

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168945 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 75/04 (2006.01) C09D 7/62 (2018.01)  
B32B 27/18 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)  
B32B 27/40 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)  
C08K 3/34 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/010021

(22) 国際出願日: 2018年3月14日(14.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-049129 2017年3月14日(14.03.2017) JP  
特願 2017-129269 2017年6月30日(30.06.2017) JP  
特願 2017-169513 2017年9月4日(04.09.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目  
3 5 番 5 8 号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人  
産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE  
OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千  
代田区霞が関一丁目3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡 康孝(OKA Yasutaka); 〒2858668 千  
葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社  
総合研究所内 Chiba (JP). 原田 友昭(HARADA  
Tomoaki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1  
番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).  
秋葉 久美子(AKIBA Kumiko); 〒2858668 千葉  
県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総  
合研究所内 Chiba (JP). 宇佐見 祐章(USAMI  
Yusho); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番  
地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 中  
嶋 道也(NAKASHIMA Michiya); 〒2858668 千  
葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合  
研究所内 Chiba (JP). 蛭名 武雄(EBINA Takeo);  
〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2  
番 1 号 国立研究開発法人産業技術総合研究所東  
北センター内 Miyagi (JP). 石井 亮(ISHII Ryo);  
〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2  
番 1 号 国立研究開発法人産業技術総合研究所東  
北センター内 Miyagi (JP). 相澤 崇史(AIZAWA  
Takafumi); 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦

竹四丁目 2 番 1 号 国立研究開発法人産業技術  
総合研究所東北センター内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki  
et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二  
丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A  
(明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特  
許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, LAMINATE, GAS BARRIER MATERIAL, COATING MATERIAL AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形体、積層体、ガスバリア材、コーティング材及び接着剤

(57) Abstract: Provided is a resin composition which contains a urethane resin, and a lithium partially immobilized smectite.

(57) 要約: ウレタン樹脂と、リチウム部分固定型スメクタイトとを含有する、樹脂組成物。



WO 2018/168945 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：

樹脂組成物、成形体、積層体、ガスバリア材、コーティング材及び接着剤  
技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、成形体、積層体、ガスバリア材、コーティング材及び接着剤に関する。

### 背景技術

[0002] 食品等の包装に用いられる包装材料には、内容物の保護、耐レトルト性、耐熱性、透明性、加工性等の機能が要求される。内容物の品質保持のためには、特にガスバリア性が重要となる。最近では、包装材料だけでなく、太陽電池、半導体等の電子材料に用いられる材料についても、高いガスバリア性が要求されるようになっている。

[0003] 特許文献1には、水酸基を有する樹脂及びイソシアネート化合物を、粘土鉱物等の板状無機化合物及び光遮断剤と組み合わせることで、ガスバリア性等の特性が向上することが記載されている。

[0004] また、特許文献2には変性粘土を主要構成成分とする材料が記載されており、変性粘土を用い、必要に応じて添加剤を用い、変性粘土結晶を配向させ、緻密に積層させることにより、自立膜として利用可能な機械的強度、ガスバリア性、耐水性、熱安定性及びフレキシビリティを備えた膜材が得られるとされる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013／027609号

特許文献2：特開2007－277078号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載されているような板状無機化合物は嵩高く、また樹脂と

の良好な親和性を得ることが困難である。そのため、添加量及び分散性に限界がある。したがって添加量を増加させることにより更に高いガスバリア性を得ることは困難であり、仮にフィラーの添加量を増やすことができたとしても、十分な分散性が得られず、十分なガスバリア性が得られない。

[0007] また、特許文献2に記載されている粘土膜は、成膜後に加熱することによって自立膜としているものであるため、粘度膜が成膜される基材（例えば樹脂基材）には非常に高い耐熱性が要求される。そのため、特許文献2に記載の粘度膜は、耐熱性が非常に高い基材（例えば樹脂基材）にしか用いることができず、使用用途が限られてしまうという課題がある。さらに、特許文献2に記載の自立膜は高いガスバリア性を発揮するためにフィラーを多く配合している。しかし、フィラー量が多すぎると組成物の柔軟性が損なわれるため、例えば軟包装用のフィルム用途等に用いた場合には、フィルムの柔軟性が不足するという課題がある。そのため、フィラーが高充填された場合であっても低充填された場合であっても高いバリア性を発揮できる樹脂組成物が依然として求められている。

[0008] そこで、本発明の目的は、ガスバリア性、特に水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れる樹脂膜を得ることができる樹脂組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、事前に加熱処理されて得たリチウム部分固定型スメクタイトが、樹脂に対する分散性の向上効果を奏し、また、樹脂の劣化を抑制できること、適応可能樹脂の範囲が広いこと等の理由から、結果としてガスバリア性に優れる樹脂組成物のフィラーとして好適に用いることができることを見出した。さらに、このリチウム部分固定型スメクタイトとウレタン樹脂とを組み合わせることで、優れたガスバリア性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の一側面の樹脂組成物は、ウレタン樹脂と、リチウム部分固定型スメクタイトとを含有する。この樹脂組成物によれば、ウレタン樹

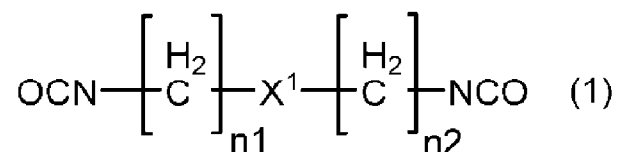
脂にリチウム部分固定型スメクタイトを組み合わせたことから、水蒸気バリア性、酸素バリア性（例えば高湿度下での酸素バリア性）等のガスバリア性に優れる樹脂膜が得られる。

[0011] 上記ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートの反応物であってよい。

[0012] 上記ウレタン樹脂は、カルボキシル基を有してよい。また、ウレタン樹脂がカルボキシル基を有する場合、上記樹脂組成物は、エポキシ基を有する化合物（化合物C）を更に含有することが好ましい。化合物Cのエポキシ基とカルボキシル基とが反応することで架橋構造が形成され、高湿度下において高い酸素バリア性を発揮することができるようになる。

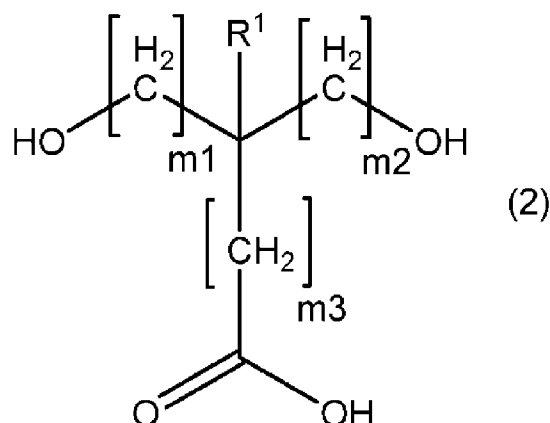
[0013] 第一の態様において、カルボキシル基を有する上記ウレタン樹脂は、下記式（1）で表される化合物Aと下記式（2）で表される化合物Bとの反応物であることが好ましい。第一の態様の樹脂組成物によれば、化合物Aと化合物Bとの反応物である、カルボキシル基を有するウレタン樹脂と、リチウム部分固定型スメクタイトと、を組み合わせたことから、ガスバリア性（水蒸気バリア性、酸素バリア性等）により優れる樹脂膜を得ることができる。

[化1]



[式（1）中、X<sup>1</sup>は芳香環構造又は脂環構造を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[化2]



[式（２）中、 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数１～３の炭化水素基、又はカルボニル基を表し、 $m1 \sim m3$ はそれぞれ独立して０～３の整数を表す。]

[0014] 第二の態様において、上記ウレタン樹脂は、上記式（１）で表される化合物Ａと上記式（２）で表される化合物Ｂとの反応物である、カルボキシル基を有するウレタン樹脂と、エポキシ基を有する化合物Ｃと、の反応物であることが好ましい。第二の態様の樹脂組成物によれば、化合物Ａと化合物Ｂと化合物Ｃとの反応物であるウレタン樹脂（化合物Ａと化合物Ｂとの反応物である、カルボキシル基を有するウレタン樹脂と、化合物Ｃと、の反応物）と、リチウム部分固定型スメクタイトと、を組み合わせることから、ガスバリア性（水蒸気バリア性、酸素バリア性等）により優れる樹脂膜を得ることができる。

[0015] 第三の態様において、上記ウレタン樹脂は脂環骨格を有することが好ましい。第三の態様の樹脂組成物によれば、脂環骨格を有するウレタン樹脂にリチウム部分固定型スメクタイトを組み合わせることから、ガスバリア性（水蒸気バリア性、酸素バリア性等）により優れる樹脂膜を得ることができる。

[0016] 上記脂環骨格を有するウレタン樹脂において、脂環骨格は、橋かけ環を含むことが好ましい。

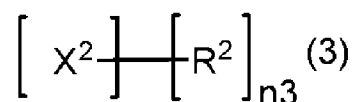
[0017] 本発明の他の一側面の樹脂組成物は、上記式（１）で表される化合物Ａと、上記式（２）で表される化合物Ｂと、リチウム部分固定型スメクタイトと、を含有する。この樹脂組成物は、化合物Ａと化合物Ｂを反応させることで

上記第一の態様の樹脂組成物となる。この樹脂組成物によれば、化合物Aと化合物Bとリチウム部分固定型スメクタイトとを組み合わせることから、ガスバリア性（水蒸気バリア性、酸素バリア性等）により優れる樹脂膜を得ることができる。この樹脂組成物はエポキシ基を有する化合物Cを更に含有してよい。

[0018] 上記式（1）のX<sup>1</sup>で表される構造は、ベンゼン環構造又はナフタレン環構造であることが好ましい。これにより、高湿度下においてより高い酸素バリア性が得られる。

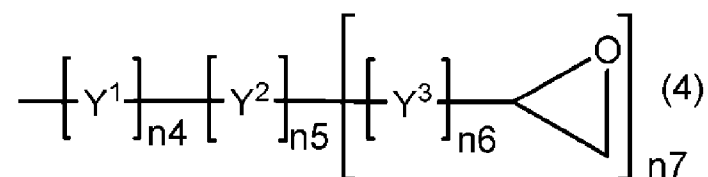
[0019] 上記化合物Cは、芳香環構造又は脂環構造と、2個以上のエポキシ基と、を有することが好ましく、下記式（3）で表される化合物であることがより好ましい。これにより、より高いバリア性が得られる。

[化3]



〔式（3）において、X<sup>2</sup>は芳香環構造又は脂環構造を表し、n<sub>3</sub>は2～6の整数を表し、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立して下記式（4）で表される基を表す。〕

[化4]



（式（4）において、Y<sup>1</sup>及びY<sup>3</sup>はそれぞれ独立して2価の炭化水素基又は酸素原子を表し、Y<sup>2</sup>は3価の炭化水素基又は窒素原子を表し、n<sub>4</sub>及びn<sub>6</sub>はそれぞれ独立して0～3の整数を表し、n<sub>5</sub>は0又は1を表し、n<sub>7</sub>は1又は2を表し、n<sub>5</sub>が0のときn<sub>7</sub>は1であり、n<sub>5</sub>が1のときn<sub>7</sub>は2である。）〕

[0020] 上記リチウム部分固定型スメクタイトの陽イオン交換容量は、1～70 meq/100gであることが好ましい。これにより、水蒸気バリア性及び酸

素バリア性がより一層優れたものとなる。

[0021] 上記リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、樹脂組成物の不揮発分全量に対し、3～70質量%であることが好ましい。このような含有量にすることで、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れるとともに成形性がより一層優れたものとなる。

[0022] 本発明は、一側面において、上述した樹脂組成物の成形体、及びこの成形体を基材上に備える積層体（基材と、該基材上に設けられた成形体と、を備える積層体）、を提供する。

[0023] 上述した樹脂組成物によれば、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れる樹脂膜が得られるため、上述した樹脂組成物は、ガスバリア材、コーティング材、接着剤等の用途に好適に利用可能である。

### 発明の効果

[0024] 本発明によれば、ガスバリア性、特に水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れる樹脂膜を得ることができる樹脂組成物の提供が可能となる。

### 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0026] <樹脂組成物>

一実施形態の樹脂組成物は、ウレタン樹脂と、リチウム部分固定型スメクタイトとを含有する。

[0027] （リチウム部分固定型スメクタイト）

スメクタイトとは、層構造を有するフィロケイ酸塩鉱物（層状粘土鉱物）の一種である。スメクタイトの具体的な構造としては、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、スティーブンサイト、ソーコナイト等の構造が知られている。これらのうち、粘土材料の構造としてはモンモリロナイト及びスティーブンサイトからなる群より選択される少なくとも一種の構造が好ましい。これらの構造は、八面体シートの金属元素の一部に、低原子価金属元素との同型置換、欠陥等を有する。そのため、八面体シー

トが負に帯電している。その結果、これらの構造は八面体シートに空きサイトを有しており、これらの構造を有するスメクタイトでは、後述するようにリチウムイオンが移動後に安定して存在できる。

[0028] 保有する陽イオンがリチウムイオンであるスメクタイトをリチウム型スメクタイトという（但し、本明細書において、後述するリチウム部分固定型スメクタイトは除く。）。スメクタイトの有する陽イオンをリチウムイオンに交換する方法としては、例えば天然のナトリウム型スメクタイトの分散液（分散スラリー）に、水酸化リチウム、塩化リチウム等のリチウム塩を添加し、陽イオン交換させる方法が挙げられる。分散液中に添加するリチウムの量を調節することで、得られるリチウム型スメクタイトの浸出陽イオン量に占めるリチウムイオンの量を適宜に調節することができる。また、リチウム型スメクタイトは、陽イオン交換樹脂をリチウムイオンにイオン交換した樹脂を用いたカラム法、又はバッチ法によっても得ることができる。

[0029] 実施形態において、リチウム部分固定型スメクタイトとは、リチウム型スメクタイトにおけるリチウムイオンの一部が八面体シートの空きサイトに固定化されたスメクタイトのことをいう。リチウム部分固定型スメクタイトは、例えばリチウム型スメクタイトの加熱処理により、層間のリチウムイオンが八面体シートの空きサイトに固定化されることで得られる。リチウムイオンが固定化されることで、スメクタイトが耐水化される。

[0030] リチウムを部分固定する加熱処理の温度条件は、リチウムイオンを固定化できれば特に制限はない。後述するように、陽イオン交換容量（C E C : C a t i o n E x c h a n g e C a p a c i t y）が小さい場合、リチウム部分固定型スメクタイトを配合した樹脂組成物の水蒸気バリア性及び酸素バリア性がより向上する。そこで、リチウムイオンを効率的に固定化し、陽イオン交換容量を大きく低下させる観点から、150℃以上で加熱することが好ましい。上記加熱処理の温度は、より好ましくは150～600℃であり、更に好ましくは180～600℃であり、特に好ましくは200～500℃であり、最も好ましくは250～500℃である。上記温度で加熱する

ことにより、陽イオン交換容量をより効率的に低下させることができると同時に、スメクタイト中の水酸基の脱水反応等を抑えることができる。上記加熱処理は開放系の電気炉で実施することが好ましい。この場合、加熱時の相対湿度は5%以下となり、圧力は常圧となる。上記加熱処理の時間は、リチウムを部分的に固定できれば特に制限はないが、生産の効率性の観点から、0.5～48時間とすることが好ましく、1～24時間とすることがより好ましい。

[0031] リチウム部分固定型スメクタイトであるか否かは、X線光電子分光（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）分析によって判断できる。具体的には、XPS分析によって測定されるXPSスペクトルにおける、Liイオン由来の結合エネルギーのピーク位置を確認する。例えば、スメクタイトがモンモリロナイトである場合、リチウム型スメクタイトを加熱処理等によりリチウム部分固定型スメクタイトとすることで、XPSスペクトルにおけるLiイオン由来の結合エネルギーのピーク位置が57.0 eVから55.4 eVへシフトする。したがって、スメクタイトがモンモリロナイトである場合、55.4 eVの結合エネルギーピークを有するか否かによって部分固定型であるか否かを判断できる。

[0032] リチウム部分固定型スメクタイトの陽イオン交換容量は、水蒸気バリア性及び酸素バリア性（例えば高湿度下での酸素バリア性）により一層優れる観点から、好ましくは70 meq/100 g以下であり、より好ましくは60 meq/100 g以下である。リチウム部分固定型スメクタイトの陽イオン交換容量は、水蒸気バリア性及び酸素バリア性（例えば高湿度下での酸素バリア性）により一層優れる観点から、1 meq/100 g以上であり、より好ましくは5 meq/100 g以上であり、更に好ましくは10 meq/100 g以上である。これらの観点から、リチウム部分固定型スメクタイトの陽イオン交換容量は、1～70 meq/100 gであり、より好ましくは5～70 meq/100 gであり、更に好ましくは10～60 meq/100 gである。例えば、スメクタイトがモンモリロナイトの場合、通常、イオン

交換容量は80～150 meq/100 g 程度であるが、部分固定化処理を行うことで5～70 meq/100 g とすることができる。リチウム部分固定型スメクタイトの陽イオン交換容量は、60 meq/100 g 未満であってよく、50 meq/100 g 以下であってもよい。例えば、リチウム部分固定型スメクタイトの陽イオン交換容量は、1 meq/100 g 以上60 meq/100 g 未満であってよく、5 meq/100 g 以上60 meq/100 g 未満であってよく、10 meq/100 g 以上60 meq/100 g 未満であってよい。

[0033] スメクタイトの陽イオン交換容量は、Schollenberger法（粘土ハンドブック第三版、日本粘土学会編、2009年5月、p. 453～454）に準じた方法で測定することができる。より具体的には、日本ベントナイト工業会標準試験方法JBAS-106-77に記載の方法で測定することができる。

[0034] スメクタイトの浸出陽イオン量は、スメクタイトの層間陽イオンをスメクタイト0.5 g に対して100 mLの1 M酢酸アンモニウム水溶液を用いて4時間以上かけて浸出させ、得られた溶液中の各種陽イオンの濃度を、ICP発光分析、原子吸光分析等により測定し、算出することができる。

[0035] リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、好ましくは3質量%以上である。リチウム部分固定型スメクタイトの含有量が不揮発分全量に対し3質量%以上である場合、水蒸気バリア性及び酸素バリア性（例えば高湿度下での酸素バリア性）がより一層優れたものとなる。同様の観点から、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、5質量%以上、7質量%以上、9質量%以上、10質量%以上、15質量%以上、18質量%以上、20質量%以上、25質量%以上又は30質量%以上であってよい。リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、好ましくは、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、70質量%以下である。リチウム部分固定型スメクタイトの含有量が70質量%以下である場合、樹脂組成物の成形性がより一層優れたものとなり、

かつ、基材への密着性が向上する。また、高湿度下においてより高い酸素バリア性が得られる。同様の観点から、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、50質量%以下、45質量%以下、40質量%以下、35質量%以下、30質量%以下であってよい。上述の上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。すなわち、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、例えば、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、3～70質量%、3～50質量%、3～35質量%、5～35質量%、5～30質量%、7～30質量%、7～30質量%、9～30質量%、10～30質量%等であってよい。本明細書中の同様の記載においても、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせ可能である。なお、不揮発分とは、樹脂組成物全質量から、希釈溶剤質量、並びに、ウレタン樹脂、修飾剤及び各種添加剤に含まれる揮発成分質量を除く質量とする。

[0036] (ウレタン樹脂)

ウレタン樹脂とはウレタン結合を有する化合物であり、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量は特に限定はないが、500～1000000であることが好ましい。ウレタン結合は、例えば、ポリイソシアネート化合物と1分子中に2個以上の水酸基を含有するポリオールとを、反応させることで得ることができる。すなわち、ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートの反応物であることが好ましい。

[0037] 樹脂組成物は、ウレタン樹脂を合成し、合成されたウレタン樹脂とリチウム部分固定型スメクタイトと混合して得られたものであってもよく、ポリイソシアネートとポリオールとリチウム部分固定型スメクタイトとを配合したのち、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることで得られたものであってもよい。更には、ウレタン原料の一方（ポリイソシアネート及びポリオールのいずれか一方）とリチウム部分固定型スメクタイトを混合しておき、その後、ウレタン原料の他方と混合してもよい。いずれの場合においても、スズ系化合物等のウレタン触媒を用いてもよい。

- [0038] ポリオールは、水酸基を2つ以上有する化合物であればよい。ポリオールとしては、例えば脂肪族ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、ダイマージオール等が挙げられる。これらのポリオールは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリオールの水酸基価は特に限定はないが、20～300 (mg KOH/g) が好ましい（例えば、JIS K1557-1に拠る。）。
- [0039] 脂肪族ポリオールとしては、例えば炭素原子数2～6のアルキレンジオールが挙げられる。炭素原子数2～6のアルキレンジオールは、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のジオール等が挙げられる。
- [0040] ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールブロック共重合体、プロピレングリコールプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加体、グリセリンプロピレンオキサイド付加体、エチレンジアミンプロピレンオキサイド付加体、エチレンジアミンプロピレンオキサイド付加体、ソルビトール系プロピレンオキサイド付加体、シュークローズ系プロピレンオキサイド付加体、プロピレンオキサイド・エチレンオキサイドランダムポリエーテル等が挙げられる。
- [0041] ポリカーボネートポリオールとしては、一般式  $\text{HO}-\text{R}-[\text{(OCO)}-\text{R}]_n-\text{OH}$  (Rは二価の有機基、nは1以上の数) で表されるものが挙げられ、Rとしてはアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基、アラルキレン基又はこれらの組合せが挙げられる。nは上述した好ましい水酸基価に相当する数が好ましい。具体的には、旭化成株式会社製のデュラノール

G 3 4 5 2、G 4 6 7 2、T 5 6 5 1、T 5 6 5 2（いずれも商品名）（デュラノールは登録商標。以下同じ）、三菱ケミカル株式会社製のベネビオールNLB（商品名）（ベネビオールは登録商標）、東ソー株式会社製のニッポラン981、ニッポラン980R、ニッポラン982R、ニッポラン963、ニッポラン964（いずれも商品名）（ニッポランは登録商標）等が挙げられる。

[0042] ポリエステルポリオールとしては、カルボン酸（又はその塩）若しくはジカルボン酸無水物と多価アルコールとの反応物、又はカプロラク톤の開環重合物等が挙げられる。前者の場合、カルボン酸としてはアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、およびこれらジカルボン酸の無水物、又はp-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸等のエステル形成性誘導体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の多塩基酸が適用でき、これらは単独で、又は二種以上の混合物で使用することができる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の炭素数1~12のアルキレンジオールが挙げられる。後者の例としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\beta$ -プロピロラクタム等の開環重合物がある。

[0043] ポリイソシアネートはイソシアネート基を2つ以上有する化合物であればよい。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、脂肪族若しくは脂環族ポリイソシアネート、又はこれらの変性体が挙げられる。芳香族ポリイソシアネートとしては、例えばポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が挙げられる。脂肪族又は脂環族ポリイソシアネ

ートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、又はこれらのイソシアネートの3量体等が挙げられる。ポリイソシアネートの変性体としては、例えばトリメチロールプロパンアダクト型変性体、イソシアヌレート型変性体、ビュレット型変性体、アロファネート型変性体等が挙げられる。これらのポリイソシアネートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0044] ポリイソシアネートとしてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロルヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、*t*-ブタノール、*t*-ペンタノールなどの第3級アルコール類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類、重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

[0045] ウレタン樹脂は、例えば、20～120℃の温度範囲内で、必要に応じてウレタン化触媒を用い、上記ポリオールと上記ポリイソシアネートとを反応させることにより得ることができる。

[0046] ウレタン樹脂がポリオールとポリイソシアネートの反応物である場合、ポリオールの水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比は1/5～1/0.5であることが好ましく、1/3～1/1であることがより好ましい。ポリオールの水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比が上記範囲内であれば、余剰なポリイソシアネートが残留することで接着後に接着層からブリードアウトする可能性がより低くなり、接着性がより良好なものとなる。

[0047] ウレタン樹脂はカルボキシル基を有することが好ましい。この場合、樹脂組成物が、エポキシ基を有する化合物を更に含有することが好ましい。エポキシ基を含有する化合物（エポキシ基含有化合物）の詳細は後述する。

[0048] （その他の成分）

樹脂組成物は、更に修飾剤を含有してもよい。修飾剤としては、カップリング剤、シラン化合物、酸無水物等が挙げられる。樹脂組成物がこれらの修飾剤を含有する場合、リチウム部分固定型スメクタイトの濡れ性が向上し、樹脂組成物への分散性が向上する。修飾剤は、1種を単独で用いてよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0049] カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、アルミカップリング剤等が挙げられる。

[0050] 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、（メタ）アクリル基含有シランカップリング剤、イソシアネート基含有シランカップリング剤等が挙げられる。アミノ基含有シランカップリング剤としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン、N-フェ

ニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤としては、例えば3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。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エトキシシラン等が挙げられる。

[0051] チタン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、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、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、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(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)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等が挙げられる。

[0052] ジルコニウムカップリング剤としては、例えば、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、フッ化ジルコニウム等が挙げられる。

[0053] アルミカップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロポキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

[0054] シラン化合物としては、アルコキシシラン、シラザン、シロキサン等が挙げられる。アルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキ

サン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シラザンとしてはヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。シロキサンとしては加水分解性基含有シロキサン等が挙げられる。

[0055] 酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸アルケニル無水コハク酸等が挙げられる。

[0056] 修飾剤の配合量としては、リチウム部分固定型スメクタイト全量に対し、0.1～50質量%であることが好ましい。修飾剤の配合量は、0.1質量%以上であればリチウム部分固定型スメクタイトの樹脂組成物への分散性がより良好なものとなる。また、修飾剤の配合量は、50質量%以下であれば樹脂組成物に対する修飾剤の機械物性への影響をより抑えることができる。修飾剤の配合量は、好ましくは0.3～30質量%であり、より好ましくは0.5～15質量%である。

[0057] 樹脂組成物は、使用用途に応じて溶剤を含有してもよい。溶剤としては有機溶剤が挙げられ、例えばメチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。溶剤の種類及び使用量は使用用途によって適宜選択すればよい。

[0058] 樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、各種の添加剤（ウレタン樹脂、リチウム部分固定型スメクタイト、修飾剤及び溶剤に該当する化合物は除く）を含有してもよい。添加剤としては、例えば、有機フィラー、無機フィラー、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等）、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、結晶核剤、酸素捕捉剤（酸素捕捉機能を有する化合物）、粘着付与剤、架橋剤、硬化触媒等が例示で

きる。これらの各種添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用される。

- [0059] 添加剤のうち、無機フィラーとしては、金属、金属酸化物、樹脂、鉱物等の無機物及びこれらの複合物が挙げられる。無機フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、チタン、ジルコニア、銅、鉄、銀、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレーク、粘土鉱物等が挙げられる。これらの中でも、ガスバリア性を向上させる目的で、粘土鉱物を使用することが好ましく、粘土鉱物の中でも膨潤性無機層状化合物を使用することがより好ましい。
- [0060] 膨潤性無機層状化合物としては、例えば、含水ケイ酸塩（フィロケイ酸塩鉱物等）、カオリナイト族粘土鉱物（ハロイサイト等）、スメクタイト族粘土鉱物（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スティーブンサイト等）、バーミキュライト族粘土鉱物（バーミキュライト等）などが挙げられる。これらの鉱物は天然粘土鉱物であっても合成粘土鉱物であってもよい。
- [0061] 酸素捕捉機能を有する化合物としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙げられる。
- [0062] 粘着付与剤としては、キシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂等が挙げられる。粘着付与剤を添加することで塗布直後の各種フィルム材料に対する粘着性を向上させることができる。粘着性付与剤の添加量は樹脂組成物全量100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましい。
- [0063] 架橋剤としては、イソシアネート化合物、ポリオール化合物等が挙げられる。架橋剤の含有量は樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、1～10質量%であってよい。
- [0064] 硬化触媒としては、トリフェニルホスフィン等のリン系硬化触媒、イミダ

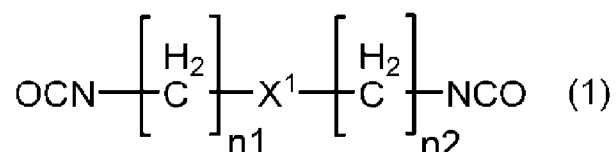
ゾール等のアミン系硬化触媒などが挙げられる。硬化触媒の含有量は樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、0.1～5質量%であってよい。

[0065] 次に、上述した樹脂組成物の好ましい態様について具体的に説明する。

[0066] [第一の実施形態]

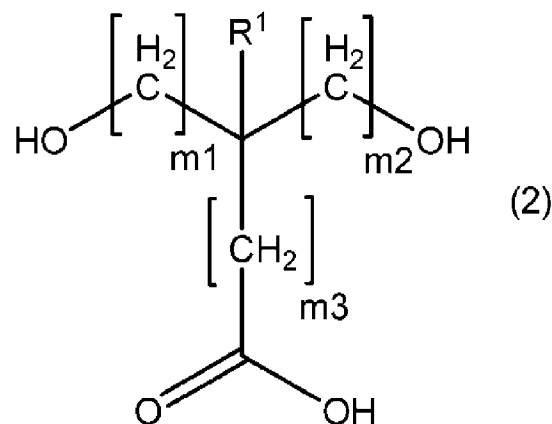
第一の実施形態の樹脂組成物は、式(1)で表される化合物Aと式(2)で表される化合物Bとの反応物(重付加物)である、カルボキシル基を有するウレタン樹脂P1と、リチウム部分固定型スメクタイトと、を含有する。

[化5]



[式(1)中、X<sup>1</sup>は芳香環構造又は脂環構造を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[化6]



[式(2)中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～3の炭化水素基、又はカルボニル基を表し、m<sub>1</sub>～m<sub>3</sub>はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[0067] ウレタン樹脂P1は、化合物Aと化合物Bとの重付加反応(化合物Aのイソシアネート基と化合物Bの水酸基との反応)により得られる反応物(重付加物)であり、カルボキシル基を有するウレタン樹脂である。ウレタン樹脂P1の主鎖の末端は、イソシアネート基であっても水酸基であってもよい。また、ウレタン樹脂P1の主鎖末端は、末端封止剤によって封止されている。

もよい。

[0068] 本実施形態の樹脂組成物は、ウレタン樹脂P1を合成し、合成されたウレタン樹脂P1とリチウム部分固定型スメクタイトとを混合して得られたものであってよく、化合物Aと化合物Bとリチウム部分固定型スメクタイトとを配合したのち、化合物Aと化合物Bとを反応させることで得られたものであってもよい。更には、化合物A及び化合物Bの一方とリチウム部分固定型スメクタイトを混合しておき、その後、化合物A及び化合物Bの他方と混合し、化合物Aと化合物Bとを反応させることで得られたものであってもよい。

[0069] 化合物Aは、上記式(1)で表されるイソシアネート基を有する化合物である。化合物Aにおいて、X<sup>1</sup>は芳香環構造又は脂環構造を表す。本実施形態では、化合物Aが芳香環構造又は脂環構造を有するため、本実施形態の樹脂組成物は高いバリア性を発揮することができる。

[0070] 芳香環構造は、炭素数6～18の芳香環を有する構造(二価の芳香環基)であることが好ましい。このような芳香環構造としては、ベンゼン環構造(フェニレン基)、ナフタレン環構造(ナフチレン基)、フェナントレン環構造(フェナントレニレン基)、アントラセン環構造(アントラセニレン基)等が挙げられる。X<sup>1</sup>における芳香環は、少なくとも1つのフッ素原子により置換されていてもよい。このような芳香環を有する基としては、パーフルオロフェニレン基などが挙げられる。

[0071] 脂環構造は、炭素数3～20の脂環を有する構造(二価の脂環基)であることが好ましい。脂環は、単環であっても縮合環であってもよい。単環の脂環構造としては、シクロアルカン構造(シクロアルキレン基)及びシクロアルケン構造(シクロアルケニレン基)が挙げられる。シクロアルカン構造としては、シクロプロパン構造(シクロプロピレン基)、シクロブタン構造(シクロブチレン基)、シクロペンタン構造(シクロペンチレン基)、シクロヘキサン構造(シクロヘキシレン基)、シクロヘプタン構造(シクロヘプチレン基)、シクロオクタン構造(シクロオクチレン基)、シクロノナン構造(シクロノニレン基)、シクロデカン構造(シクロデカニレン基)、シクロ

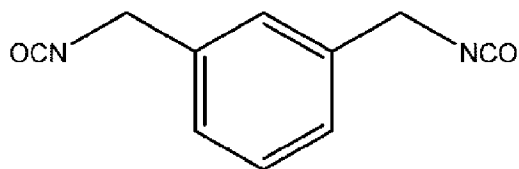
ウンデカン構造（シクロウンデカニレン基）、シクロドデカン構造（シクロドデカニレン基）等が挙げられる。シクロアルケン構造（シクロアルケニレン基）としては、シクロプロペン構造（シクロプロペニレン基）、シクロブテン構造（シクロブテニレン基）、シクロペンテン構造（シクロペンテニレン基）、シクロヘキセン構造（シクロヘキセニレン基）、シクロヘプテン構造（シクロヘプテニレン基）、シクロオクテン構造（シクロオクテニレン基）等が挙げられる。縮合環の脂環構造としては、ビスクロウンデカン構造（ビスクロウンデカニレン基）、デカヒドロナフタレン構造（デカヒドロナフチレン基）、ノルボルネン構造（ノボルネニレン基）、ノルボルナジエン構造（ノルボルナジエニレン基）等が挙げられる。脂環構造は、多環式化合物である、キュバン、バスケットン、ハウサン等の構造であってもよい。

[0072]  $X^1$ は、芳香環と脂環とを組み合わせた環構造であってもよい。 $X^1$ はベンゼン環構造又はナフタレン環構造であることが好ましい。 $X^1$ がベンゼン環構造又はナフタレン環構造である場合、高湿度下においてより高い酸素バリア性が得られる。

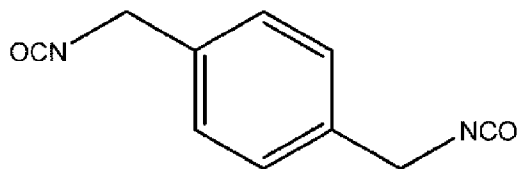
[0073] 式（1）中の $n_1$ 及び $n_2$ は、より高いバリア性が得られる観点から、それぞれ独立して0又は1であることが好ましい。更に高いバリア性が得られる観点では、 $n_1$ 及び $n_2$ の少なくとも一方が1以上であってよい。

[0074] 好ましい化合物Aの具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

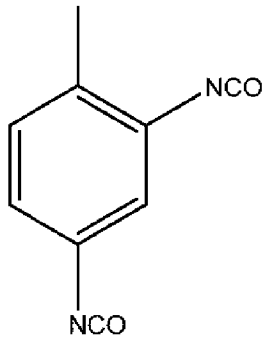
[化7]



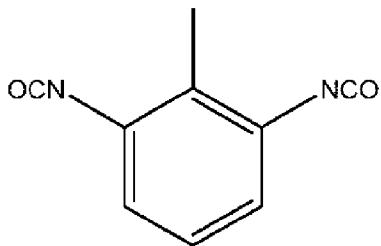
[化8]



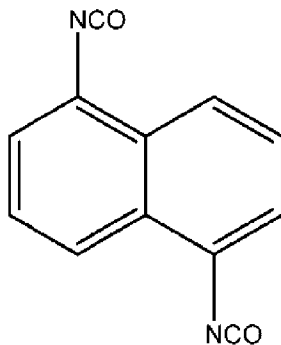
[化9]



[化10]



[化11]



[0075] 化合物Aは1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] 化合物Bは、式(2)で表される、カルボキシル基を有するジオール化合物である。化合物Bは、カルボキシル基を有するため、後述する化合物Cと反応して架橋構造を形成し得る。本実施形態において樹脂組成物が化合物Cを含有する場合、化合物Bと化合物Cとが反応して架橋構造が形成されることにより、高湿度下におけるより高い酸素バリア性が得られる。

[0077] 式(2)において、より高いバリア性が得られる観点から、 $m_1$ 及び $m_2$ は0又は1であることが好ましく、 $m_3$ は0であることが好ましい。高いバ

リア性が得られる観点では、 $m_1$  及び  $m_2$  の少なくとも一方が 1 以上であってよい。また、より高いバリア性が得られる観点から、 $R^1$  は炭素数 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。これらの観点から、より好ましい化合物 B は、 $m_3$  が 0 であり、 $R^1$  が炭素数 1～3 の炭化水素基である化合物である。

[0078] 好ましい化合物 B の具体例としては、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸が挙げられる。

[0079] 化合物 B は 1 種を単独で用いてよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0080] 以上説明したウレタン樹脂 P 1 は、1 種を単独で用いてよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] ウレタン樹脂 P 1 の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、好ましくは 500～100000 であり、より好ましくは 700～50000 である。重量平均分子量が上記範囲であると、優れたガスバリア性が得られやすくなる。ここで、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」と略記する。）測定に基づきポリスチレン換算した値である。

[0082] ウレタン樹脂 P 1 の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、50～97 質量%であってよく、70～93 質量%であってもよく、80～95 質量%であってもよい。すなわち、ウレタン樹脂 P 1 の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、50 質量%以上、70 質量%以上又は 80 質量%以上であってよく、97 質量%以下、93 質量%以下又は 95 質量%以下であってよい。ウレタン樹脂 P 1 の含有量が 50 質量%以上である場合、水蒸気バリア性及び酸素バリア性がより一層優れたものとなる。また、ウレタン樹脂 P 1 の含有量が 97 質量%以下である場合、樹脂組成物の成形性がより一層優れたものとなる。上述のとおり、本実施形態において、不揮発分とは、樹脂組成物全質量から、希釈溶剤質量、並びに、ウレタン樹脂 P 1、修飾剤及び各種添加剤に含まれる揮発成分質量を除く質量である。

[0083] 本実施形態の樹脂組成物は、化合物 C として、エポキシ基を含有する化合

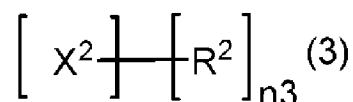
物（エポキシ基含有化合物）を更に含有することが好ましい。化合物Cは、例えば、ウレタン樹脂P1が有するカルボキシル基（化合物Bに由来するカルボキシル基等）と反応して架橋構造を形成する架橋剤として機能する。化合物Cにおけるエポキシ基の数は1以上であり、好ましくは2以上である。エポキシ基の数が2以上であると、より密な架橋構造が形成されるため、高湿度下における酸素バリア性が更に向上する。

[0084] 化合物Cは、芳香族系エポキシ化合物であってよく、脂肪族系エポキシ化合物であってもよい。芳香族系エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、アントラセン、ビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の構造を有する3官能以上のエポキシ化合物、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。脂肪族系エポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0085] 化合物Cとしては、芳香環構造又は脂環構造と、2個以上のエポキシ基と、を有する化合物が好ましい。化合物Cが芳香環構造又は脂環構造を有する

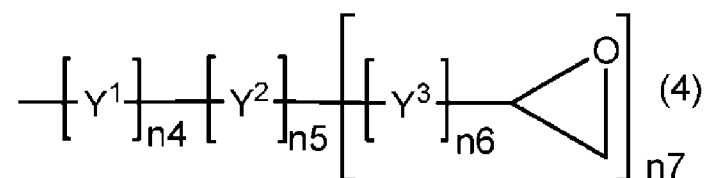
ことにより、より高いバリア性が得られる。また、化合物Cのエポキシ基と化合物Bのカルボキシル基とが反応することで架橋構造が形成されるため、化合物Cが2個以上のエポキシ基を有することにより、高湿度下においてより高い酸素バリア性が得られる。このような化合物の中で好ましい化合物としては、脂環エポキシ基を有するエポキシ化合物（脂環エポキシ化合物）、及び、以下の式（3）で表される化合物が挙げられる。

[化12]



[式（3）において、 $X^2$ は芳香環構造又は脂環構造を表し、 $n3$ は2～6の整数を表し、 $R^2$ はそれぞれ独立して下記式（4）で表される基を表す。

[化13]



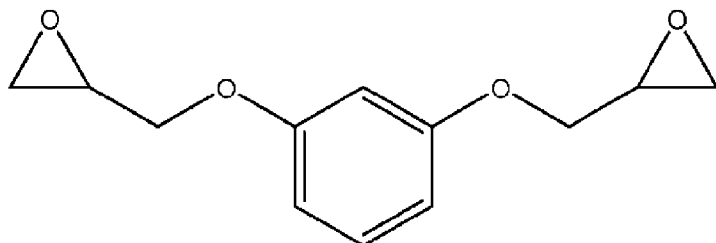
（式（4）において、 $Y^1$ 及び $Y^3$ はそれぞれ独立して2価の炭化水素基又は酸素原子を表し、 $Y^2$ は3価の炭化水素基又は窒素原子を表し、 $n4$ 及び $n6$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表し、 $n5$ は0又は1を表し、 $n7$ は1又は2を表し、 $n5$ が0のとき $n7$ は1であり、 $n5$ が1のとき $n7$ は2である。）]

[0086] 化合物Cが式（3）で表される化合物の場合、 $X^2$ における芳香環構造又は脂環構造としては、上記化合物Aにおける芳香環構造又は脂環構造と同様の構造が挙げられる。中でも、高湿度下においてより高い酸素バリア性が得られる観点から、 $X^2$ は、ベンゼン環構造（フェニレン基）、ナフタレン環構造（ナフチレン基）又はシクロアルカン構造（シクロアルキレン基）であることが好ましい。また、より高いバリア性が得られる観点から、 $Y_1$ は酸素原子であることが好ましい。これらの観点から、 $X^2$ がベンゼン環構造（フェニレ

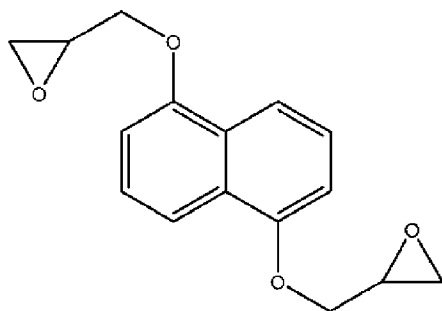
ン基)、ナフタレン環構造(ナフチレン基)又はシクロアルカン構造(シクロアルキレン基)であり、且つ、Y<sup>1</sup>が酸素原子であることが好ましい。

[0087] 化合物Cが式(3)で表される化合物の場合、特に好ましい化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

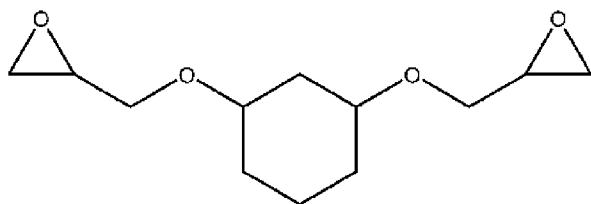
[化14]



[化15]

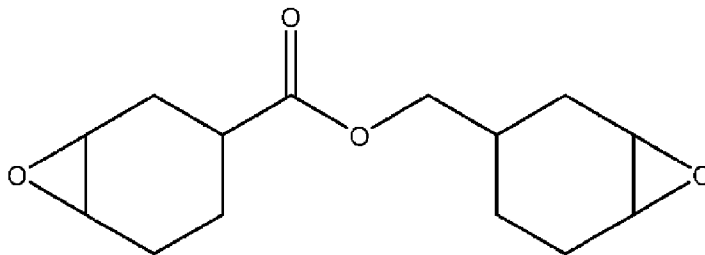


[化16]



[0088] 脂環エポキシ化合物としては、シクロペンテンオキシド基及びシクロヘキセンオキシド基からなる群より選択される少なくとも一種の脂環エポキシ基を有する化合物が好ましい。脂環エポキシ化合物のうち特に好ましい化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

[化17]



[0089] 樹脂組成物は、化合物Cとして、エポキシ基含有シランカップリング剤を含有してもよい。エポキシ基含有シランカップリング剤としては、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エトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0090] 化合物Cは1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0091] 樹脂組成物が化合物Cを含有する場合、樹脂組成物中のカルボキシル基（例えば化合物Bに由来するカルボキシル基）に対するエポキシ基のモル比率は、好ましくは0.1～1.8であり、より好ましくは0.1～1.5である。カルボキシル基に対するエポキシ基のモル比率が0.1以上であると、硬化性に優れ成形性が良好となる。カルボキシル基に対するエポキシ基のモル比率が1.8以下であると、高湿度下において十分な酸素バリア性が得られる。

[0092] 第一の実施形態の樹脂組成物は、他の成分として、上述した修飾剤及び溶剤を含有してよく、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物A、化合物B及び上述した各種の添加剤を更に含有してよい。これらの他の成分の含有量の好ましい範囲は上述のとおりである。なお、化合物A及び化合物Bは、架橋剤として含まれていてもよい。

[0093] [第二の実施形態]

第二の実施形態の樹脂組成物は、ウレタン樹脂P1と化合物Cとの反応物

(例えば、ウレタン樹脂 P 1 が有するカルボキシル基と化合物 C が有するエポキシ基との反応により得られる反応生成物)であるウレタン樹脂 P 2 と、リチウム部分固定型スメクタイトと、を含有する。第二の実施形態における、リチウム部分固定型スメクタイト、並びに、ウレタン樹脂 P 2 を構成する化合物 A、化合物 B 及び化合物 C の詳細は第一の実施形態と同じである。

[0094] ウレタン樹脂 P 2 の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、好ましくは 500~1000000 であり、より好ましくは 700~500000 である。重量平均分子量が上記範囲であると、優れたガスバリア性が得られやすくなる。ここで、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、GPC 測定に基づきポリスチレン換算した値である。

[0095] ウレタン樹脂 P 2 の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、50~97 質量%であってよく、70~97 質量%であってもよく、80~95 質量%であってもよい。すなわち、ウレタン樹脂 P 2 の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、50 質量%以上、70 質量%以上又は 80 質量%以上であってよく、97 質量%以下、93 質量%以下又は 95 質量%以下であってよい。ウレタン樹脂 P 2 の含有量が 50 質量%以上である場合、水蒸気バリア性及び酸素バリア性がより一層優れたものとなる。また、ウレタン樹脂 P 2 の含有量が 97 質量%以下である場合、樹脂組成物の成形性がより一層優れたものとなる。上述のとおり、本実施形態において、不揮発分とは、樹脂組成物全質量から、希釈溶剤質量、並びに、ウレタン樹脂 P 2、修飾剤及び各種添加剤（更には、化合物 A、化合物 B、化合物 C 及びウレタン樹脂 P 1 を含む場合にはこれらの成分）に含まれる揮発成分質量を除く質量である。

[0096] 第二の実施形態の樹脂組成物は、他の成分として、上述した修飾剤及び溶剤を含有していてよく、本発明の効果を損なわない範囲で、化合物 A、化合物 B、化合物 C、ウレタン樹脂 P 1 及び上述した各種の添加剤を更に含有していてよい。これらの他の成分の含有量の好ましい範囲は上述のとおりである。

## [0097] [第三の実施形態]

第三の実施形態の樹脂組成物は、脂環骨格を有するウレタン樹脂と、リチウム部分固定型スメクタイトとを含有する。

[0098] 脂環骨格を有するウレタン樹脂とは、脂環骨格とウレタン結合とを有する化合物である。実施形態のウレタン樹脂は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、500～1000000であることが好ましい。

[0099] 脂環骨格は、脂環構造（脂環式構造）を含む骨格であればよく、単環構造又は多環構造を含んでいてよい。実施形態の脂環骨格を有するウレタン樹脂において、脂環骨格は、橋かけ環（慣用的に縮合環と呼ばれる場合もある。）を含むことが好ましい。橋かけ環は、ジシクロ環又はポリシクロ環であってよい。

[0100] 橋かけ環は、好ましくはジシクロアルカン構造又はトリシクロアルカン構造であり、より好ましくはトリシクロアルカン構造である。トリシクロアルカン構造としては、例えばトリシクロノナン、トリシクロノネン、トリシクロデカン、トリシクロデセン、トリシクロウンデカン、トリシクロドデカン、トリシクロテトラデカン、トリシクロペンタデカン、トリシクロヘキサデカン等の構造が挙げられる。この中でも、好ましくはトリシクロデカン構造である。

[0101] 脂環骨格を有するウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応物であってよい。ここで、ポリオール及びポリイソシアネートの少なくとも一方（いずれか一方又は両方）は、脂環骨格を有してよい。

[0102] 脂環骨格を有するポリオールは、脂環骨格と2つ以上の水酸基とを有する化合物であればよい。具体的には、脂環族ポリオール、脂環族ポリエステルポリオール、脂環族ポリエーテルポリオール、脂環族ポリカーボネートポリオール（例えば、一般式 $\text{HO}-\text{R}^3-[(\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O})-\text{R}^3]_n-\text{OH}$ （ $\text{R}^3$ は二価の有機基、 $n$ は1以上の数）で表され、 $\text{R}^3$ としてシクロアルキレン基を含むもの）、脂環族ポリオレフィンポリオール、脂環族ポリアクリルポリオール

ルが挙げられる。脂環骨格を有するポリオールは、好ましくは脂環族ポリオールであり、より好ましくは橋かけ環を含む脂環骨格を有するポリオールである。橋かけ環を含む脂環骨格を有するポリオールとしては、トリシクロデカンジメタノール（トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>] デカンジメタノール）、ノルボルネンジメタノール、アダマンタンジメタノール等が挙げられる。

[0103] 脂環骨格を有するポリイソシアネートは、脂環骨格と2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であればよい。具体的には、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、ノルボルネンジイソシアネートが挙げられる。脂環骨格を有するポリイソシアネートは、橋かけ環を含む脂環骨格を有していることが好ましい。橋かけ環を含む脂環骨格を有するポリイソシアネートは、ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン又はノルボルネンジイソシアネートであることがより好ましい。

[0104] ポリオール及びポリイソシアネートの一方は、脂環骨格を有していなくてよい。脂環骨格を有しないポリオール及び脂環骨格を有しないポリイソシアネートは、上述したポリオール及びポリイソシアネートの中から選択される少なくとも一種であってよい。

[0105] 実施形態の脂環骨格を有するウレタン樹脂は、例えば、20～120℃の温度範囲内で、必要に応じてウレタン化触媒を用い、ポリオールとポリイソシアネート（但し、少なくとも一方が脂環骨格を有する）とを反応させることにより製造することができる。

[0106] 脂環骨格を有するウレタン樹脂がポリオールとポリイソシアネートとの反応物である場合、ポリオールの水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比は1/5～1/0.5であることが好ましく、1/3～1/0.8であることがより好ましい。ポリオールの水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比が上記範囲内であれば、余剰なポ

リイソシアネートが残留することで接着後に接着層からブリードアウトする可能性がより低くなり、接着性がより良好なものとなる。

[0107] 実施形態では、脂環骨格を有するウレタン樹脂を1種単独で用いてよく、脂環骨格を有するウレタン樹脂を2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0108] 脂環骨格を有するウレタン樹脂の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分全量に対し、50～97質量%であってよく、70～95質量%であってもよく、80～93質量%であってもよい。脂環骨格を有するウレタン樹脂の含有量が50質量%以上である場合、水蒸気バリア性及び酸素バリア性がより一層優れたものとなる。また、脂環骨格を有するウレタン樹脂の含有量が97質量%以下である場合、樹脂組成物の成形性がより一層優れたものとなる。上述のとおり、本実施形態において、不揮発分とは、樹脂組成物全質量から、希釈溶剤質量、並びに、脂環骨格を有するウレタン樹脂、修飾剤及び各種添加剤に含まれる揮発成分質量を除く質量である。

[0109] 樹脂組成物は、脂環骨格を有するウレタン樹脂を合成し、合成されたウレタン樹脂とリチウム部分固定型スメクタイトと混合して得られたものであってもよく、ポリイソシアネートとポリオールとリチウム部分固定型スメクタイトとを配合したのち、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることで得られたものであってもよい。更には、ウレタン原料の一方（ポリイソシアネート及びポリオールのいずれか一方）とリチウム部分固定型スメクタイトを混合しておき、その後、ウレタン原料の他方と混合してもよい。いずれの場合においても、脂環骨格を有するウレタン樹脂の原料である、ウレタン原料（ポリイソシアネート及びポリオール）の少なくとも一方は、脂環骨格を有してよい。また、いずれの場合においても、スズ系化合物等のウレタン触媒を用いてもよい。

[0110] 上述した樹脂組成物（例えば第一、第二及び第三の実施形態の樹脂組成物）は、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れるため、ガスバリア材として好適に用いることができる。ガスバリア材は、上述した樹脂組成物を含むものであればよい。

[0111] また、上述した樹脂組成物（例えば第一、第二及び第三の実施形態の樹脂組成物）は、コーティング材として好適に用いることができる。コーティング材は、上述した樹脂組成物を含むものであればよい。コーティング材のコーティング方法は特に限定されない。具体的な方法としては、ロールコート、グラビアコート等の各種コーティング方法を例示することができる。また、コーティング装置についても特に限定されない。上述した樹脂組成物は、高いガスバリア性を有することから、ガスバリア用コーティング材として好適に利用可能である。

[0112] また、上述した樹脂組成物（例えば第一、第二及び第三の実施形態の樹脂組成物）は、接着性に優れるため、接着剤として好適に用いることができる。接着剤は、上述した樹脂組成物を含むものであればよい。接着剤の形態には特に限定はなく、液状又はペースト状の接着剤としてもよく、固形状の接着剤としてもよい。上述した樹脂組成物は、高いガスバリア性を有することから、この接着剤はガスバリア用接着剤として好適に利用可能である。

[0113] 液状又はペースト状の接着剤の場合は、使用方法としては特に限定はないが、接着面に塗布後又は接着面の界面に注入後、接着し、硬化させてよい。

[0114] 固形状の接着剤の場合は、粉末状、チップ状、又はシート状に成形した接着剤を、接着面の界面に設置し、熱溶解させることで接着し、硬化させてよい。

[0115] 以上、本発明の一実施形態の樹脂組成物について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されない。

[0116] 例えば、他の実施形態において、樹脂組成物は、リチウム部分固定型スメクタイトと、反応によりウレタン樹脂を形成する原料（ウレタン原料）と、を含むものであってもよい。ウレタン原料は、例えば、コーティング後又は接着後にウレタン樹脂を形成するものであることが好ましく、ポリオールとポリイソシアネートであることが好ましい。ポリオール及びポリイソシアネートの例は、上述のとおりである。これらはコーティング又は接着前は、分離して存在させることができる。すなわち、2液型として適用できる。ポリ

イソシアネートとして、ブロック化イソシアネートを用いる場合は、ウレタン原料を混合状態で存在させることができるため、１液型として適用できる。２液混合型の場合は、ウレタン原料のいずれかの一方（ポリイソシアネート及びポリオールのいずれか一方）又はその両方にリチウム部分固定型スメクタイトを混合しておくことができる。

[0117] 上記他の実施形態の樹脂組成物の好ましい態様について具体的に説明する。

[0118] [第四の実施形態]

第四の実施形態の樹脂組成物は、上記式（１）で表される化合物Ａと、上記式（２）で表される化合物Ｂと、リチウム部分固定型スメクタイトと、を含有し、好ましくは、エポキシ基を有する化合物Ｃを更に含有する。

[0119] 第四の実施形態における、リチウム部分固定型スメクタイト、化合物Ａ、化合物Ｂ及び化合物Ｃの詳細は第一の実施形態と同じである。例えば、樹脂組成物中のカルボキシル基に対するエポキシ基のモル比率は０．１～１．８であることが好ましい。第四の実施形態では、上述した第一の実施形態及び第二の実施形態と比較して工程数を減らすことができる。一方、第一の実施形態及び第二の実施形態では、副反応が起こりにくいため、第四の実施形態と比較して最終的な硬化物の均一性が向上する。

[0120] 化合物Ｂの水酸基に対する化合物Ａのイソシアネート基の当量比は１／５～１／０．５であることが好ましく、１／３～１／０．８であることがより好ましい。化合物Ｂの水酸基に対する化合物Ａのイソシアネート基の当量比が上記範囲内であれば、余剰な化合物Ａが残留し難くなり、残留した化合物Ａが接着後に接着層からブリードアウトする可能性がより低くなる。そのため、接着性がより良好なものとなる。

[0121] 第四の実施形態の樹脂組成物は、上述した修飾剤及び溶剤を含有してよく、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した各種の添加剤を更に含有してよい。

[0122] 上述のとおり、リチウム部分固定型スメクタイトと、ウレタン樹脂Ｐ１又

はウレタン樹脂 P 2 と、を含む樹脂組成物は、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れる。すなわち、第四の実施形態の樹脂組成物において、化合物 A と化合物 B、又は、化合物 A と化合物 B と化合物 C を反応させることで、優れたガスバリア性が発現する。そのため、第四の実施形態の樹脂組成物は、ガスバリア材として好適に用いることができる。ガスバリア材は、第三の実施形態の樹脂組成物を含むものであればよい。

[0123] また、第四の実施形態の樹脂組成物は、コーティング材として好適に用いることができる。また、第四の実施形態の樹脂組成物は、高いガスバリア性を有することから、ガスバリア用コーティング材として好適に利用可能である。コーティング材は、第四の実施形態の樹脂組成物を含むものであればよい。コーティング方法の詳細は上述した実施形態と同じである。

[0124] また、上述のとおり、リチウム部分固定型スメクタイトと、ウレタン樹脂 P 1 又はウレタン樹脂 P 2 と、を含む樹脂組成物は接着性に優れる。すなわち、第四の実施形態の樹脂組成物において、化合物 A と化合物 B、又は、化合物 A と化合物 B と化合物 C を反応させることで、優れた接着性が発現する。そのため、第四の実施形態の樹脂組成物は、接着剤として好適に用いることができる。また、リチウム部分固定型スメクタイトと、上述したウレタン樹脂 P 1 又はウレタン樹脂 P 2 と、を含む樹脂組成物は、高いガスバリア性を有することから、この接着剤はガスバリア用接着剤として好適に利用可能である。接着剤は、第四の実施形態の樹脂組成物を含むものであればよい。接着剤の形態及び使用方法の詳細は上述した実施形態と同じである。

[0125] <成形体>

実施形態の成形体は、上述した樹脂組成物を成形して得ることができる。成形体は、樹脂組成物からなっていてよく、樹脂組成物の硬化物からなっていてよい。成形方法は任意であり、用途によって適時選択すればよい。成形体の形状に制限はなく、板状、シート状、又はフィルム状であってもよく、立体形状を有していてもよく、基材に塗布されたものであってもよく、基材と基材の間に存在する形で成形されたものであってもよい。

[0126] 板状、シート状の成形体を製造する場合、例えば押し出し成形法、平面プレス、異形押し出し成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、真空成形法、射出成形法等を用いて樹脂組成物を成形する方法が挙げられる。また、フィルム状の成形体を製造する場合、例えば溶融押出法、溶液キャスト法、インフレーションフィルム成形、キャスト成形、押出ラミネーション成形、カレンダー成形、シート成形、繊維成形、ブロー成形、射出成形、回転成形、被覆成形が挙げられる。

[0127] 樹脂組成物が液状である場合、塗工により成形してもよい。塗工方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンス法等が挙げられる。

[0128] <積層体>

実施形態の積層体は、上述した成形体を基材上に備えるものである。積層体は2層構造であってもよく、3層構造以上であってもよい。

[0129] 基材の材質は特に限定はなく、用途に応じて適宜選択すればよく、例えば木材、金属、プラスチック、紙、シリコン又は変性シリコン等が挙げられ、異なる素材を接合して得られた基材であってもよい。基材の形状は特に制限はなく、平板、シート状、又は3次元形状全面に、若しくは一部に、曲率を有するもの等目的に応じた任意の形状であってもよい。また、基材の硬度、厚さ等にも制限はない。

[0130] 積層体は、基材上に上述した成形体を積層することで得ることができる。基材上に積層する成形体は、基材に対し直接塗工又は直接成形により形成してもよく、樹脂組成物の成形体を積層してもよい。直接塗工する場合、塗工方法としては特に限定はなく、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法等が挙げられる。直接成形する場合は、インモールド成形、インサー

ト成形、真空成形、押出ラミネート成形、プレス成形等が挙げられる。樹脂組成物の硬化物からなる成形体を積層する場合、未硬化又は半硬化の樹脂組成物層を基材上に積層してから硬化させてもよく、樹脂組成物を完全硬化した硬化物層を基材上に積層してもよい。

- [0131] また、積層体は、樹脂組成物の硬化物に対して基材の前駆体を塗工して硬化させることで得てもよく、基材の前駆体又は樹脂組成物が未硬化若しくは半硬化の状態で接着させた後に硬化させることで得てもよい。基材の前駆体としては特に限定はなく、各種硬化性樹脂組成物等が挙げられる。また、実施形態の樹脂組成物を接着剤として用いることで積層体を作成してもよい。

### 実施例

- [0132] 以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

- [0133] 樹脂組成物に含有させるフィラーとしてはリチウム部分固定型スメクタイト又はリチウム部分固定でないスメクタイトを用いた。リチウム部分固定型スメクタイトは、クミネ工業株式会社製のモンモリロナイト分散スラリー（商品名：RCEC-W、陽イオン交換容量：39.0 meq/100 g）を用いた。この分散スラリー中のリチウム部分固定型スメクタイトの含有量（w/w%）は20%（w/w%）であった。また、リチウム部分固定でないスメクタイトは天然モンモリロナイト（商品名：クニピアF、陽イオン交換容量：108 meq/100 g、クミネ工業株式会社製、クニピアは登録商標）を用いた。

- [0134] 修飾剤としては、シランカップリング剤であるKBM-503（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、商品名、信越化学工業株式会社製）を用いた。

- [0135] （合成例1：カルボキシル基を有するウレタン樹脂の合成）

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、DMPA（2,2-ジメチロールプロパン酸、東京化成工業株式会社製）90質量部、溶媒としてメチルエチルケトン54質量部、及び、テトラヒドロフラン

81質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌した。次いで、XDI（キシリレンジイソシアネート、商品名：タケネート500、三井化学株式会社製）（タケネートは登録商標。以下同じ）56質量部を仕込み、60℃に昇温した。1時間攪拌した後、40℃以下まで温度を下げてから、更にXDI56質量部を仕込み、再度60℃に昇温した。赤外分光法でイソシアネート基の消失が確認されるまで反応を継続した。次いで、希釈溶媒としてメタノール168質量部を加え、カルボキシル基を有するウレタン樹脂「DMPA/XDI」を40質量%含有するポリウレタン溶液1を得た。

[0136]（合成例2：脂環骨格を有するウレタン樹脂の合成）

攪拌装置、温度計、冷却管及び滴下装置を備えたガラスフラスコに、TCDDM（トリシクロデカンジメタノール、東京化成工業株式会社製）79.1質量部、溶媒としてMEK（メチルエチルケトン）52.9質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら60℃に昇温した。次いで、フラスコ内を60℃に保ちながらXDI（キシリレンジイソシアネート、商品名：タケネート500、三井化学株式会社製）47.9質量部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃で5時間攪拌した後、赤外分光法によりイソシアネート基の消失を確認した。次いで、MEK51質量部を加え、脂環骨格を有するウレタン樹脂「TCDDM/XDI」を55質量%含有するポリウレタン溶液2を得た。

[0137]（調製例1）

シランカップリング剤2.4質量部、水0.5質量部、2-プロパノール123質量部、及び0.1mol/lの塩酸0.1質量部を混合し2時間攪拌することによりシランカップリング剤溶液1を調製した。

[0138]（調製例2）

シランカップリング剤25質量部、水5.5質量部、2-プロパノール1278質量部、及び0.1mol/lの塩酸1.3部を混合し2時間攪拌することによりシランカップリング剤溶液2を調製した。

[0139]（調製例3）

シランカップリング剤を5.8質量部、水1.3質量部、2-プロパノール76.5質量部、及び0.1mol/lの塩酸2.4質量部を混合し2時間攪拌することによりシランカップリング剤溶液3を調製した。

[0140] (実施例1)

ポリカーボネートジオール（商品名：デュラノールT5651、旭化成株式会社製）1.00質量部に対して、上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリーを1.74質量部、アセトンを4.27質量部、2-プロパノールを0.48質量部、及びシランカップリング剤溶液1を1.26質量部加え、8時間攪拌保持した。次いで、TMP-XDI（キシリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体、商品名：タケネートD-110N、三井化学株式会社製、固形分量：75質量%）を0.73質量部加えた。これにより、実施例1の樹脂組成物を得た。これを塗工液1とした。

[0141] 塗工液1をコロナ処理された12 $\mu$ mのPETフィルム（東洋紡株式会社製、「E-5100」）のコロナ処理面に、バーコーターを用いて、乾燥後の塗工厚さが2 $\mu$ mになるように塗工した。塗工後のPETフィルムを、塗工後直ぐに120℃の乾燥機中で1分加熱した。その後、130℃の乾燥機中で2時間加熱処理した。これにより、PETフィルム上に実施例1の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例1の積層フィルムを得た。

[0142] 上記実施例1の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して18質量%であった。

[0143] (実施例2)

ポリカーボネートジオール（商品名：デュラノールT5651、旭化成株式会社製）1.00質量部に対して、リチウム部分固定型スメクタイトを18.1質量部、アセトン44.4を質量部、2-プロパノールを5.00質量部、及びシランカップリング剤溶液2を13.1質量部加え、8時間攪拌保持した。次いで、TMP-XDI（キシリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体、商品名：タケネートD-110N、三井化学

株式会社製、固形分量：75質量％）を0.73質量部加えた。これにより、実施例2の樹脂組成物を得た。これを塗工液2とした。

[0144] 塗工液1に代えて塗工液2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上に実施例2の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例2の積層フィルムを得た。

[0145] 上記実施例2の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して70質量％であった。

[0146] （実施例3）

ポリカーボネートジオール（商品名：デュラノールT5651、旭化成株式会社製）の代わりにポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG1000、三菱ケミカル株式会社製、平均分子量1000）を用い、配合量を表1に記載の配合量（単位：質量部）に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により実施例3の樹脂組成物を得た。これを塗工液3とした。

[0147] 塗工液1に代えて塗工液3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上に実施例3の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例3の積層フィルムを得た。

[0148] 上記実施例3の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して18質量％であった。

[0149] （実施例4）

容器中に、ポリウレタン溶液1を2.5質量部、上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリーを1.1質量部、メタノールを0.5質量部、及びアセトニトリルを1.1質量部加え、8時間攪拌保持した。これにより、実施例4の樹脂組成物を得た。これを塗工液4とした。

[0150] 塗工液1に代えて塗工液4を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上に実施例4の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例4の積層フィルムを得た。

[0151] 上記実施例4の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して18質量%であった。

[0152] （実施例5）

容器中に、ポリウレタン溶液1を2.5質量部、上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリーを0.35質量部、メタノールを0.5質量部、アセトニトリルを0.35質量部、及び硬化触媒としてトリフェニルホスフィンを0.013質量部加え、8時間攪拌保持した。次いで、レゾルシノールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX201、ナガセケムテックス株式会社製）（デナコールは登録商標。以下同じ）を0.32質量部加えた。これにより、実施例5の樹脂組成物を得た。これを塗工液5とした。

[0153] 塗工液1に代えて塗工液5を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上に実施例5の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例5の積層フィルムを得た。

[0154] 上記実施例5の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して5質量%であった。

[0155] （実施例6～10）

各成分の配合量を表3に記載の配合量（単位：質量部）に変更したこと以外は、実施例5と同様の方法により実施例6～10の樹脂組成物を得た。これらを塗工液6～10とした。また、塗工液1に代えて塗工液6～10をそれぞれ用いたこと以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上に実施例6～10の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例6～10の積層フィルムを得た。

[0156] 実施例6～10の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は、それぞれ、不揮発分全量に対して10質量%、18質量%、30質量%、50質量%及び70質量%であった。

[0157] （実施例11）

容器中に、ポリウレタン溶液 1 を 2.5 質量部、上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリーを 1.49 質量部、メタノールを 0.5 質量部、アセトニトリルを 1.49 質量部、及び硬化触媒としてトリフェニルホスフィン を 0.014 質量部加え、8 時間攪拌保持した。次いで、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（商品名：セロキサイド 2021P、株式会社ダイセル製）（セロキサイドは登録商標）を 0.36 質量部加えた。これにより、実施例 11 の樹脂組成物を得た。これを塗工液 11 とした。

[0158] 塗工液 1 に代えて塗工液 11 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に実施例 11 の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例 11 の積層フィルムを得た。

[0159] 上記実施例 11 の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して 18 質量%であった。

[0160] （実施例 12）

ポリウレタン溶液 2 を 3.5 質量部、上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリーを 2.65 質量部、MEK を 4.86 質量部、アセトニトリルを 2.65 質量部、及びシランカップリング剤溶液 3 を 0.86 質量部加え、8 時間攪拌保持した。次いで、XDI（キシリレンジイソシアネート、商品名：タケネート 500、三井化学株式会社製）を 0.46 質量部加えた。これにより、実施例 12 の樹脂組成物を得た。これを塗工液 12 とした。

[0161] 塗工液 1 に代えて塗工液 12 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に実施例 12 の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例 12 の積層フィルムを得た。

[0162] 上記実施例 12 の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して 18 質量%であった。

[0163] （実施例 13）

ポリウレタン溶液 2 を 3.5 質量部、上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリーを 27.8 質量部、MEK を 2.0 質量部、アセトン を 27.8 質量部、及びシランカップリング剤溶液 3 を 9.1 質量部加え、8 時間攪拌保持した。次いで、XD I（キシリレンジイソシアネート、商品名：タケネート 500、三井化学株式会社製）を 0.46 質量部加えた。これにより、実施例 13 の樹脂組成物を得た。これを塗工液 13 とした。

[0164] 塗工液 1 に代えて塗工液 13 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に実施例 13 の樹脂組成物の成形体を形成し、実施例 13 の積層フィルムを得た。

[0165] 上記実施例 13 の樹脂組成物及び成形体において、リチウム部分固定型スメクタイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して 70 質量%であった。

[0166]（比較例 1）

ポリカーボネートジオール（商品名：デュラノール T5651、旭化成株式会社製）1.00 質量部に対して、上記天然モンモリロナイトを 3.62 質量部、アセトン を 44.4 質量部、2-プロパノール を 5.00 質量部、及びシランカップリング剤溶液 1 を 13.1 質量部加え、8 時間攪拌保持した。次いで、TMP-XD I（キシリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体、商品名：タケネート D-110N、三井化学株式会社製、固形分量：75 質量%）を 0.73 質量部加えた。これにより、比較例 1 の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液 1 とした。

[0167] 塗工液 1 に代えて比較塗工液 1 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に比較例 1 の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例 1 の積層フィルムを得た。

[0168] 上記比較例 1 の樹脂組成物及び成形体において、天然モンモリロナイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して 70 質量%であった。

[0169]（比較例 2）

上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリー及びシランカップリン

グ剤溶液 1 を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液 2 とした。塗工液 1 に代えて比較塗工液 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に比較例 2 の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例 2 の積層フィルムを得た。

[0170] (比較例 3)

上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリー及びシランカップリング剤溶液 1 を用いなかったこと以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 3 の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液 3 とした。塗工液 1 に代えて比較塗工液 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に比較例 3 の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例 3 の積層フィルムを得た。

[0171] (比較例 4)

ポリウレタン溶液 1 を 2.5 質量部、上記天然モンモリロナイトを 3.12 質量部、メタノールを 0.5 質量部、アセトニトリルを 3.12 質量部、及び硬化触媒としてトリフェニルホスフィン を 0.013 質量部加え、8 時間攪拌保持した。次いで、レゾルシノールジグリシジルエーテル（商品名：デナコール EX201、ナガセケムテックス株式会社製）を 0.32 質量部加えた。これにより、比較例 4 の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液 4 とした。

[0172] 塗工液 1 に代えて比較塗工液 4 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に比較例 4 の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例 4 の積層フィルムを得た。

[0173] 上記比較例 4 の樹脂組成物及び成形体において、天然モンモリロナイトの含有量（フィラー量）は不揮発分全量に対して 70 質量%であった。

[0174] (比較例 5)

ポリウレタン溶液 1 を 2.5 質量部、メタノールを 0.5 質量部、アセトニトリルを 0.46 質量部、及び硬化触媒としてトリフェニルホスフィン を 0.013 質量部加え、8 時間攪拌保持した。次いで、レゾルシノールジグリシジルエーテル（商品名：デナコール EX201、ナガセケムテックス株

式会社製)を0.32質量部加えた。これにより、比較例5の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液5とした。

[0175] 塗工液1に代えて比較塗工液5を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、PETフィルム上に比較例5の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例5の積層フィルムを得た。

[0176] (比較例6)

ポリウレタン溶液2を3.5質量部、上記天然モンモリロナイトを5.6質量部、MEK2.0質量部、アセトンを27.8質量部、及びシランカップリング剤溶液3を9.1質量部加え、8時間攪拌保持した。次いで、XDI(キシリレンジイソシアネート、商品名:タケネート500、三井化学株式会社製)を0.46質量部加えた。これにより、比較例6の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液6とした。

[0177] 塗工液1に代えて比較塗工液6を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、PETフィルム上に比較例6の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例6の積層フィルムを得た。

[0178] 上記比較例6の樹脂組成物及び成形体において、天然モンモリロナイトの含有量(フィラー量)は不揮発分全量に対して70質量%であった。

[0179] (比較例7)

上記リチウム部分固定型スメクタイト分散スラリー、アセトニトリル及びシランカップリング剤溶液3を用いなかったこと以外は、実施例12と同様にし、比較例7の樹脂組成物を得た。これを比較塗工液7とした。塗工液1に代えて比較塗工液7を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、PETフィルム上に比較例7の樹脂組成物の成形体を形成し、比較例7の積層フィルムを得た。

[0180] <評価>

実施例1~13及び比較例1~7の積層フィルムについて成膜性、酸素透過性及び水蒸気透過性を評価した。評価結果は表1~4に示す。なお、成膜性、酸素透過性及び水蒸気透過性の評価は以下の方法で実施した。

## [0181] (成膜性)

成膜性は、積層フィルムの塗工面が平滑である場合は「A」、塗工面が平滑でない場合は「B」と評価した。

## [0182] (酸素透過率)

酸素透過率の測定は、JIS-K7126（等圧法）に準じ、モコン社製酸素透過率測定装置OX-TRAN1/50を用いて、温度23℃、湿度0%RHの雰囲気下、及び、温度23℃、湿度90%RHの雰囲気下で実施した。なお、RHとは相対湿度を表す。

## [0183] (水蒸気透過率)

水蒸気透過率の測定は、JIS-K7129に準じ、イリノイ社製水蒸気透過率測定装置7001を用いて、温度40℃、湿度90%RHの雰囲気下で測定した。

## [0184] [表1]

|    |                                          |               | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|----|------------------------------------------|---------------|------|------|------|------|
| 組成 | 樹脂                                       | デュラノールT5651   | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
|    |                                          | タケネートD—110N   | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.73 |
|    | 溶媒                                       | アセトン          | 4.27 | 44.4 | 44.4 | 4.27 |
|    |                                          | 2-プロパノール      | 0.48 | 5.00 | 5.00 | 0.48 |
|    | フィラー                                     | RCEC-W(NV20%) | 1.74 | 18.1 | —    | —    |
|    |                                          | クニピアF         | —    | —    | 3.62 | —    |
|    | 修飾剤                                      | シランカップリング剤溶液  | 1.26 | 13.1 | 13.1 | —    |
|    | フィラー含有量(質量%)                             |               | 18   | 70   | 70   | —    |
| 評価 | 酸素透過率 0%RH (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)  |               | 44   | 40   | 94   | 144  |
|    | 酸素透過率 90%RH (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm) |               | 45   | 60   | 75   | 117  |
|    | 水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)           |               | 23   | 30   | 35   | 50   |
|    | 成膜性                                      |               | A    | B    | B    | A    |

## [0185]

[表2]

|    |                                          |               | 実施例3 | 比較例3 |
|----|------------------------------------------|---------------|------|------|
| 組成 | 樹脂                                       | PTMG1000      | 1.00 | 1.00 |
|    |                                          | タケネートD—110N   | 0.73 | 0.73 |
|    | 溶媒                                       | アセトン          | 4.27 | 4.27 |
|    |                                          | 2-プロパノール      | 0.48 | 0.48 |
|    | フィラー                                     | RCEC-W(NV20%) | 1.74 | —    |
|    | 修飾剤                                      | シランカップリング剤溶液  | 1.26 | —    |
|    | フィラー含有量(質量%)                             |               | 18   | —    |
| 評価 | 酸素透過率 0%RH (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)  |               | 38   | 153  |
|    | 酸素透過率 90%RH (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm) |               | 90   | 118  |
|    | 水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)           |               | 29   | 51   |
|    | 成膜性                                      |               | A    | A    |

[0186]

[表3]

| 組成 | 樹脂                                       | 実施例4 | 実施例5  | 実施例6  | 実施例7  | 実施例8  | 実施例9  | 実施例10 | 実施例11 | 比較例4  | 比較例5  |
|----|------------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |                                          |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 組成 | ポリウレタン溶液1                                | 2.5  | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   | 2.5   |
|    | メタノール                                    | 0.5  | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
|    | アセトニトリル                                  | 1.10 | 0.35  | 0.74  | 1.45  | 2.84  | 6.62  | 15.6  | 1.49  | 3.12  | 0.46  |
|    | RCEC-W(NV20%)                            | 1.10 | 0.35  | 0.74  | 1.45  | 2.84  | 6.62  | 15.6  | 1.49  | —     | —     |
|    | クニピアF                                    | —    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 3.12  | —     |
|    | デナコールEX201                               | —    | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | —     | 0.32  | 0.32  |
| 評価 | 架橋剤                                      | —    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0.36  | —     | —     |
|    | セロキサイド2021P                              | —    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|    | 触媒                                       | —    | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.014 | 0.013 | 0.013 |
|    | トリフェニルホスフィン                              | —    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|    | フイラー含有量(質量%)                             | 18   | 5     | 10    | 18    | 30    | 50    | 70    | 18    | 70    | —     |
|    | 酸素透過率 0%RH (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)  | 0.9  | 34    | 6.4   | 0.8   | 0.04  | 0.1   | 0.1   | 1.6   | 29    | 40    |
| 評価 | 酸素透過率 90%RH (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm) | 5.2  | 35    | 4.7   | 1.2   | 0.1   | 9.2   | 42    | 1.4   | 43    | 45    |
|    | 水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)           | 8.3  | 34    | 20    | 5.9   | 3.8   | 3.2   | 5.1   | 9.2   | 43    | 45    |
|    | 成膜性                                      | A    | A     | A     | A     | A     | B     | B     | A     | B     | A     |

[0187] [表4]

|    |                                          |                     | 実施例12 | 実施例13 | 比較例6 | 比較例7 |
|----|------------------------------------------|---------------------|-------|-------|------|------|
| 組成 | 樹脂                                       | ポリウレタン溶液2           | 3.5   | 3.5   | 3.5  | 3.5  |
|    | 溶媒                                       | アセトン                | －     | 27.8  | 27.8 | －    |
|    |                                          | アセトニトリル             | 2.65  | －     | －    | －    |
|    |                                          | メチルエチルケトン           | 4.86  | 2.00  | 2.00 | 4.86 |
|    | フィラー                                     | RCEC-W(NV20%)       | 2.65  | 27.8  | －    | －    |
|    |                                          | クニピ <sup>®</sup> AF | －     | －     | 5.6  | －    |
|    | 架橋剤                                      | タケネート500            | 0.46  | 0.46  | 0.46 | 0.46 |
|    | 修飾剤                                      | シランカップリング剤溶液        | 0.86  | 9.1   | 9.1  | －    |
|    | フィラー含有量(質量%)                             |                     | 18    | 70    | 70   | －    |
| 評価 | 酸素透過率 0%RH (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)  |                     | 2     | 2.5   | 40   | 74   |
|    | 酸素透過率 90%RH (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm) |                     | 18    | 30    | 45   | 53   |
|    | 水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ・day)           |                     | 5.4   | 8.5   | 31   | 35   |
|    | 成膜性                                      |                     | A     | B     | B    | A    |

[0188] 表1に示す実施例1～2と比較例1～2との対比、表2に示す実施例3と比較例3との対比、表3に示す実施例4～11と比較例4～5との対比、及び、表4に示す実施例12～13と比較例6～7との対比より、リチウム部分固定型スメクタイトとウレタン樹脂とを組み合わせることで優れたガスバリア性が得られることが確認された。

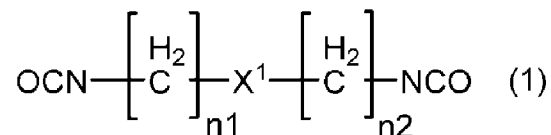
### 産業上の利用可能性

[0189] 本発明の樹脂組成物は、ガスバリア性、特に水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れることから、包装材料を始め、電子材料、建築材料等、様々な分野に好適に使用可能である。

## 請求の範囲

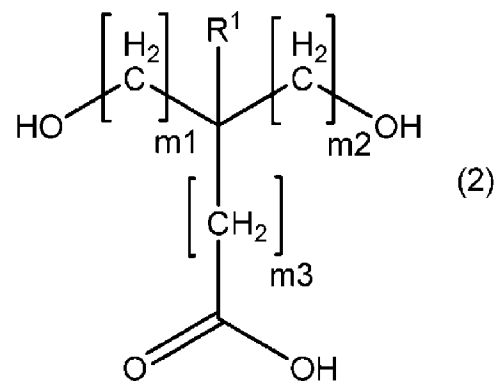
- [請求項1]           ウレタン樹脂と、リチウム部分固定型スメクタイトとを含有する、樹脂組成物。
- [請求項2]           前記ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートの反応物である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3]           前記ウレタン樹脂は、カルボキシル基を有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4]           カルボキシル基を有する前記ウレタン樹脂は、下記式(1)で表される化合物Aと下記式(2)で表される化合物Bとの反応物である、請求項3に記載の樹脂組成物。

[化1]



[式(1)において、 $\text{X}^1$ は芳香環構造又は脂環構造を表し、 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[化2]



[式(2)において、 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1～3の炭化水素基、又はカルボニル基を表し、 $m1 \sim m3$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

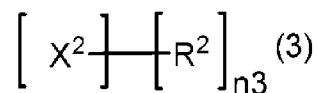
- [請求項5]           前記式(1)の $\text{X}^1$ は、ベンゼン環構造又はナフタレン環構造を表す、請求項4に記載の樹脂組成物。

[請求項6] エポキシ基を有する化合物Cを更に含有する、請求項3～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記化合物Cは、芳香環構造又は脂環構造と、2個以上のエポキシ基と、を有する、請求項6に記載の樹脂組成物。

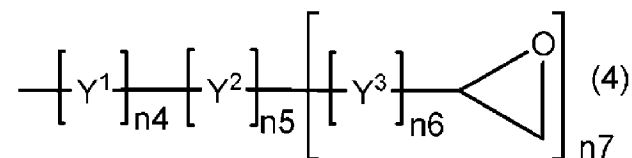
[請求項8] 前記化合物Cは、下記式(3)で表される化合物である、請求項7に記載の樹脂組成物。

[化3]



[式(3)において、 $X^2$ は芳香環構造又は脂環構造を表し、 $n3$ は2～6の整数を表し、 $R^2$ はそれぞれ独立して下記式(4)で表される基を表す。

[化4]

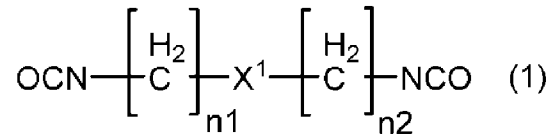


(式(4)において、 $Y^1$ 及び $Y^3$ はそれぞれ独立して2価の炭化水素基又は酸素原子を表し、 $Y^2$ は3価の炭化水素基又は窒素原子を表し、 $n4$ 及び $n6$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表し、 $n5$ は0又は1を表し、 $n7$ は1又は2を表し、 $n5$ が0のとき $n7$ は1であり、 $n5$ が1のとき $n7$ は2である。)]

[請求項9] 前記ウレタン樹脂は、

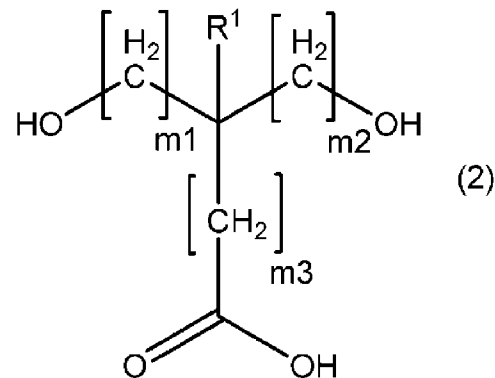
下記式(1)で表される化合物Aと下記式(2)で表される化合物Bとの反応物である、カルボキシル基を有するウレタン樹脂と、エポキシ基を有する化合物Cと、の反応物である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[化5]



[式(1)において、 $\text{X}^1$ は芳香環構造又は脂環構造を表し、 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[化6]



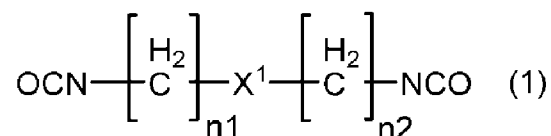
[式(2)において、 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1～3の炭化水素基、又はカルボニル基を表し、 $m1 \sim m3$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[請求項10] 前記ウレタン樹脂は脂環骨格を有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記脂環骨格は橋かけ環を含む、請求項10に記載の樹脂組成物。

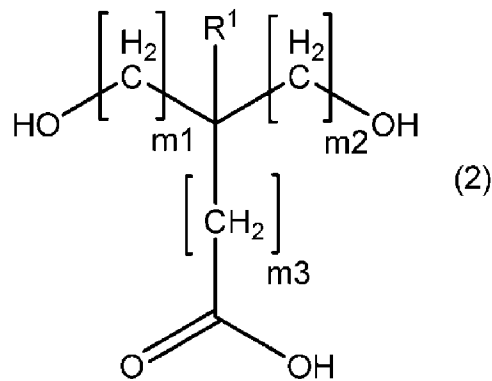
[請求項12] 下記式(1)で表される化合物Aと、下記式(2)で表される化合物Bと、リチウム部分固定型スメクタイトと、を含有する、樹脂組成物。

[化7]



[式(1)において、 $\text{X}^1$ は芳香環構造又は脂環構造を表し、 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[化8]



[式(2)において、 $R^1$ は水素原子、炭素数1～3の炭化水素基、又はカルボニル基を表し、 $m_1 \sim m_3$ はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。]

[請求項13] 前記リチウム部分固定型スメクタイトは、陽イオン交換容量が1～70 meq/100gである、請求項1～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 前記リチウム部分固定型スメクタイトの含有量は、前記樹脂組成物の不揮発分全量に対し、3～70質量%である、請求項1～13のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の樹脂組成物の成形体。

[請求項16] 基材と、該基材上に設けられた請求項15に記載の成形体と、を備える積層体。

[請求項17] 請求項1～14のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むガスバリア材。

[請求項18] 請求項1～14のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むコーティング材。

[請求項19] 請求項1～14のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む接着剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010021

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L75/04 (2006.01) i, B32B27/18 (2006.01) i, B32B27/40 (2006.01) i,  
C08K3/34 (2006.01) i, C09D7/62 (2018.01) i, C09D175/04 (2006.01) i,  
C09J11/04 (2006.01) i, C09J175/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L75/04, B32B27/18, B32B27/40, C08K3/34, C09D7/62,  
C09D175/04, C09J11/04, C09J175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No.     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| X<br>A    | CN 102251400 A (SICHUAN UNIVERSITY) 23 November 2011, claims, paragraph [0033], examples (Family: none)                                                                                                                                                                              | 1-5, 10, 12-19<br>6-9, 11 |
| X<br>Y    | JP 2007-277078 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 October 2007, claims, paragraphs [0026], [0059]-[0061], [0100], examples 11-14 (Family: none)                                                                                                 | 1, 13-19<br>1-5, 10-19    |
| X<br>Y    | WO 2011/152500 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 December 2011, claims, paragraphs [0025], [0030], [0031], [0042], [0043], examples & US 2013/007164 A1; claims, paragraphs [0042], [0047], [0048], [0059], [0060], examples & CN 102939199 A | 1, 13-19<br>1-5, 10-19    |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
05 June 2018 (05.06.2018)

Date of mailing of the international search report  
19 June 2018 (19.06.2018)

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010021

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*    | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No.  |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| X<br>Y       | WO 2010/147147 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 December 2010, claims, paragraphs [0020], [0028], [0030], [0031], [0054]-[0056], [0063]-[0071], examples & JP 2011-001237 A & EP 2444374 A1; claims, paragraphs [0020], [0028], [0030], [0031], [0054]-[0056], [0063]-[0071], examples & CN 102448884 A | 1, 13-19<br>1-5, 10-19 |
| X<br>Y       | JP 2012-121777 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 June 2012, claims, paragraphs [0023], [0025]-[0028], [0035]-[0036], [0045], [0050]-[0057], [0060], [0063]-[0065], examples (Family: none)                                                                                                                | 1, 13-19<br>1-5, 10-19 |
| Y<br>A       | JP 2006-193657 A (FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2006, claims, paragraphs [0002], [0035]-[0039], [0042], [0050], [0070]-[0078], examples (Family: none)                                                                                                                                                                                   | 1-5, 10-19<br>6-9      |
| Y<br>A       | JP 2015-044396 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 12 March 2015, claims, paragraphs [0009], [0027]-[0043], [0071], [0141], [0160], [0161], examples & JP 2017-222863 A & US 2016/0159965 A1; claims, paragraphs [0011], [0020]-[0034], [0063], [0158], [0174], [0175], examples & EP 3029082 A1 & TW 201509976 A & CN 105408378 A                       | 1-5, 10-19<br>6-9      |
| A            | JP 2017-031015 A (KUNIMINE INDUSTRIES CO., LTD.) 09 February 2017, claims, examples (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                              | 1-19                   |
| P, X<br>P, A | JP 2017-105991 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 June 2017, claims, examples (Family: none)                                                                                                                                                                                                               | 1-3, 13-19<br>4-12     |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C09D7/62(2018.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L75/04, B32B27/18, B32B27/40, C08K3/34, C09D7/62, C09D175/04, C09J11/04, C09J175/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                      | 関連する<br>請求項の番号            |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| X<br>A          | CN 102251400 A (SICHUAN UNIVERSITY) 2011.11.23, 特許請求の範囲、[0033]、実施例 (ファミリーなし)                           | 1-5, 10, 12-19<br>6-9, 11 |
| X<br>Y          | JP 2007-277078 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.10.25, 特許請求の範囲、[0026]、[0059]-[0061]、[0100]、実施例 11-14 (ファミリーなし) | 1, 13-19<br>1-5, 10-19    |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.06.2018

国際調査報告の発送日

19.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大▲わき▼ 弘子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3346

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                        |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                        | 関連する<br>請求項の番号         |
| X<br>Y                | WO 2011/152500 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011. 12. 08,<br>特許請求の範囲、[0025]、[0030]、[0031]、[0042]、<br>[0043]、実施例<br>& US 2013/0071674 A1; claims、[0042]、[0047]、[0048]、[0059]、[0060]、examples & CN 102939199 A                                                                                     | 1, 13-19<br>1-5, 10-19 |
| X<br>Y                | WO 2010/147147 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 12. 23,<br>特許請求の範囲、[0020]、[0028]、[0030]、[0031]、<br>[0054]—[0056]、[0063]—[0071]、実施例<br>& JP 2011-001237 A & EP 2444374 A1; claims、[0020]、[0028]、[0030]、[0031]、[0054]—[0056]、[0063]—[0071]、examples & CN 102448884 A                             | 1, 13-19<br>1-5, 10-19 |
| X<br>Y                | JP 2012-121777 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012. 06. 28,<br>特許請求の範囲、[0023]、[0025]—[0028]、[0035]<br>—[0036]、[0045]、[0050]—[0057]、[0060]、<br>[0063]—[0065]、実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                           | 1, 13-19<br>1-5, 10-19 |
| Y<br>A                | JP 2006-193657 A (フタムラ化学株式会社) 2006. 07. 27, 特許請求<br>の範囲、[0002]、[0035]—[0039]、[0042]、[0050]、<br>[0070]—[0078]、実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                               | 1-5, 10-19<br>6-9      |
| Y<br>A                | JP 2015-044396 A (三井化学株式会社) 2015. 03. 12, 特許請求の範<br>囲、[0009]、[0027]—[0043]、[0071]、[0141]、<br>[0160]、[0161]、実施例<br>& JP 2017-222863 A & US 2016/0159965 A1; claims、[0011]、<br>[0020]—[0034]、[0063]、[0158]、[0174]、<br>[0175]、examples & EP 3029082 A1 & TW 201509976 A<br>& CN 105408378 A | 1-5, 10-19<br>6-9      |
| A                     | JP 2017-031015 A (クニミネ工業株式会社) 2017. 02. 09, 特許請求<br>の範囲、実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                    | 1-19                   |
| P, X<br>P, A          | JP 2017-105991 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所)<br>2017. 06. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                              | 1-3, 13-19<br>4-12     |