとして、接着剤層５におけるエステル基の含有割合を後述の範囲に調整し、耐湿熱性の向上を図る観点から、好ましくは、ポリエステルポリオールが挙げられる。高分子量ポリオールは、より好ましくは、ポリエステルポリオールからなる。

[0143] ポリエステルポリオールとしては、例えば、縮合型ポリエステルポリオール、および、開環型ポリエステルポリオールが挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしては、例えば、直鎖状アルコールとアジピン酸との縮合反応により得られるアジペート型ポリエステルポリオール、および、直鎖状アルコールとテレフタル酸との縮合反応により得られるテレフタレート型ポリエステルポリオールが挙げられる。開環型ポリエステルポリオールとして

は、例えば、ラクトン型ポリエステルポリオールが挙げられる。

[0144] また、ポリエステルポリオールとしては、酸変性ポリエステルポリオールが挙げられる。酸変性ポリエステルポリオールは、例えば、縮合型ポリエステルポリオールおよび／または開環型ポリエステルポリオールを公知の方法で酸変性することにより得られる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0145] ポリエステルポリオールとして、好ましくは、縮合型ポリエステルポリオール、および、酸変性ポリエステルポリオールが挙げられ、より好ましくは、縮合型ポリエステルポリオールを酸変性した酸変性ポリエステルポリオールが挙げられる。

[0146] 高分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、６５０以上、好ましくは、１０００以上、より好ましくは、２０００以上である。高分子量ポリオールの数平均分子量は、例えば、２００００以下、好ましくは、１００００以下、より好ましくは、８０００以下である。

[0147] また、主剤は、必要に応じて、公知の有機溶剤を含有できる。主剤が有機溶剤を含有する場合、主剤の固形分濃度は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0148] 硬化剤は、ポリイソシアネート化合物を含んでいる。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートおよび脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

[0149] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート単量体および芳香族ポリイソシアネート誘導体が挙げられる。芳香族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、芳香族ジイソシアネートが挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、および、ジフェニルメタンジイソシネート（ＭＤＩ）が挙げられる。芳香族ポリイソシアネート誘導体としては、芳香族ポリイソシアネート単量体を公知の方法で変性した変性体が挙げられる。変性体として、より具体的には、例えば、多量体、ア

ロファネート変性体、ポリオール変性体、ビウレット変性体、ウレア変性体、オキサジアジントリオン変性体およびカルボジイミド変性体が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0150] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、芳香脂肪族ポリイソシアネート単量体および芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体が挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）およびテトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）が挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体としては、芳香脂肪族ポリイソシアネート単量体の上記変性体が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0151] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、鎖状脂肪族ポリイソシアネートおよび脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。

[0152] 鎖状脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、鎖状脂肪族ポリイソシアネート単量体および鎖状脂肪族ポリイソシアネート誘導体が挙げられる。鎖状脂肪族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、鎖状脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。鎖状脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート（ＰＤＩ）、および、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）が挙げられる。鎖状脂肪族ポリイソシアネート誘導体としては、鎖状脂肪族ポリイソシアネート単量体の上記変性体が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0153] 脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、脂環族ポリイソシアネート単量体および脂環族ポリイソシアネート誘導体が挙げられる。脂環族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、脂環族ジイソシアネートが挙げられる。脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H_6ＸＤＩ）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H_{12}ＭＤＩ）、イソホロジイソシアネート（ＩＰＤＩ）およびノル

ボルナンジイソシアネート（ＮＢＤＩ）が挙げられる。脂環族ポリイソシアネート誘導体としては、脂環族ポリイソシアネート単量体の上記変性体が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0154] これらポリイソシアネート化合物は、単独使用または２種類以上併用できる。ポリイソシアネート化合物として、好ましくは、芳香族ポリイソシアネート誘導体、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体、および、脂肪族ポリイソシアネート誘導体が挙げられ、さらに好ましくは、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体、および、脂肪族ポリイソシアネート誘導体が挙げられる。

[0155] 換言すると、硬化剤は、さらに好ましくは、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体および／または脂肪族ポリイソシアネート誘導体を含む。誘導体として、好ましくは、多量体、アロファネート変性体およびポリオール変性体が挙げられ、より好ましくは、ポリオール変性体が挙げられる。ポリオール変性体としては、例えば、低分子量ポリオール付加体が挙げられ、好ましくは、トリメチロールプロパン付加体が挙げられる。

[0156] 接着剤層５の耐熱性の観点から、さらに好ましくは、硬化剤は、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体および脂肪族ポリイソシアネート誘導体の両方を含む。さらに好ましくは、硬化剤は、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体および脂環族ポリイソシアネート誘導体の両方を含む。とりわけ好ましくは、硬化剤は、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体および脂環族ポリイソシアネート誘導体からなる。このような場合、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体と、脂肪族ポリイソシアネート誘導体（脂環族ポリイソシアネート誘導体を含む。）との割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0157] また、硬化剤は、必要に応じて、公知の有機溶剤を含有できる。硬化剤が有機溶剤を含有する場合、硬化剤の固形分濃度は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0158] ２液硬化剤ポリウレタン接着剤は、添加剤を適宜の割合で含むことができる。添加剤としては、例えば、フィラー、シランカップリング剤、アルコキシシラン化合物、増粘剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、

帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、分散安定剤、着色剤、顔料、染料、コロイダルシリカ、無機粒子、無機酸化物粒子、層状無機化合物、レベリング剤および結晶核剤が挙げられる。これら添加剤は、単独使用または２種類以上併用できる。添加剤として、好ましくは、シランカップリング剤が挙げられる。

[0159] シランカップリング剤としては、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤、エポキシ基含有シランカップリング剤、および、イソシアネート基含有シランカップリング剤が挙げられる。アミノ基含有シランカップリング剤としては、例えば、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－プロピルメチルジメトキシシラン、ｎ－（ジメトキシメチルシリルプロピル）エチレンジアミン、ｎ－（トリエトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、および、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基含有シランカップリング剤としては、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トリエトキシシラン、β－（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、および、ジ（γ－グリシドキシプロピル）ジメトキシシランが挙げられる。イソシアネート基含有シランカップリング剤としては、例えば、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、および、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用される。シランカップリング剤として、好ましくは、アミノ基含有シランカップリング剤およびエポキシ基含有シランカップリング剤が挙げられ、より好ましくは、エポキシ基含有シランカップリング剤が挙げられる。

[0160] シランカップリング剤は、主剤に添加されていてもよく、硬化剤に添加されていてもよい。また、シランカップリング剤は、主剤および硬化剤の両方に添加されていてもよい。

さらに、シランカップリング剤は、主剤および硬化剤の配合時（後述）に

添加されていてもよい。なお、シランカップリング剤の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0161] また、シランカップリング剤は、主剤および／または硬化剤と、共有結合していてもよい。シランカップリング剤と、主剤および／または硬化剤とを共有結合させる場合、例えば、国際公開２０２０／２０３４７３号公報に記載の方法が採用される。このような場合、例えば、主剤に、シランカップリング剤とともに、微量のポリイソシアネート化合物が添加されていてもよい。すなわち、主剤がポリウレタン変性されていてもよい。また、硬化剤に、シランカップリング剤とともに、微量の低分子量ポリオールおよび／または高分子量ポリオールが添加されていてもよい。すなわち、硬化剤がポリウレタン変性されていてもよい。

[0162] ２液硬化型ポリウレタン接着剤では、上記した主剤と上記した硬化剤とが、それぞれ調製され、使用時に配合される。主剤と硬化剤との配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、主剤の活性水素基に対する硬化剤のイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／活性水素基）が、例えば、０．５以上、好ましくは、０．６以上である。また、主剤の活性水素基に対する硬化剤のイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／活性水素基）が、例えば、５以下、好ましくは、３以下である。

[0163] また、２液硬化型ポリウレタン接着剤は、必要に応じて、公知の有機溶剤を含有することができる。有機溶剤は、硬化剤および／または主剤に配合されていてもよく、また、硬化剤および主剤の混合時に、別途、配合されていてもよい。

[0164] ２液硬化型ポリウレタン接着剤において、有機溶剤の含有割合は、硬化剤および主剤の混合時の固形分濃度（樹脂濃度）が、適宜の割合になるように、適宜設定される。硬化剤および主剤の混合時における固形分濃度は、塗布作業性の観点から、例えば、５質量％以上、好ましくは、１０質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上である。また、硬化剤および主剤の混合時における固形分濃度は、例えば、５０質量％以下、好ましくは、４０質量％

以下、より好ましくは、３０質量％以下である。

[0165] そして、接着剤層５は、上記の２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化塗膜として形成される。接着剤層５の乾燥質量は、例えば、０．５ｇ／ｍ^{2}以上、好ましくは、１ｇ／ｍ^{2}以上、より好ましくは、１．５ｇ／ｍ^{2}以上である。また、接着剤層５の乾燥質量は、例えば、５ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは、４．５ｇ／ｍ^{2}以下である。

[0166] 接着剤層５の耐湿熱性は、熱膨張率により評価される。接着剤層５の熱膨張率（温度範囲４０～１３５℃）は、１００．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、好ましくは、９５．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$未満、より好ましくは、９０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、さらに好ましくは、８０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、さらに好ましくは、７０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下、とりわけ好ましくは、６０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下である。また、接着剤層５の熱膨張率（温度範囲４０～１３５℃）は、例えば、１．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以上、好ましくは、５．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以上、より好ましくは、１０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以上、さらに好ましくは、３０．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以上である。なお、接着剤層５の熱膨張率は、接着剤層５の単独のフィルムを用いて、後述する実施例に準拠して、測定される。

[0167] また、接着剤層５の耐湿熱性は、伸び率によっても評価できる。すなわち、伸び率が低いほど、熱膨張を抑制できる。接着剤層５の伸び率は、例えば、５００％以下、好ましくは、４５０％以下、より好ましくは、４００％以下、さらに好ましくは、３８０％以下である。また、接着剤層５の伸び率は、例えば、１００％以上である。なお、接着剤層５の伸び率は、接着剤層５の単独のフィルムを用いて、後述する実施例に準拠して、測定される。

[0168] 接着剤層５のガラス転移温度は、耐湿熱性の観点から、例えば、２０℃以上、好ましくは、２３℃以上、より好ましくは、２５℃以上、さらに好ましくは、３０℃以上である。

また、接着剤層５のガラス転移温度は、例えば、１００℃以下、好ましくは、８０℃以下、より好ましくは、６０℃以下、さらに好ましくは、４０℃以下である。なお、接着剤層５のガラス転移温度は、後述する実施例に準拠

して、測定される。

[0169] また、接着剤層５は、好ましくは、エステル基を含有する。より具体的には、２液硬化型ポリウレタン接着剤の主剤は、好ましくは、ポリエステルポリオールを含有する。そのため、接着剤層５（２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化塗膜）は、好ましくは、ポリエステルポリオールに由来するエステル基を含有する。

[0170] このような場合、接着剤層５におけるエステル基の含有割合は、接着剤層５（固形分）に対して、例えば、７．００ｍｍｏｌ／ｇ以上、好ましくは、７．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは、７．４０ｍｍｏｌ／ｇ以上、さらに好ましくは、７．６０ｍｍｏｌ／ｇ以上、とりわけ好ましくは、７．７０ｍｍｏｌ／ｇ以上である。また、エステル基の含有割合は、接着剤層５に対して、例えば、１５．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、好ましくは、１０．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは、９．００ｍｍｏｌ／ｇ以下、さらに好ましくは、８．５０ｍｍｏｌ／ｇ以下、とりわけ好ましくは、８．００ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

なお、接着剤層５におけるエステル基の含有割合は、主剤および硬化剤の固形分総量に対するエステル基（－ＣＯＯ－）の含有率であり、主剤および硬化剤の組成および配合処方に基づいて算出される。

[0171] （４）積層体１

積層体１は、上記の第１フィルム１１と、第２フィルム１２とを、２液硬化型ポリウレタン接着剤により接着することによって得られる。より具体的には、この方法では、まず、２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化剤および主剤を混合する。次いで、主剤および硬化剤の混合物を、第１フィルム１１（バリアコート層４）、および、第２フィルム１２（樹脂フィルム層６）のいずれか一方の表面に塗工する。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層を得る。

[0172] その後、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層に、上記の第１フィルム１１および第２フィルム１２の他方（上記した一方に対する他方）を、公知

の方法で貼り合わせる。この方法では、例えば、公知のラミネート装置が使用される。ラミネート装置としては、順転写型塗布装置および逆転写型塗布装置（リバースコータ）が挙げられる。

[0173] その後、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層を、必要により加熱し、また、必要により硬化する。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層を硬化させ、接着剤層５を形成する。換言すると、バリアコート層４と樹脂フィルム層６との間に、接着剤層５を介在させる。なお、加熱条件および硬化条件は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0174] 以上により、基材２と、無機蒸着層３と、バリアコート層４と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とを順に備える積層体１が得られる。

[0175] 積層体１の合計厚みは、例えば、５μｍ以上、好ましくは、１０μｍ以上である。また、積層体１の合計厚みは、例えば、１ｍｍ以下、好ましくは、０．５ｍｍ以下である。

[0176] 上記の積層体１では、無機蒸着層３と接着剤層５との間に、バリアコート層４が介在されている。そして、接着剤層５の熱膨張率が、所定値以下である。そのため、上記の積層体１は、優れた耐湿熱性を有する。

[0177] とりわけ、上記の積層体１では、上記のバリアコート層４と、上記の接着剤層５とが、接触するように積層される。このような場合、温度変化によって生じる、基材２から無機蒸着層３への応力を、その上に積層されるバリアコート層４および接着剤層５によって緩和することができるため、密着性およびバリア性を維持できる。そのため、上記の積層体１では、バリアコート層４および接着剤層５の相乗効果によって、優れた耐湿熱性が得られる。

[0178] 上記の積層体１は、各種産業分野において、包装材として、好適に使用される。包装材としては、例えば、食品包装フィルム、医薬品包装フィルム、食品包装容器、光学フィルムおよび工業用フィルムが挙げられる。とりわけ、積層体１は、耐熱性に優れるため、高温殺菌処理に供される食品包装フィルム、および、加熱調理に供される食品包装フィルムとして、好適に使用さ

れる。

[0179] ２．第２実施形態

図２において、積層体１は、基材２と、無機蒸着層３と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とを、順に備えている。また、バリアコート層４が、基材２と無機蒸着層３との間に、介在されている。

[0180] すなわち、図２では、積層体１の厚み方向に沿って、基材２と、バリアコート層４と、無機蒸着層３と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とが、順次積層されている。

[0181] より具体的には、積層体１は、基材２、バリアコート層４および無機蒸着層３を備える第１フィルム２１と、樹脂フィルム層６を備える第２フィルム２２とを、接着剤層５を介して接着させることによって、形成される。以下において、第１フィルム２１、第２フィルム２２および接着剤層５について、詳述する。

[0182] （１）第１フィルム２１

第１フィルム２１は、上記した基材２と、上記したバリアコート層４と、上記した無機蒸着層３とを、第１フィルム２１の厚み方向に沿って、順に備えている。すなわち、第１フィルム２１は、基材２と、基材２の一方面に積層および配置されるバリアコート層４と、バリアコート層４の一方面に積層および配置される無機蒸着層３とを備えている。

[0183] より具体的には、この実施形態では、バリアコート層４が、基材２の一方面において、基材２と接触するように配置される。また、この実施形態では、無機蒸着層３が、バリアコート層４の一方面において、バリアコート層４と接触するように配置される。つまり、図２において、バリアコート層４は、無機蒸着層３のアンダーコート層である。

[0184] 基材２としては、例えば、上記した基材２が挙げられ、好ましくは、上記したプラスチック基材が挙げられる。

[0185] バリアコート層４としては、例えば、上記したバリアコート層４が挙げられ、より具体的には、上記したポリウレタンディスパージョンの乾燥塗膜が

挙げられる。すなわち、バリアコート層４は、上記したポリウレタンディスパージョンを、基材２の一方面に塗布し、上記の条件で乾燥させることにより、乾燥塗膜として形成される。

[0186] 無機蒸着層３としては、上記した無機蒸着層３が挙げられる。より具体的には、無機蒸着層３は、バリアコート層４の一方面に、上記の無機材料を蒸着させることによって、形成される。これにより、基材２と無機蒸着層３との間にバリアコート層４が介在される。

[0187] 第１フィルム２１の合計厚みは、例えば、５μｍ以上、好ましくは、１０μｍ以上である。また、第１フィルム２１の合計厚みは、例えば、１ｍｍ以下、好ましくは、０．５ｍｍ以下である。

[0188] （２）第２フィルム２２

第２フィルム２２は、上記した樹脂フィルム層６を含み、好ましくは、上記した樹脂フィルム層６からなる。樹脂フィルム層６として、より具体的には、上記した基材およびシーラントフィルムが挙げられる。

[0189] 第２フィルム２２（樹脂フィルム層６）の厚みは、例えば、３μｍ以上、好ましくは、５μｍ以上である。また、第２フィルム２２（樹脂フィルム層６）の厚みは、例えば、５００μｍ以下、好ましくは、２００μｍ以下である。

[0190] （３）接着剤層５

接着剤層５は、上記した２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化塗膜である。より具体的には、上記した２液硬化型ポリウレタン接着剤を上記の方法で塗布および硬化させることによって、接着剤層５が、形成される。

[0191] 接着剤層５の乾燥質量は、例えば、０．５ｇ／ｍ^{2}以上、好ましくは、１ｇ／ｍ^{2}以上、より好ましくは、１．５ｇ／ｍ^{2}以上である。また、接着剤層５の乾燥質量は、例えば、５ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは、４．５ｇ／ｍ^{2}以下である。

（４）積層体１

積層体１は、上記の第１フィルム１１と、第２フィルム１２とを、２液硬

化型ポリウレタン接着剤により接着することによって得られる。この方法では、まず、２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化剤および主剤を混合し、次いで、主剤および硬化剤の混合物を、第１フィルム１１（無機蒸着層３）、および、第２フィルム１２（樹脂フィルム層６）のいずれか一方の表面に塗工する。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層を得る。

[0192] その後、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層に、上記の第１フィルム１１および第２フィルム１２の他方（上記した一方に対する他方）を、公知の方法で貼り合わせる。

[0193] その後、塗布層を、必要により加熱し、２液硬化型ポリウレタン接着剤を硬化させる。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗布層の硬化物として、接着剤層５を形成する。換言すると、無機蒸着層３と樹脂フィルム層６との間に、接着剤層５を介在させる。なお、加熱条件および硬化条件は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0194] 以上により、基材２と、バリアコート層４と、無機蒸着層３と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とを順に備える積層体１が得られる。

[0195] 積層体１の合計厚みは、例えば、５μｍ以上、好ましくは、１０μｍ以上である。また、積層体１の合計厚みは、例えば、１ｍｍ以下、好ましくは、０．５ｍｍ以下である。

[0196] 上記の積層体１では、基材２と無機蒸着層３との間に、バリアコート層４が介在されている。そして、接着剤層５の熱膨張率が、所定値未満である。そのため、上記の積層体１は、優れた耐湿熱性を有する。

[0197] とりわけ、上記の積層体１では、上記のバリアコート層４と、上記の接着剤層５とが、無機蒸着層３を介して積層される。このような場合、温度変化によって生じる、基材２から無機蒸着層３への応力を、これらの間に積層されるバリアコート層４と、無機蒸着層３に積層される接着剤層５とによって、双方向から緩和することができるため、密着性およびバリア性を維持できる。そのため、上記の積層体１では、バリアコート層４および接着剤層５の相乗効果によって、優れた耐湿熱性が得られる。

[0198] 上記の積層体１は、第１実施形態の積層体１と同様に、各種産業分野において、包装材として、好適に使用される。包装材としては、例えば、食品包装フィルム、医薬品包装フィルム、食品包装容器、光学フィルムおよび工業用フィルムが挙げられる。とりわけ、積層体１は、耐熱性に優れるため、高温殺菌処理に供される食品包装フィルム、および、加熱調理に供される食品包装フィルムとして、好適に使用される。

[0199] ３．第３実施形態

積層体１は、複数のバリアコート層４を備えることができる。例えば、図３において、積層体１は、基材２と、無機蒸着層３と、接着剤層５と、樹脂フィルム層６とを、順に備え、さらに、複数（２つ）のバリアコート層４を備えている。より具体的には、第１のバリアコート層４は、基材２と無機蒸着層３との間に介在されている。また、第２のバリアコート層４は、無機蒸着層３と接着剤層４との間に介在されている。このような積層体１によって、とりわけ優れた耐湿熱性が得られる。

[0200] より具体的には、上記の積層体１では、上記のバリアコート層４と、上記の接着剤層５とが、接触するように積層される。このような場合、温度変化によって生じる、基材２から無機蒸着層３への応力を、その上に積層されるバリアコート層４および接着剤層５によって緩和することができるため、密着性およびバリア性を維持できる。そのため、上記の積層体１では、バリアコート層４および接着剤層５の相乗効果によって、優れた耐湿熱性が得られる。

[0201] さらに、上記の積層体１では、上記のバリアコート層４と、上記の接着剤層５とが、無機蒸着層３を介して積層される。このような場合、温度変化によって生じる、基材２から無機蒸着層３への応力を、これらの間に積層されるバリアコート層４と、無機蒸着層３に積層される接着剤層５とによって、双方向から緩和することができるため、密着性およびバリア性を維持できる。そのため、上記の積層体１では、バリアコート層４および接着剤層５の相乗効果によって、優れた耐湿熱性が得られる。

[0202] 上記の積層体１は、第１実施形態の積層体１と同様に、各種産業分野において、包装材として、好適に使用される。包装材としては、例えば、食品包装フィルム、医薬品包装フィルム、食品包装容器、光学フィルムおよび工業用フィルムが挙げられる。とりわけ、積層体１は、耐熱性に優れるため、高温殺菌処理に供される食品包装フィルム、および、加熱調理に供される食品包装フィルムとして、好適に使用される。

実施例

[0203] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「％」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0204] １．蒸着フィルム（基材および無機蒸着層）

（１）アルミナ蒸着ＰＥＴ

市販のアルミナ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム（アルミナ蒸着ＰＥＴ、ＴＬ－ＰＥＴ－Ｈ、三井化学東セロ社製）を準備した。

[0205] （２）アルミナ蒸着ＯＰＰ

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（パイレンフィルム－ＯＴ　Ｐ２１７１、厚み２０μｍ、東洋紡社製）の一方面に、真空蒸着機（アルバック社製）を用いて、酸化アルミニウムを蒸着（１×１０$^{-4}$Ｐａ真空条件、ＲＨ方式）させ、厚み１０ｎｍの無機蒸着層を形成した。これにより、アルミナ蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム（アルミナ蒸着ＯＰＰ）を準備した。

[0206] （３）シリカ蒸着ＰＥＴ

二軸延伸ポリエステルフィルム（商品名：東洋紡エステルフィルムＥ５１０２、東洋紡社製、厚み１２μｍ）の一方面に、真空蒸着機（アルバック社

製）を用いて、酸化ケイ素を蒸着（１×１０$^{-4}$Ｐａ真空条件、ＲＨ方式）させ、厚み２０ｎｍの無機蒸着層を形成した。これにより、シリカ蒸着二軸延伸ポリエステルフィルム（シリカ蒸着ＰＥＴ）を準備した。

[0207] （４）シリカ蒸着ＯＰＰ

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（パイレンフィルム－ＯＴ　Ｐ２１７１、厚み２０μｍ、東洋紡社製）の一方面に、真空蒸着機（アルバック社製）を用いて、酸化ケイ素を蒸着（１×１０$^{-4}$Ｐａ真空条件、ＲＨ方式）させ、厚み２０ｎｍの無機蒸着層を形成した。これにより、シリカ蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム（シリカ蒸着ＯＰＰ）を準備した。

[0208] ２．バリアコート層

（１）一次ポリウレタンディスパージョン（一次ＰＵＤ）

水系ポリウレタン樹脂の水分散液（ＰＵＤ）を、以下の方法で調製した。

[0209] 調製例１（一次ＰＵＤ１）

下記原料成分を、窒素雰囲気下、６５～７０℃で、イソシアネート基濃度（ＮＣＯ％）が９．５３質量％以下になるまで反応させた。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーを含む反応液を得た。

[0210] 原料成分

１，３－キシリレンジイソシアネート

（タケネート５００、１，３－ＸＤＩ、三井化学社製）１４８．２質量部

メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）

（ＶｅｓｔａｎａｔＨ$_{12}$ＭＤＩ、Ｈ$_{12}$ＭＤＩ、エボニック社製）２５．８質量部エチレングリコール２９．９質量部

トリメチロールプロパン２．３質量部

ジメチロールプロピオン酸１７．０質量部

メチルエチルケトン（溶剤）１２６．９質量部

[0211] 次いで、反応液を、４０℃まで冷却した。次いで、反応液に、トリエチルアミン１２．６質量部を添加し、イソシアネート基末端プレポリマーを中和

させた。次いで、反応液を、１０５０．０質量部のイオン交換水に、ホモディスパーで分散させた。次いで、得られた分散液に、アミン水溶液を添加し、鎖伸長反応させ、その後、１時間熟成させた。なお、アミン水溶液は、イオン交換水５０．０質量部と、２－（２－アミノエチルアミノ）エタノール２４．８質量部との混合液であった。その後、メチルエチルケトンおよびイオン交換水を、エバポレーターにて留去した。これにより、固形分濃度を３０質量％に調整した。

[0212] これにより、ポリウレタン樹脂を含む一次ポリウレタンディスパージョン（一次ＰＵＤ１）を得た。

[0213] 調製例２（一次ＰＵＤ２）

表１に記載の処方に従って、調製例１と同じ方法で、一次ポリウレタンディスパージョン（ＰＵＤ２）を得た。

[0214] （２）ポリウレタン樹脂溶液（ＰＵ）

溶剤系ポリウレタン樹脂溶液（ＰＵ）を、以下の方法で調製した。

[0215] 調製例３（ＰＵ３）

アクリル酸１．９質量部、スチレン３５．０質量部、メチルメタクリレート４２．１質量部、ｎ－ブチルアクリレート１．０質量部、および、２－ヒドロキシエチルアクリレート２０．０質量部を、酢酸エチル中に分散させた。さらに、上記の酢酸エチルに、重合開始剤としてのＡＩＢＮを、１．０質量部添加した。そして、これらを６０℃で１０時間反応させた。これにより、アクリルポリオール（ポリオール化合物）を得た。

[0216] 次いで、上記のアクリルポリオールに酢酸エチルを添加した。これにより、固形分濃度５０％のアクリルポリオールの酢酸エチル溶液（以下、アクリルポリオール溶液）を得た。なお、アクリルポリオールのガラス転移温度（Ｔｇ）を、モノマーの処方およびＦＯＸ式により算出した。その結果、ガラス転移温度は、６３．７℃であった。また、アクリルポリオールの数平均分子量（Ｍｎ）を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン換算分子量として算出した。その結果、数平均分子量は、１５００

０であった。

[0217] 次いで、得られたアクリルポリオール溶液（固形分濃度５０％）７．０ｇと、酢酸エチル８４．０ｇとを混合した。さらに、アクリルポリオール溶液に、タケネートＤ－１１０Ｎ（三井化学社製、ＸＤＩのトリメチロールプロパン付加体（イソシアネート化合物）、固形分濃度７５％、酢酸エチル溶液（ポリイソシアネート成分））９．０ｇを混合し、ウレタン化反応させた。これにより、ポリアクリルウレタン樹脂溶液（ＰＵ３）を得た。

[0218] 調製例４（ＰＵ４）

タケネートＤ－１１０Ｎ（ＸＤＩのＴＭＰ付加体、イソシアネート基含有量１１．５質量％、固形分７５質量％、溶媒：酢酸エチル、三井化学社製）２６．９質量部と、酢酸エチル７０．０質量部と、エチレングリコール２．１質量部と、エタノール１．０質量部とを混合した。これにより、固形分濃度３０質量％のポリウレタン樹脂溶液（ＰＵ４）を得た。

[0219] ３．接着剤層

（１）主剤

準備例Ａ１（主剤Ａ－１）

イソフタル酸５６８ｇ、テレフタル酸１４２ｇ、エチレングリコール２０５ｇ、ネオペンチルグリコール３０６ｇ、１，６－ヘキサンジオール２３４ｇ、および、酢酸亜鉛０．２９ｇを窒素気流下１８０～２２０℃でエステル化反応させた。

[0220] 所定量の水を留出後、上記の反応生成物にダイマー酸４８．９ｇ、および、アジピン酸２５０ｇを加え、引き続き、１８０～２２０℃でエステル化反応させた。

[0221] 次いで、系内を徐々に減圧し、２２０～２３０℃で６時間反応させた。その後、上記の反応生成物に、無水トリメリット酸６．８３ｇを加え、１４０～１５０℃で反応（酸変性）させた。

[0222] これにより、ポリオールＡを得た。ポリオールＡの全量を酢酸エチルに溶解して、固形分６０％の溶液を得た。

[0223] 上記のポリオールＡと、リン酸の８５％溶液と、アミノ基含有シランカップリング剤（３－アミノプロピルトリエトキシシラン、ＫＢＥ－９０３、信越化学工業製）と、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）とを混合した。これにより、主剤Ａ－１を得た。

[0224] なお、リン酸の８５％溶液の量は、ポリオールＡの固形分１００質量部に対して０．０１２部であった。また、アミノ基含有シランカップリング剤の量は、ポリオールＡ１００質量部に対して、０．６０質量部であった。また、ＩＰＤＩの量は、ポリオールＡ１００質量部に対して、０．３０質量部であった。

[0225] 準備例Ａ２（主剤Ａ－２）

上記のポリオールＡと、リン酸の８５％溶液と、エポキシ基含有シランカップリング剤（γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ＫＢＭ－４０３、信越化学工業製）とを混合した。これにより、主剤Ａ－２を得た。

[0226] なお、リン酸の８５％溶液の量は、ポリオールＡの固形分１００質量部に対して０．０１２部であった。また、アミノ基含有シランカップリング剤の量は、ポリオールＡ１００質量部に対して、０．５０質量部であった。

[0227] 準備例Ａ３（主剤Ａ－３）

イソフタル酸２２８．９ｇ、エチレングリコール４６．４ｇ、および、ネオペンチルグリコール２６３．３ｇを、窒素気流下１８０～２２０℃でエステル化反応させた。

[0228] 所定量の水を留出後、上記の反応生成物にセバシン酸２７８．７ｇを加え、引き続き、１８０～２２０℃でエステル化反応させた。

[0229] これにより、ポリオールＢを得た。ポリオールＢの全量を酢酸エチルに溶解して、固形分７０％の溶液を得た。

[0230] 上記のポリオールＢ６４５．６ｇと、メチル－１，３－フェレニレンジイソシアネート（１，３－トリレンジイソシアネート）３１．４ｇとを、窒素雰囲気下７７～８０℃で３時間ウレタン化反応させた。

[0231] 上記の反応生成物にオクチル酸錫０．１３ｇを加え、引き続き、３時間ウ

レタン化反応させた。上記の反応生成物にジエチレングリコール６．８９ｇを加え、さらに、２時間ウレタン化反応させた。

[0232] 次いで、上記の反応生成物を７０℃まで冷却した。その後、上記の反応生成物に、酢酸エチル３１０．７ｇと、エポキシ基含有シランカップリング剤（γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ＫＢＭ－４０３、信越化学工業製）４．５ｇとを添加して、固形分５０％の溶液を得た。これにより、主剤Ａ－３を得た。

[0233] 準備例Ａ４（主剤Ａ－４）

市販の主剤として、タケラックＡ９７７（商品名、ポリエステル系ポリウレタンポリオール、固形分濃度７０質量％、三井化学製）を準備した。

[0234] その後、上記の市販の主剤に、酢酸エチル１３６．０ｇと、エポキシ基含有シランカップリング剤（γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ＫＢＭ－４０３、信越化学工業製）３．５ｇとを添加した。これにより、主剤Ａ－４を得た。

[0235] 準備例Ａ５（主剤Ａ－５）

上記のポリオールＢ６５７．６ｇと、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）３２．０ｇとを、窒素雰囲気下７７～８０℃で３時間ウレタン化反応させた。

[0236] 上記の反応生成物にオクチル酸錫０．２０ｇを加え、引き続き、３時間ウレタン化反応させた。上記の反応生成物にジエチレングリコール２．１７ｇを加え、さらに、２時間ウレタン化反応させた。

[0237] 次いで、上記の反応生成物を７０℃まで冷却した。その後、上記の反応生成物に、酢酸エチル３０５．８ｇと、エポキシ基含有シランカップリング剤（γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ＫＢＭ－４０３、信越化学工業製）４．５ｇとを添加して、固形分５０％の溶液を得た。これにより、主剤Ａ－５を得た。

[0238] 準備例Ａ６（主剤Ａ－６）

主剤Ａ－１（４５４．１ｇ）と、主剤Ａ－５（３１６．６ｇ）とを混合した。次いで、これらの混合物に、酢酸エチル９０．０ｇを加え、固形分濃度を５０質量％に調整した。

これにより、主剤Ａ－６を得た。

[0239] （２）硬化剤

準備例Ｂ１（硬化剤Ｂ－１）

市販のキシリレンジイソシアネート誘導体（商品名タケネートＡ－１０、ＸＤＩのトリメチロールプロパン付加体、三井化学製）６０ｇと、市販のイソホロンジイソシアネート誘導体（商品名タケネートＡ－４０Ｅ、ＩＰＤＩのトリメチロールプロパン付加体、三井化学製）４０ｇとを、窒素雰囲気下５０℃で均一に混合した。これにより、硬化剤Ｂ－１（ＮＣＯ濃度約１１％）を得た。

[0240] 準備例Ｂ２（硬化剤Ｂ－２）

硬化剤Ｂ－２として、市販のヘキサメチレンジイソシアネート誘導体（商品名タケネートＡ－６５、ＨＤＩのビウレット変性体、三井化学製）を準備した。

[0241] 準備例Ｂ３（硬化剤Ｂ－３）

硬化剤Ｂ－３として、市販のトリレンジイソシアネート誘導体（商品名タケネートＡ－３、ＴＤＩのトリメチロールプロパン付加体、三井化学製）を準備した。

[0242] ４．樹脂フィルム層

市販の未延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロＣＰ　ＲＸＣ－２２（ＣＰＰフィルム）、＃６０、三井化学東セロ社製）を準備した。

[0243] ５．積層体

＜第１実施形態＞

実施例１～２５、実施例３６～３８および比較例１～６

[0244] （１）基材および無機蒸着層

表２～表６に従って、基材および無機蒸着層を含む蒸着フィルムを、準備

した。

[0245] （２）バリアコート層

表２～表６に従って、一次ＰＵＤ、架橋剤、溶剤および水を混合し、二次ＰＵＤを調製した。次いで、二次ＰＵＤを、蒸着フィルムの無機蒸着層に、バーコーターを用いて塗布した。塗布量は、乾燥時の厚み（乾燥質量）が表２～表６に記載の値となるように、調整した。次いで、二次ＰＵＤを乾燥させ、バリアコート層（オーバーコート層）を形成した。

[0246] なお、アルミナ蒸着ＰＥＴフィルムを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、１１０℃で１分間とした。また、アルミナ蒸着ＯＰＰを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、８０℃で１分間とした。また、シリカ蒸着ＰＥＴフィルムを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、１１０℃で１分間とした。また、シリカ蒸着ＯＰＰを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、８０℃で１分間とした。その後、バリアコート層を、４０～５０℃で２日間硬化させた。これにより、基材、無機蒸着層およびバリアコート層を備える第１フィルムを得た。

[0247] （３）接着剤層

表２～表６に従って、主剤および硬化剤を混合し、接着剤１～８を得た。なお、主剤の活性水素基に対する硬化剤のイソシアネート基の当量比を、１．００とした。また、主剤および硬化剤の混合物に、酢酸エチルを添加して、固形分濃度を２５質量％に調整した。

[0248] 次いで、主剤および硬化剤の混合物を、第１フィルムのバリアコート層に、バーコーターで塗布し、ドライヤーで乾燥させた。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層を得た。なお、塗工層の乾燥厚みを３．０ｇ／ｍ^{2}とした。

[0249] （４）樹脂フィルム層

第２フィルム（樹脂フィルム層）としての未延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロＣＰ　ＲＸＣ－２２（ＣＰＰフィルム）、＃６０、三井化学東セロ社製）を準備した。

[0250] （５）ラミネート

第１フィルムにおける２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層に、第２フィルムをラミネートし、４０℃で３日間硬化させた。すなわち、第１フィルムと、第２フィルムとを、接着剤層により接着した。以上により、基材と、無機蒸着層と、バリアコート層と、接着剤層と、樹脂フィルム層とを順に備える積層体を得た。

[0251] 実施例３９～４０

[0252] （１）基材および無機蒸着層

表９に従って、基材および無機蒸着層を含む蒸着フィルムを、準備した。

[0253] （２）バリアコート層

表９に従って、ポリウレタン樹脂溶液を、蒸着フィルムの無機蒸着層に、バーコーターを用いて塗布した。塗布量は、乾燥時の厚み（乾燥質量）が表９に記載の値となるように、調整した。次いで、ポリウレタン樹脂溶液を乾燥させ、バリアコート層（オーバーコート層）を形成した。なお、乾燥条件を、１１０℃で１分間とした。

[0254] その後、バリアコート層を、４０～５０℃で２日間硬化させた。これにより、基材、無機蒸着層およびバリアコート層を備える第１フィルムを得た。

[0255] （３）接着剤層

表９に従って、主剤および硬化剤を混合し、接着剤２を得た。なお、主剤の活性水素基に対する硬化剤のイソシアネート基の当量比を、１．００とした。また、主剤および硬化剤の混合物に、酢酸エチルを添加して、固形分濃度を２５質量％に調整した。

[0256] 次いで、主剤および硬化剤の混合物を、第１フィルムのバリアコート層に、バーコーターで塗布し、ドライヤーで乾燥させた。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層を得た。なお、塗工層の乾燥厚みを３．０ｇ／ｍ^{2}とした。

[0257] （４）樹脂フィルム層

第２フィルム（樹脂フィルム層）としての未延伸ポリプロピレンフィルム

（トーセロＣＰ　ＲＸＣ－２２（ＣＰＰフィルム）、＃６０、三井化学東セロ社製）を準備した。

[0258]　（５）ラミネート

第１フィルムにおける２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層に、第２フィルムをラミネートし、４０℃で３日間硬化させた。すなわち、第１フィルムと、第２フィルムとを、接着剤層により接着した。以上により、基材と、無機蒸着層と、バリアコート層と、接着剤層と、樹脂フィルム層とを順に備える積層体を得た。

[0259]　＜第２実施形態＞

実施例２６～２９および実施例３４～３５

[0260]　（１）基材

表７に従って、以下の基材を準備した。

ＰＥＴ；二軸延伸ポリエステルフィルム、東洋紡エステルフィルムＥ５１０２（商品名）、厚み１２μｍ、東洋紡社製

ＯＰＰ；二軸延伸ポリプロピレンフィルム、パイレンフィルム－ＯＴ　Ｐ２１７１（商品名）、厚み２０μｍ、東洋紡社製

[0261]　（２）バリアコート層

表７に従って、一次ＰＵＤ、架橋剤、溶剤および水を混合し、二次ＰＵＤを調製した。次いで、二次ＰＵＤを、基材の一方面（表面）に、バーコーターを用いて塗布した。塗布量は、乾燥時の厚み（乾燥質量）が表７に記載の値となるように、調整した。次いで、二次ＰＵＤを乾燥させ、バリアコート層（アンダーコート層）を形成した。その後、バリアコート層を、４０～５０℃で２日間硬化させた。

[0262]　（３）無機蒸着層

バリアコート層（アンダーコート層）の一方面（表面）に、真空蒸着機（アルバック社製）を用いて、酸化アルミニウムまたは酸化ケイ素を蒸着（１×１０$^{-4}$Ｐａ真空条件、ＲＨ方式）させ、無機蒸着層を形成した。なお、酸化アルミニウムからなる無機蒸着層の厚みは、１０ｎｍであった。また、酸

化ケイ素からなる無機蒸着層の厚みは、２０ｎｍであった。これにより、基材、バリアコート層および無機蒸着層を備える第１フィルムを得た。

[0263] （４）接着剤層

上記の接着剤１の主剤および硬化剤の混合物を、第１フィルムの無機蒸着層に、バーコーターで塗布し、ドライヤーで乾燥させた。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層を得た。なお、塗工層の乾燥厚みを３．０ｇ／ｍ^{2}とした。

[0264] （５）樹脂フィルム層

第２フィルム（樹脂フィルム層）としての未延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロＣＰ　ＲＸＣ－２２（ＣＰＰフィルム）、＃６０、三井化学東セロ社製）を準備した。

[0265] （６）ラミネート

第１フィルムにおける２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層に、第２フィルムをラミネートし、４０℃で３日間硬化させた。すなわち、第１フィルムと、第２フィルムとを、接着剤層により接着した。以上により、基材と、バリアコート層と、無機蒸着層と、接着剤層と、樹脂フィルム層とを順に備える積層体を得た。

[0266] ＜第３実施形態＞

実施例３０～３３

[0267] （１）基材

表８に従って、以下の基材を準備した。

ＰＥＴ；二軸延伸ポリエステルフィルム、東洋紡エステルフィルムＥ５１０２（商品名）、厚み１２μｍ、東洋紡社製

ＯＰＰ；二軸延伸ポリプロピレンフィルム、パイレンフィルム－ＯＴ　Ｐ２１７１（商品名）、厚み２０μｍ、東洋紡社製

[0268] （２）第１のバリアコート層

表８に従って、一次ＰＵＤ、架橋剤、溶剤および水を混合し、二次ＰＵＤを調製した。次いで、二次ＰＵＤを、基材の一方面（表面）に、バーコータ

ーを用いて塗布した。塗布量は、乾燥時の厚み（乾燥質量）が表８に記載の値となるように、調整した。次いで、二次ＰＵＤを乾燥させ、第１のバリアコート層（アンダーコート層）を形成した。その後、第１のバリアコート層を、４０～５０℃で２日間硬化させた。

[0269] （３）無機蒸着層

バリアコート層（アンダーコート層）の一方面（表面）に、真空蒸着機（アルバック社製）を用いて、酸化アルミニウムまたは酸化ケイ素を蒸着（１×１０$^{-4}$Ｐａ真空条件、ＲＨ方式）させ、無機蒸着層を形成した。なお、酸化アルミニウムからなる無機蒸着層の厚みは、２０ｎｍであった。また、酸化ケイ素からなる無機蒸着層の厚みは、３０ｎｍであった。

[0270] （４）第２のバリアコート層

上記の二次ＰＵＤ（表８参照）を、無機蒸着層の一方面（表面）に、バーコーターを用いて塗布した。塗布量は、乾燥時の厚み（乾燥質量）が表８に記載の値となるように、調整した。次いで、二次ＰＵＤを乾燥させ、第２のバリアコート層（オーバーコート層）を形成した。その後、第２のバリアコート層を、４０～５０℃で２日間硬化させた。

[0271] なお、アルミナ蒸着ＰＥＴフィルムを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、１１０℃で１分間とした。また、アルミナ蒸着ＯＰＰを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、８０℃で１分間とした。また、シリカ蒸着ＰＥＴフィルムを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、１１０℃で１分間とした。また、シリカ蒸着ＯＰＰを用いた場合、二次ＰＵＤの乾燥条件を、８０℃で１分間とした。その後、バリアコート層を、４０～５０℃で２日間硬化させた。これにより、基材、第１のバリアコート層、無機蒸着層、および、第２のバリアコート層を備える第１フィルムを得た。

[0272] （５）接着剤層

上記の接着剤１の主剤および硬化剤の混合物を、第１フィルムの第２のバリアコート層（最表層）に、バーコーターで塗布し、ドライヤーで乾燥させた。これにより、２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層を得た。なお、塗

工層の乾燥厚みを３．０ｇ／ｍ^{2}とした。

[0273] （６）樹脂フィルム層

第２フィルム（樹脂フィルム層）としての未延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロＣＰ　ＲＸＣ－２２（ＣＰＰフィルム）、＃６０、三井化学東セロ社製）を準備した。

[0274] （７）ラミネート

第１フィルムにおける２液硬化型ポリウレタン接着剤の塗工層に、第２フィルムをラミネートし、４０℃で３日間硬化させた。すなわち、第１フィルムと、第２フィルムとを、接着剤層により接着した。以上により、基材と、無機蒸着層と、バリアコート層と、接着剤層と、樹脂フィルム層とを順に備える積層体を得た。

[0275] ６．物性

[0276] （２）バリアコート層の熱膨張率

各実施例および各比較例の二次ＰＵＤを、プラスチックトレイに入れて、２５℃、相対湿度５５％の条件下で１日乾燥させ、その後、６０℃で５日間加熱した。これにより、バリアコート層フィルム（厚み２００μｍ）を得た。

[0277] 次いで、バリアコート層フィルムを、長さ１５ｍｍ×幅５ｍｍに裁断した。これにより、サンプルを得た。その後、熱機械分析装置（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社、ＴＭＡ－５０）を使用し、温度範囲４０～１２０℃において、サンプルの熱膨張率を測定した。なお、測定条件を、窒素雰囲気（ガス流量４０ｍＬ／ｍｉｎ）、荷重設定０ｇ、昇温速度１０℃／ｍｉｎに設定した。また、測定は、ＪＩＳ　Ｋ７１９７（１９９１）に準拠した。

[0278] （２）接着剤層の熱膨張率

各実施例および各比較例の主剤および硬化剤を混合した。また、主剤および硬化剤の混合物に、酢酸エチルを添加して、固形分濃度を２５質量％に調整した。

[0279] 次いで、主剤および硬化剤の混合物を、プラスチックトレイに入れて、２

５℃、相対湿度５５％の条件下で１日乾燥させ、その後、６０℃で５日間加熱した。これにより、接着剤層フィルム（厚み１００μｍ）を得た。

[0280] 次いで、接着剤層フィルムを、長さ１５ｍｍ×幅５ｍｍに裁断した。これにより、サンプルを得た。その後、熱機械分析装置（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社、ＴＭＡ－５０）を使用し、温度範囲４０～１３５℃において、サンプルの熱膨張率を測定した。なお、測定条件を、窒素雰囲気（ガス流量４０ｍＬ／ｍｉｎ）、荷重設定０ｇ、昇温速度１０℃／ｍｉｎに設定した。また、測定は、ＪＩＳ　Ｋ７１９７（１９９１）に準拠した。

[0281] （３）接着剤層のガラス転移温度

上記の接着剤層フィルムのガラス転移温度（Ｔｇ）を、以下の方法で測定した。すなわち、動的粘弾性測定装置（「ＤＶＡ－２００」、アイティー計測制御社製）を用いて、周波数１０Ｈｚ、昇温速度５℃／分、引張法によって、フィルムの動的粘弾性を測定した。

そして、損失弾性率（Ｅ’’）が極大となった時の温度を、ガラス転移温度とした。

[0282] （４）接着剤層の伸び率（引張伸び）

上記の接着剤層フィルムの伸び率を、引張圧縮試験機（インテスコ社製、Ｍｏｄｅｌ２０５Ｅ）を用いて、２３℃および引張速度３００ｍｍ／ｍｉｎの条件下で測定した。なお、伸び率が低いほど、熱膨張抑制効果が高いと判断される。

[0283] （５）接着剤層のエステル基含有率

各実施例における接着剤層のエステル基含有率を、主剤および硬化剤の処方に基づいて算出した。

[0284] ７．評価

（１）積層体の酸素バリア性（ガスバリア性）

酸素透過度測定装置（ＭＯＣＯＮ社、ＯＸ－ＴＲＡＮ２／２０）を使用して、積層体の酸素透過度を測定した。なお、測定条件を、２０℃、相対湿度８０％（８０％ＲＨ）に設定した。また、測定は、ＪＩＳ　Ｋ７１２６－２

（２００６）に準拠した。また、１ｍ^2、１日および１気圧当たりの酸素透過量（ｃｃ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）を測定した。

[0285] 次いで、積層体を１２０℃の熱水中に３０分浸漬させ、熱水処理した。その後、熱水処理された積層体の酸素透過量を、上記の条件で測定した。

[0286] 次いで、積層体を１２９℃の熱水中に４５分浸漬させ、熱水処理した。その後、熱水処理された積層体の酸素透過量を、上記の条件で測定した。

[0287] （２）酸素透過量の増加率

酸素透過量の増加率を、下記式により求めた。なお、酸素透過量の増加率の値が高いほど、耐レトルト性の評価が低いことを示す。

［（熱水処理後の酸素透過量－熱水処理前の酸素透過量）／熱水処理前の酸素透過量］

[0288] （３）密着性

積層体のラミネート強度を、ＪＩＳ　Ｋ　６８５４（１９９９年）に準拠したＴ字剥離試験（１５ｍｍ幅）にて測定した。

[0289] また、積層体を１２０℃の熱水中に３０分浸漬させ、熱水処理した。その後、熱水処理された積層体のラミネート強度を、上記の条件で測定した。

[0290] また、積層体を１２９℃の熱水中に４５分浸漬させ、熱水処理した。その後、熱水処理された積層体のラミネート強度を、上記の条件で測定した。

[0291]

[表1]

表1

No.		調製例1	調製例2
		一次PUD1	一次PUD2
配合処方（質量部）	ポリイソシアネート成分		
	m-XDI	148.2	148.2
	H12MDI	25.8	25.8
	1,4-H6XDI	-	-
	活性水素基含有成分		
	エチレングリコール	29.9	29.9
	トリメチロールプロパン	2.3	2.3
	ジメチロールプロピオン酸	17.0	17.0
	有機溶剤		
	メチルエチルケトン	126.9	126.9
	アクリロニトリル	-	-
	中和剤		
	トリエチルアミン	12.6	12.6
	イオン交換水	1050.0	1000.0
	鎖伸長剤		
	イオン交換水	50.0	50.0
	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	24.8	-
	エチレンジアミン	-	14.3

[0292]

[0293]

[表2]

表2

No.				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	実施例6
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
			アンダーコート層	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
蒸着フィルム	種類			AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET
	基材			PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	無機蒸着層			アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
バリアコート層	二次PUD（質量部）	一次PUD	PUD 1	-	-	-	-	-	-	-	-
			PUD 2	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
		架橋剤	KBM-403	-	-	-	-	-	-	-	-
			カボジライト V-02	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
			カボジライト SV-02	-	-	-	-	-	-	-	-
			カボジライト V-02-L2	-	-	-	-	-	-	-	-
			Byhdur3100	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2
	乾燥質量		g/m²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基［モル比］			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	線膨張率		10^{-5}/K	11	11	11	11	11	11	11	11
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤2	接着剤3	接着剤4	接着剤5	接着剤6	接着剤7	接着剤8
	主剤			A-1	A-2	A-2	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
	硬化剤			B-1	B-1	B-2	B-3	B-3	B-3	B-1	B-1
	線膨張率		10^{-5}/K	51.9	55.6	22.0	62.0	95.0	110	130	76.0
	エステル基量	主剤+硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	8.10	7.73	6.96	-	-	7.35
	Tg		℃	32	32	23	35	18	19	17	21
	引張伸び		%	373	370	338	352	418	512	560	418
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	0.8	0.6	0.8	0.9	1.7	8.2	56	0.7
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	0.9	0.7	0.8	1.2	89	88	100	1.1
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	33%	0%	33%	50%	183%	1267%	9233%	17%
		129℃熱水処理後	%	50%	17%	33%	100%	14733%	14567%	16567%	83%
	密着性	熱水処理前	N/mm²	3.8	3.8	3.1	3.3	4.4	3.0	4.0	3.8
		120℃熱水処理後	N/mm²	3.2	3.2	2.3	3.2	2.6	3.0	2.1	3.5
		129℃熱水処理後	N/mm²	3.0	3.0	2.3	3.0	2.6	3.0	2.5	3.0

[表3]

表3

No.				実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	あり	あり	あり	あり	あり
			アンダーコート層	なし	なし	なし	なし	なし
蒸着フィルム	種類			AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET
	基材			PET	PET	PET	PET	PET
	無機蒸着層			アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
バリアコート層	二次PUD（質量部）	一次PUD	PUD 1	-	-	-	-	-
			PUD 2	40.0	33.5	34.1	36.0	34.4
		架橋剤	KBM-403	-	-	-	1.0	-
			カルボジライト V-02	-	-	-	-	-
			カルボジライト SV-02	-	4.0	-	-	-
			カルボジライト V-02-L2	-	-	3.7	-	-
			Byhdur3100	-	-	-	-	1.4
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	45.0	47.5	47.2	48.0	49.2
	乾燥質量		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基〔モル比〕			0.9	0.9	0.9	0.9	1.6
	線膨張率		$10^{-5}/K$	12	10	10	10	10
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1
	主剤			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	硬化剤			B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	線膨張率		$10^{-5}/K$	51.9	51.9	51.9	51.9	51.9
	エステル基量	主剤+硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73
	Tg		℃	32	32	32	32	32
	引張伸び		%	373	373	373	373	373
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	1.3	0.7	0.7	0.8	0.9
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.8	0.9	0.9	0.9	0.9
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	63%	17%	17%	33%	50%
		129℃熱水処理後	%	250%	50%	50%	50%	50%
	密着性	熱水処理前	N/mm^2	3.6	3.8	3.7	3.8	4.2
		120℃熱水処理後	N/mm^2	3.5	3.0	3.0	3.1	3.5
		129℃熱水処理後	N/mm^2	3.0	2.6	3.0	3.0	3.4

[0294]

[表4]

[0295]

表4

No.				実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例3	比較例4
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	あり	あり	あり	あり	あり	あり
			アンダーコート層	なし	なし	なし	なし	なし	なし
蒸着フィルム	種類			AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET
	基材			PET	PET	PET	PET	PET	PET
	無機蒸着層			アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
バリアコート層	二次PUD（質量部）	一次PUD	PUD 1	33.3	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4
			PUD 2	-	-	-	-	-	-
		架橋剤	KBM-403	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02	-	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
			カルボジライト SV-02	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02-L2	-	-	-	-	-	-
			Byhdur3100	-	-	-	-	-	-
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	51.7	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	乾燥質量		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基〔モル比〕			-	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	線膨張率		10^{-5}/K	240	37	37	37	37	37
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤1	接着剤2	接着剤5	接着剤6	接着剤7
	主剤			A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	硬化剤			B-1	B-1	B-1	B-3	B-3	B-1
	線膨張率		10^{-5}/K	51.9	51.9	55.6	95.0	110	130
	エステル基量	主剤+硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	7.73	6.96	-	-
	Tg		℃	32	32	32	18	19	17
	引張伸び		%	373	373	370	418	512	560
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	1.8	0.7	0.6	3.5	12	54
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	97	97	89	93	95	102
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	100%	17%	0%	483%	1900%	8900%
		129℃熱水処理後	%	10678%	16067%	14733%	15400%	15733%	16900%
	密着性	熱水処理前	N/mm^2	3.4	4.1	3.8	3.2	2.9	3.7
		120℃熱水処理後	N/mm^2	2.3	4.0	3.5	1.8	1.8	1.8
		129℃熱水処理後	N/mm^2	1.8	3.9	3.3	1.7	1.7	1.8

[表5]

表5

No.				実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例5
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
			アンダーコート層	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
蒸着フィルム	種類			AlOxOPP	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxPET	AlOxOPP
	基材			OPP	PET	PET	PET	PET	PET	OPP
	無機蒸着層			アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
バリアコート層	二次PUD（質量部）	一次PUD	PUD 1	-	-	-	-	-	-	-
			PUD 2	31.4	36.7	33.8	30.7	29.3	24.9	31.4
		架橋剤	KBM-403	-	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02	5.4	2.1	3.9	5.8	6.7	9.5	5.4
			カルボジライト SV-02	-	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02-L2	-	-	-	-	-	-	-
			Bybdw3100	-	-	-	-	-	-	-
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	48.2	46.2	47.3	48.5	49.0	50.6	48.2
	乾燥質量		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基［モル比］			0.9	0.3	0.6	1.0	1.2	2.0	0.9
	線膨張率		$10^{-5}/K$	11	12	11	11	11	12	11
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤2	接着剤2	接着剤2	接着剤2	接着剤2	接着剤6
	主剤			A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-4
	硬化剤			B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3
	線膨張率		$10^{-5}/K$	51.9	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	110
	エステル基量	主剤＋硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	-
	Tg		℃	32	32	32	32	32	32	19
	引張伸び		%	373	370	370	370	370	370	512
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	2.9	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	3.2
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	3.8	1.3	0.7	0.6	0.7	1.6	36
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	3.9	1.7	0.7	0.7	1.5	2.7	42
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	31%	63%	17%	0%	17%	167%	1025%
		129℃熱水処理後	%	34%	113%	17%	17%	150%	350%	1213%
	密着性	熱水処理前	N/mm^2	2.1	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	1.7
		120℃熱水処理後	N/mm^2	1.8	3.5	3.2	3.2	3.2	3.2	1.3
		129℃熱水処理後	N/mm^2	1.7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0

[0296]

[表6]

[0297]

表6

No.				実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	比較例6	実施例36	実施例37	実施例38
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
			アンダーコート層	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
蒸着フィルム	種類			SiOxPET	SiOxPET	SiOxOPP	SiOxOPP	SiOxOPP	AlOxOPP	AlOxOPP	AlOxOPP
	基材			PET	PET	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
	無機蒸着層			シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
バリアコート層	二次PUD（質量部）	一次PUD	PUD 1	-	-	-	-	-	-	-	-
			PUD 2	31.4	36.0	31.4	36.0	31.4	31.4	31.4	31.4
		架橋剤	KBM-403	-	1.0	-	1.0	-	-	-	-
			カルボジライト V-02	5.4	-	5.4	-	5.4	5.4	5.4	5.4
			カルボジライト SV-02	-	-	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02-L2	-	-	-	-	-	-	-	-
			Byhdur3100	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	48.2	48.0	48.2	48.0	48.2	48.2	48.2	48.2
	乾燥質量		g/m²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1.0	1.5
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基［モル比］			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	線膨張率		10^{-5}/K	11	10	11	10	11	11	11	11
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤6	接着剤1	接着剤1	接着剤1
	主剤			A-1	A-1	A-1	A-1	A-4	A-1	A-1	A-1
	硬化剤			B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-1	B-1	B-1
	線膨張率		10^{-5}/K	51.9	51.9	51.9	51.9	110	51.9	51.9	51.9
	エステル基量	主剤+硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	-	7.73	7.73	7.73
	Tg		℃	32	32	32	32	19	32	32	32
	引張伸び		%	373	373	373	373	512	373	373	373
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	2.1	2.2	3.2	3.0	3.2	3.0	2.8	2.8
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.8	2.7	3.8	3.6	9.1	3.7	3.9	4.0
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.9	3.1	4.1	3.7	12.0	3.9	3.9	4.5
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	33%	23%	19%	20%	184%	23%	39%	43%
		129℃熱水処理後	%	38%	41%	28%	23%	275%	30%	39%	61%
	密着性	熱水処理前	N/mm²	0.7	1.8	0.4	1.8	0.6	2.2	2.1	2.0
		120℃熱水処理後	N/mm²	0.9	2.2	0.5	2.2	0.7	1.9	1.8	1.7
		129℃熱水処理後	N/mm²	0.9	2.3	0.5	2.3	0.7	1.9	1.8	1.7

[表7]

[0298]

表7

No.				実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例34	実施例35
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	なし	なし	なし	なし	なし	なし
			アンダーコート層	あり	あり	あり	あり	あり	あり
蒸着フィルム	種類			AlOxPET	SiOxPET	AlOxOPP	SiOxOPP	AlOxOPP	AlOxOPP
	基材			PET	PET	OPP	OPP	OPP	OPP
	無機蒸着層			アルミナ	シリカ	アルミナ	シリカ	アルミナ	アルミナ
バリアコート層	二次PUD（養生部）	一次PUD	PUD 1	-	-	-	-	-	-
			PUD 2	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4	31.4
		架橋剤	KBM-403	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
			カルボジライト SV-02	-	-	-	-	-	-
			カルボジライト V-02-L2	-	-	-	-	-	-
			Byhdur3100	-	-	-	-	-	-
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2
	乾燥質量		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	1.0
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基［モル比］			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	線膨張率		$10^{-5}/K$	11	11	11	11	11	11
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1
	主剤			A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	硬化剤			B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	線膨張率		$10^{-5}/K$	51.9	51.9	51.9	51.9	51.9	51.9
	エステル基量	主剤＋硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73
	Tg		℃	32	32	32	32	32	32
	引張伸び		%	373	373	373	373	373	373
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	1.7	2.0	3.5	3.3	3.5	3.5
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.2	2.4	6.3	5.9	6.3	6.3
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.3	2.4	6.5	6.0	6.5	6.5
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	29%	20%	80%	79%	80%	80%
		129℃熱水処理後	%	35%	20%	86%	82%	86%	86%
	密着性	熱水処理前	N/mm^2	1.0	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1
		120℃熱水処理後	N/mm^2	1.2	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8
		129℃熱水処理後	N/mm^2	1.3	2.0	1.7	1.7	1.7	1.7

[表8]

[0299]

表8

No.				実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
ポリウレタン層の配置			オーバーコート層	あり	あり	あり	あり
			アンダーコート層	あり	あり	あり	あり
蒸着フィルム	種類			AlOxPET	SiOxPET	AlOxOPP	SiOxOPP
	基材			PET	PET	OPP	OPP
	無機蒸着層			アルミナ	シリカ	アルミナ	シリカ
バリアコート層	二次PUD（質量部）	一次PUD	PUD 1	-	-	-	-
			PUD 2	31.4	31.4	31.4	31.4
		架橋剤	KBM-403	-	-	-	-
			カルボジライトV-02	5.4	5.4	5.4	5.4
			カルボジライトSV-02	-	-	-	-
			カルボジライトV-02-L2	-	-	-	-
			Byhdur3100	-	-	-	-
		溶剤	2－プロパノール	15.0	15.0	15.0	15.0
		水	イオン交換水	48.2	48.2	48.2	48.2
	乾燥質量		g/m^2	0.5	0.5	0.5	0.5
	架橋剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基［モル比］			0.9	0.9	0.9	0.9
	線膨張率		10^{-5}/K	11	11	11	11
接着剤層	種類			接着剤1	接着剤1	接着剤1	接着剤1
	主剤			A-1	A-1	A-1	A-1
	硬化剤			B-1	B-1	B-1	B-1
	線膨張率		10^{-5}/K	51.9	51.9	51.9	51.9
	エステル基量	主剤＋硬化剤	mmol/g	7.73	7.73	7.73	7.73
	Tg		℃	32	32	32	32
	引張伸び		%	373	373	373	373
樹脂フィルム層	種類			CPP	CPP	CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量）	熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	1.7	1.8	2.5	2.6
		120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.6	2.2	3.2	3.1
		129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	2.6	2.3	3.6	3.1
	酸素透過量増加率	120℃熱水処理後	%	53%	22%	28%	19%
		129℃熱水処理後	%	53%	28%	44%	19%
	密着性	熱水処理前	N/mm^2	2.1	1.3	1.3	0.8
		120℃熱水処理後	N/mm^2	1.7	1.2	0.9	0.7
		129℃熱水処理後	N/mm^2	1.7	1.2	0.9	0.7

[表9]

表9

No.			実施例39	実施例40
ポリウレタン層の配置		オーバーコート層	あり	あり
		アンダーコート層	なし	なし
蒸着フィルム	層構		AlOxPET	AlOxPET
	素材		PET	PET
	蒸着蒸着層		アルミナ	アルミナ
バリアコート層	ポリウレタン樹脂溶液（質量部）	PU3	100.0	-
		PU4	-	100.0
		薬剤 KBM-403	-	-
		薬剤 カルボジライト V-02	-	-
		薬剤 カルボジライト SV-02	-	-
		薬剤 カルボジライト V-02-L2	-	-
		薬剤 Bayhdur3100	-	-
		溶剤 2-プロパノール	-	-
		水 イオン交換水	-	-
	乾燥質量	g/m²	0.5	0.5
	薬剤剤中のエポキシ基、カルボジイミド基およびイソシアネート基／ポリウレタン樹脂中のカルボキシ基［モル比］		-	-
	線膨張率	10^{-5}/K	52.1	26.9
接着剤層	層構		接着剤2	接着剤2
	主剤		A-2	A-2
	硬化剤		B-1	B-1
	線膨張率	10^{-5}/K	55.6	55.6
	エステル基量	mmol/g	7.73	7.73
	Tg	℃	32	32
	引張伸び	%	370	370
樹脂フィルム層	層構		CPP	CPP
評価	酸素バリア性（酸素透過量） 熱水処理前	cc/(m2・day・atm)	1.2	0.9
	120℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	1.4	1.1
	129℃熱水処理後	cc/(m2・day・atm)	1.4	1.6
	酸素透過量 120℃熱水処理後	%	17%	22%
	酸素透過量 129℃熱水処理後	%	17%	78%
	密着性 熱水処理前	N/mm²	1.7	2.6
	120℃熱水処理後	N/mm²	1.6	1.7
	129℃熱水処理後	N/mm²	1.6	1.7

[0300] なお、表中の略号の詳細を下記する。

ＡｌＯｘＰＥＴ：アルミナ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム

ＡｌＯｘＯＰＰ：アルミナ蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム

ＳｉＯｘＰＥＴ：シリカ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム

ＳｉＯｘＯＰＰ：シリカ蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム

ＫＢＭ－４０３：商品名ＫＢＭ－４０３、エポキシシラン、信越化学製

カルボジライトＶ－０２：カルボジイミド化合物、商品名カルボジライトＶ－０２、固形分濃度４０質量%、日清紡ケミカル社製

カルボジライトＳＶ－０２：カルボジイミド化合物、商品名カルボジライトＳＶ－０２、固形分濃度４０質量%、日清紡ケミカル社製

カルボジライトＶ－０２－Ｌ２：カルボジイミド化合物、商品名カルボジ

ライトＶ－０２－Ｌ２、固形分濃度４０質量%、日清紡ケミカル社製

Ｂａｙｈｙｄｕｒ３１００：商品名Ｂａｙｈｙｄｕｒ３１００、水分散性ポリイソシアネート、ＢＡＳＦ社製

ＣＰＰ：未延伸ポリプロピレンフィルム

符号の説明

[0301] １　積層体

２　基材

３　無機蒸着層

４　バリアコート層

５　接着剤層

６　樹脂フィルム層

請求の範囲

[請求項1] 基材と、無機蒸着層と、接着剤層と、樹脂フィルム層とを順に備える積層体であり、

前記基材と前記無機蒸着層との間、および／または、前記無機蒸着層と前記接着剤層との間に、バリアコート層が介在されており、

前記接着剤層の熱膨張率が、１００．０×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下である、積層体。

[請求項2] 前記バリアコート層が、ポリウレタン樹脂を含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記ポリウレタン樹脂は、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤との反応生成物を含み、

前記イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、炭素数２～６の短鎖ジオール、および、親水性基を含有する活性水素基含有化合物を含む活性水素基含有成分との反応生成物を含む、請求項２に記載の積層体。

[請求項4] 前記接着剤層は、主剤および硬化剤を備える２液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化塗膜であり、

前記硬化剤が、芳香脂肪族ポリイソシアネート誘導体および／または脂肪族ポリイソシアネート誘導体を含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項5] 前記接着剤層は、エステル基を含有し、

前記エステル基の含有割合が、前記接着剤層に対して、７．００ｍｍｏｌ／ｇ以上である、請求項１に記載の積層体。

[請求項6] 前記鎖伸長剤が、エチレンジアミンを含む、請求項１に記載の積層体。

[請求項7] 前記バリアコート層の熱膨張率が２００×１０$^{-5}$Ｋ$^{-1}$以下である、請求項１に記載の積層体。

[請求項8] 前記ポリウレタンディスパージョンは、架橋剤を含み、

前記架橋剤は、エポキシシラン、水分散イソシアネートおよびカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の積層体。