

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-513746

(P2017-513746A)

(43) 公表日 平成29年6月1日 (2017. 6. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B</b> 9/00 (2006. 01)	B 3 2 B 9/00 A	3 E 0 8 6
<b>C 2 3 C</b> 16/40 (2006. 01)	C 2 3 C 16/40	4 D 0 7 5
<b>B 0 5 D</b> 3/10 (2006. 01)	B 0 5 D 3/10 E	4 F 1 0 0
<b>B 0 5 D</b> 5/00 (2006. 01)	B 0 5 D 5/00 Z	4 K 0 3 0
<b>B 0 5 D</b> 7/04 (2006. 01)	B 0 5 D 7/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-504615 (P2017-504615)	(71) 出願人	508328431
(86) (22) 出願日	平成27年4月10日 (2015. 4. 10)		ナノパック、インク、
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月15日 (2016. 11. 15)		アメリカ合衆国、1 9 0 8 7 ペンシルバ
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/025234		ニア州、ウェイン、2 9 0 マスケット
(87) 国際公開番号	W02015/157593		レーン
(87) 国際公開日	平成27年10月15日 (2015. 10. 15)	(74) 代理人	100104411
(31) 優先権主張番号	62/053, 895		弁理士 矢口 太郎
(32) 優先日	平成26年9月23日 (2014. 9. 23)	(72) 発明者	クラヴィッツ、ハワード、エス、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、1 9 0 8 7 ペンシルバ
(31) 優先権主張番号	61/977, 921		ニア州、ウェイン、2 9 0 マスケット
(32) 優先日	平成26年4月10日 (2014. 4. 10)		レーン
(33) 優先権主張国	米国 (US)	F ターム (参考)	3E086 AD01 AD04 AD05 AD06 BA13
			BA15 BA24 BA33 BA35 BB02
			BB05 BB15 BB85 CA01 CA15
			DA08
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸着コーティングと高分子コーティングを併用した強化バリアフィルム

## (57) 【要約】

【解決手段】 本発明はバリアフィルムに関し、( i ) 前記基質面に少なくとも第 1 および第 2 のコーティングを有する基質と、( i i ) 無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する前記第 1 のコーティングと、( i i i ) 前記基質に接着することができる前記第 2 のコーティングであって、前記第 2 のコーティングがポリマーである第 2 のコーティングとを有し、前記バリアフィルムに A S T M F 3 9 2 に記載の G e l b o 型屈曲を行う場合、前記第 2 のコーティングを持たないバリアフィルムと比較し、酸素透過率の低下が抑制される。

【選択図】 図 1

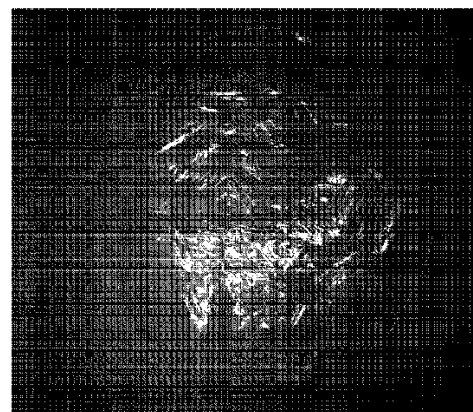


FIGURE 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

バリアフィルムであって、

( i ) 基質であって、当該基質上に少なくとも第 1 および第 2 のコーティングを有する基質と、

( i i ) 無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する第 1 のコーティングと、

( i i i ) 前記基質に接着することができる第 2 のコーティングであって、前記第 2 のコーティングがポリマーである、第 2 のコーティングと

を有し、前記バリアフィルムに A S T M F 3 9 2 に記載の G e l b o 型屈曲を行う場合、前記第 2 のコーティングを持たないバリアフィルムと比較して、酸素透過率の低下が抑制される、バリアフィルム。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記第 2 のコーティングは、ポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマー、および選択的に架橋結合剤を有する、バリアフィルム。

## 【請求項 3】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記第 2 のコーティングは実質的に無機化合物を含まない、バリアフィルム。

## 【請求項 4】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記第 2 のコーティングは、さらに、

( a ) 粘土と、

( b ) 化学的分解防止剤であって、

- リチウム、アルキル C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> アルキルカルボン酸の少なくとも 1 つを有するカチオンの機能性を含む材料と、

- カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、並びにリチウム塩の少なくとも 1 つを有するアニオンと一緒にあったりリチウムカチオンと、

- アンモニア、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンと

のうちの少なくとも 1 つを有する、化学的分解防止剤と、

( c ) 架橋結合剤と

を有する、バリアフィルム。

## 【請求項 5】

請求項 4 記載のバリアフィルムにおいて、前記粘土は、パーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テラシリルマイカナトリウム ( s o d i u m t e r a s i l i l l i c m i c a )、およびナトリウム型テニオライト ( s o d i u m t a e n i o l i t e ) の 1 若しくはそれ以上である、バリアフィルム。

## 【請求項 6】

請求項 4 記載のバリアフィルムにおいて、前記粘土はパーミキュライトを有する、バリアフィルム。

## 【請求項 7】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記第 1 のコーティングが前記第 2 のコーティングと前記基質との間にある、バリアフィルム。

## 【請求項 8】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、下塗が前記第 1 のコーティングと前記第 2 のコーティングとの間にある、バリアフィルム。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載のバリアフィルムにおいて、前記下塗は水系ポリウレタン乳剤に由来する

10

20

30

40

50

、バリアフィルム。

【請求項 10】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記ポリヒドロキシシルポリマーがポリビニルアルコールを有する、バリアフィルム。

【請求項 11】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記基質は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、グリコール化 (glycolized) ポリエステル (PET-G)、ナイロン、二軸延伸ポリプロピレン (BOPP)、延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン (PE)、ポリビニルクロライド、ポリ乳酸 (PLA)、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA)、二軸延伸 PET、二軸延伸 PETG、二軸延伸ナイロン (BON)、二軸延伸ポリエチレン、二軸延伸 PLA、二軸延伸 PHA、ポリビニリデンクロライド (PVDC)、エチレン酢酸ビニール (EVA)、PEEK、およびフッ素化オレフィンを含む、バリアフィルム。

10

【請求項 12】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記バリアフィルムが、ASTM F392 による屈曲後、0%の相対湿度で酸素透過を測定した場合、 $1 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  未満の酸素透過率の変化を示す、バリアフィルム。

【請求項 13】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記基質がポリエステルを含む、バリアフィルム。

20

【請求項 14】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記金属酸化物が酸化アルミニウムを含む、方法。

【請求項 15】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記金属コーティングがアルミニウムを含む、バリアフィルム。

【請求項 16】

請求項 1 記載のバリアフィルムにおいて、前記無機酸化物がシリコン酸化物を含む、バリアフィルム。

【請求項 17】

バリアフィルムを形成する方法であって、第 1 のコーティングと第 2 のコーティングとを基質に沈着させる工程を含む、

30

前記第 1 のコーティングは無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを含む、

前記第 2 のコーティングはポリヒドロキシシルポリマーまたはウレタン含有ポリマーを含む、方法。

【請求項 18】

請求項 17 記載の方法において、前記第 2 のコーティングは、さらに、

(a) 粘土と、

(b) 化学的分解防止剤であって、

- リチウム、アルキル  $C_2 - C_6$  アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ  $C_3 - C_6$  アルキルカルボン酸の少なくとも 1 つを含むカチオンの機能性を含む材料と、

40

- カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、並びにリチウム塩の少なくとも 1 つを含むアニオンと一緒にあったリチウムカチオンと、

- アンモニア、 $C_3 - C_6$  アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンと

のうちの少なくとも 1 つを含む、化学的分解防止剤と

を含む、方法。

【請求項 19】

50

請求項 17 記載の方法において、前記粘土はバーミキュライトを有する、方法。

【請求項 20】

請求項 17 記載の方法において、前記第 1 のコーティングが前記第 2 のコーティングと前記基質との間にある、方法。

【請求項 21】

請求項 17 記載の方法において、前記金属酸化物が酸化アルミニウムを有する、方法。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムを有する製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本出願書類は、2014 年 4 月 10 日に提出された米国特許第 61 / 977 , 921 号明細書および 2014 年 9 月 23 日に提出された米国特許第 62 / 053 , 895 号明細書の利益を請求するものである。各開示は、この参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、蒸着コーティングと高分子コーティングを併用したバリアコーティングフィルムに関する。

【背景技術】

【0003】

20

バリアコーティングされた軟質フィルムは多数の産業で有用であり、様々な気体および蒸気、特に酸素および水の出入りを遅らせる。これらの気体および蒸気は食品を分解させる。例えば、酸素がピーナッツの袋に透過すると、油が酸化して酸敗する。また、水がトマトチップの袋に透過するとチップが濡れてしまう。

【0004】

様々なコーティングが一般的に使用され、特にポリ塩化ビニリデン（「Saran」）は世界的なバリアコーティング市場の主要勢力である。さらに、特定のポリマーはそのバリア特性についても周知であり、固形で使用されるものもあれば、溶媒和させ、軟質フィルムにコーティングとして適用されるものもある。エチレンビニルアルコール（EVOH）は、ポリエチレン（PE）とともに PE / EVOH / PE の多層フィルム構造に同時押出されることが多く、ポリエチレンテレフタレート（ポリエステルまたは PET）軟質フィルムにラミネート加工される。このラミネート加工された PET / EVOH 同時押出構造は、袋または小袋に成形することができる。同様に、ポリビニルアルコール（PVOH）樹脂を水に溶媒和させ、二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）、PET、PE などの軟質フィルムへのコーティングとして適用することができる。また、ポリプロピレン押出シートにより厚い PVOH のコーティングを適用した後に、はるかに薄いコーティングに引き延ばすまたは幅出しするが、これは、物理的特性を向上させるため前記フィルムを二軸延伸する一般的な工程である。溶媒和した PVOH 樹脂は粘土または粘土プレートレットに塗ってフィルムをコーティングすることもでき、前記粘土は PVOH 樹脂のバリア特性を向上し、ガラスの浸透を遅らせる蛇行した経路を形成する。

40

【0005】

酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素は透明なバリアコーティングであり、オングストロームの厚さで、減圧下、フィルム上に蒸着させる。これらのコーティングは一般的に酸素透過率を 2 桁低下させる。例えば、12 ミクロンの厚さの PET フィルムに蒸着させた酸化アルミニウムは、24 時間、23 、1 気圧、0.09 ~ 0.06 cc / 100 in<sup>2</sup> までで酸素透過率を約 6 立方センチメートル / 100 平方インチ（cc / 100 in<sup>2</sup>）低下させる。他の気体透過率および水蒸気透過率も同様に低下する。

【0006】

しかし、これらの酸化金属は傷つきやすく、歴史的にも商業的利用は限られていた。最近、コーティング、特にアクリル系コーティングが AlO<sub>x</sub> 表面に塗布され、ある程度脆

50

弱性を低下させることでバリアの分解を軽減した。例えば、バリアが  $0.06 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  の  $\text{AlOx}$  コーティングされた PET フィルムは、標準的な Gelbo 屈曲装置を用いて 10 倍屈曲させることができ、透過率は  $0.6 \sim 1.0 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  の範囲で一桁、場合によってはそれ以上上昇する。 $\text{AlOx}$  面上にアクリルコーティングを施すと、非屈曲フィルムがコーティングを施していないフィルムと同様のバリアを持ち、このフィルムに Gelbo 屈曲をかけると、再び 1 桁以下でバリアが失われる。アクリルコーティングも良好な傷防止面を提供し、傷つきやすい  $\text{AlOx}$  コーティングを保護する。傷の付いた  $\text{AlOx}$  コーティングはかなりバリア機能が失われ、この喪失は屈曲による喪失と同等である。当然、屈曲またはひっかきによるバリア喪失量は、ハンドリング量と直接比例している。

10

#### 【0007】

当該分野では、水分および酸素バリア特性が向上したフィルム、特に、屈曲、摩耗、およびパッケージハンドリング後もバリア特性を維持するフィルムが必要である。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

一部の観点では、本発明はバリアフィルムに関し、(i) 前記基質面に少なくとも第 1 および第 2 のコーティングを有する基質と、(ii) 無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する前記第 1 のコーティングと、(iii) 前記基質に接着することができる前記第 2 のコーティングであって、前記第 2 のコーティングがポリマーである第 2 のコーティングを有し、前記バリアフィルムに ASTM F392 に記載の Gelbo 型屈曲を行う場合、酸素透過率の低下は第 2 のコーティングを持たないバリアフィルムと比較し、第 2 のコーティングのコーティング重量の関数として低下する可能性がある。一部の実施形態では、前記第 2 のコーティングを  $0.05 \sim 1.0$  グラム / 立方メートルの量で塗布する。

20

#### 【0009】

特定の実施形態では、ASTM F392 による屈曲後、0% の相対湿度で酸素透過を測定した場合、前記フィルムが酸素透過率の変化  $1 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  未満を示した。他の実施形態では、ASTM F392 による屈曲後、0% の相対湿度で酸素透過を測定した場合、酸素透過率の変化が  $0.5 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  未満または  $0.25 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  未満を示した。

30

#### 【0010】

一部の観点では、本発明はバリアフィルムに関し、(i) 前記基質に少なくとも第 1 および第 2 のコーティングを有する基質、(ii) 無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する前記第 1 のコーティング、および (iii) ポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマーを有する前記第 2 のコーティングを有する。

#### 【0011】

一部の実施形態では、前記第 2 のコーティングが実質的に無機化合物を含まない。一部の実施形態では、前記無機化合物が金属化合物およびシリコン含有化合物である。そのような金属化合物は、金属酸化物、金属水酸化物、金属アルコキシドなどである。一部の実施形態では、金属アルコキシドは  $\text{M}(\text{OR})_n$  の化学式であり、式中、M は Si、Ti、Al、および Zr であり、R はメチルまたはエチルなどのアルキル基である。一部の金属化合物は、塩化第一スズ、塩化第二スズ、およびその混合物を含む塩化スズなどの塩化金属である。他の無機化合物は、酸化ケイ素などの無機酸化物を含む。

40

#### 【0012】

一部の実施形態では、前記第 2 のコーティングが、さらに (a) 粘土と、(b) 化学的分解防止剤であって、前記化学的分解防止剤は、

- リチウム、アルキル  $\text{C}_2 - \text{C}_6$  アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ  $\text{C}_3 - \text{C}_6$  アルキルカルボン酸の少なくとも 1 つを有するカチオンの機能性を含む材料と、

50

- カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも1つを有するアニオンを併用したりチウムカチオンと、  
- アンモニア、 $C_3 - C_6$  アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンと  
を有する化学的分解防止剤とを有する。

【0013】

好適な粘土には、パーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テラシリルマイカナトリウム (sodium terasililic mica)、およびナトリウム型テニオライト (sodium taeniolite) が含まれる。特定の実施形態では、前記好適な粘土がパーミキュライトを有する。

10

【0014】

特定の実施形態では、前記ポリヒドロキシル組成物がポリビニルアルコールである。別の実施形態では、使用可能な前記ポリヒドロキシルポリマーがポリビニルアルコール/エチレンビニルアルコール (PVOH/EVOH) ポリマーである。

【0015】

一部の好適な実施形態では、前記第2のコーティングがポリビニルアルコール (PVOH)、ポリエチレンイミン (PEI)、およびウレタンおよびすべての樹脂組成物を対象とした硬化剤を有する。特定の実施形態では、前記好適な硬化剤がエタンジオール (グリオキサルとしても知られる)、炭酸ジルコニウムアンモニウム、多官能性イソシアネート、およびポリアジリジンを含む。

20

【0016】

一部の好適な実施形態では、前記第2のコーティングがポリビニルアルコール、およびポリエチレンイミン (PEI)、および/またはウレタン+すべての樹脂組成物を対象とした硬化剤の混合物を有してもよく、特定の実施形態では、前記好適な硬化剤がエタンジオール、炭酸ジルコニウムアンモニウム、多官能性イソシアネート、およびポリアジリジンを含む。

【0017】

一部の構成では、前記最初のコーティングが前記第2のコーティングと前記基質との間にある。

【0018】

前記第2のコーティングを塗布する前に、選択的に前記第1のコーティングに下塗を施してもよい。前記コーティングは、目的の最終用途に必要な構造上の結合強度を提供する量で塗布することができる。一部の実施形態では、前記コーティングを約0.1~約0.5 g/m<sup>2</sup>の量で塗布する。一部の実施形態では、前記下塗がウレタンを有する。特定の実施形態では、前記バリアフィルムが基質、金属または金属酸化物のコーティングを有する前記基質上の第1層、前記第1のコーティングに塗布された下塗、および下塗に塗布された第2のコーティングを有し、前記第2のコーティングはポリヒドロキシルポリマー (例えば、粘土添加物の有無にかかわらず、PVOH) を有する。

30

【0019】

一部の実施形態では、前記第2のコーティングがさらに接着促進剤を有してもよい。

40

【0020】

前記バリアフィルムには、さらにコーティングが利用されてもよい。例えば、第2のコーティング上にさらにコーティングが塗布され、他のバリア機能を提供してもよい。そのような機能には、水分バリア、耐摩耗性、および接着促進剤を含む。他のフィルム候補には、前記ウレタンおよびPVOHを含む。

【0021】

特定の好適な構成は、前記第1のコーティングが前記第2のコーティング上に沈着したバリアフィルムである。

【0022】

いかなる適切な基質も利用することができるが、好適な基質は、ポリエチレンテレフタ

50

ラート (PET)、グリコール化 (glycolised) ポリエステル (PET-G)、ナイロン、二軸延伸ポリプロピレン (BOPP)、延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン (PE)、ポリビニルクロライド、ポリ乳酸 (PLA)、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA)、二軸延伸 PET、二軸延伸 PETG、二軸延伸 ナイロン (BON)、二軸延伸 ポリエチレン、二軸延伸 PLA、二軸延伸 PHA、ポリビニリデンクロライド (PVDC)、エチレン酢酸ビニール (EVA)、PEEK、フッ素化オレフィン、および他の同様の高性能および産業用フィルムを有する。一部の実施形態では、PE が低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、または直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)、およびその混合物であることにも注意を要する。一部の好適な実施形態では、前記 PE は延伸されている。

10

#### 【0023】

別の観点では、本発明は第1のコーティングおよび第2のコーティングを基質に沈着させる工程を有するバリアフィルムを形成する方法に関し、前記第1のコーティングは無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有し、前記第2のコーティングはポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマーを有するものである。一部の実施形態では、前記第2のコーティングが、さらに (a) 粘土と、(b) 化学的分解防止剤を有し、前記化学的分解防止剤は、

- リチウム、アルキル  $C_2 - C_6$  アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ  $C_3 - C_6$  アルキルカルボン酸の少なくとも1つを有するカチオンの機能性を含む材料と、

20

- カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも1つを有するアニオンを併用したリチウムカチオンと、

- アンモニア、 $C_3 - C_6$  アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンと

を有する化学的分解防止剤とを有する。

#### 【0024】

本発明は、上述のとおり、バリアコーティングを有する第1の基質と、シーラント層として機能し、袋、小袋、および他の容器構造の形成を促す第2のシートと、粘着剤 (水系、溶媒系、または産業では「無溶剤」とも呼ばれる無溶媒ウレタン) とを有する積層シートに関する。前記シーラント層はPEから成っていてもよく、PEは低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、または直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)、およびその混合物であってもよい。一部の好適な実施形態では、密封可能なポリプロピレン (BOPP および CPP) を使用してもよい。

30

#### 【0025】

さらに別の実施形態では、本発明が本明細書に説明した1若しくはそれ以上のフィルムを有する製品に関する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0026】

発明の概要と以下の詳細な説明は、添付の図と併せて読むことでさらに理解される。本発明を説明する目的で、本発明の模範的な実施形態を図に示すが、本発明は開示された特定の方法、組成物、および器具に制限されない。さらに、前記図は必ずしも尺度または割合を使って描かれていない。当該図において、

40

【図1】図1は、透過試験機のプラテンにはまるように、直径4インチの円に切り抜いた試験フィルムサンプルを示す。前記サンプルは屈曲させずに試験し (図示せず)、次に、パッケージ (屈曲後に示されるフィルム) の多彩な使用をシミュレートするために屈曲させている。前記サンプルが透過試験機のプラテンに平らのまま載るように、前記フィルムの端は屈曲しないこととし、試験中の漏れを防ぐ。この屈曲処理は、機械的 Gelbo 試験に近い。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0027】

50

本発明は、とりわけバリアフィルムに関し、少なくとも2つのコーティングを持つ第一の基質を有し、第1のコーティングは無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有し、第2のコーティングは前記基質に接着することができるコーティングを有する。前記第2のコーティングは、追加バリア層として機能するだけでなく、耐摩耗性層としても機能し、前記バリアフィルムが屈曲した場合に前記第1のコーティングの亀裂量を減少させる。処理中、様々なローラーなどがコーティングされていないフィルムを摩耗させる可能性がある。さらに、コーティングされていないフィルムが屈曲すると、前記フィルムを光源の前に保持した際に前記コーティングに亀裂がみえる。本発明は、これらの問題を軽減するために役立つ。

#### 【0028】

本発明はバリアフィルムにも関し、(i)少なくとも2種類のコーティングを有する基質、(ii)無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する第1のコーティングと、(iii)第2のコーティングであって、(a)選択的に、粘土と、(b)前記基質に接着することができるコーティングと、(c)選択的に、リチウム、アルキル $C_2 - C_6$ アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ $C_3 - C_6$ アルキルカルボン酸の少なくとも1つを有するカチオンの機能性を含む材料少なくとも1つを有する化学的分解防止剤；カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも1つを有するアニオンを併用したリチウムカチオン；およびアンモニア、 $C_3 - C_6$ アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンとを有する第2のコーティングとを有する。

#### 【0029】

予想外のバリア機能向上

本発明は、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの酸化アルミニウム(または他の金属酸化物、無機酸化物、または金属)コーティング面をさらにポリビニルアルコール(PVOH)またはポリウレタンでコーティングした場合、予想外にバリア性能が向上することを示している。一部の実施形態では、パーミキュライトなどの剥脱粘土をPVOHまたはポリウレタンコーティングポリマーに組み込む。さらに、屈曲など酷使すると、PVOHおよびPVOH+粘土はこのフィルムのバリア機能を予想外に向上する。

#### 【0030】

材料

透明酸化物コーティングフィルム：一部の実施形態では、前記透明酸化物コーティングがアルミニウム(例えば、 $Al_2O_3$ )およびシリコン(例えば、 $SiO_2$ )系コーティングを含む。前記フィルムの用途には(プラズマ化学気相成長法などの)蒸着法および反応性熱蒸発を含む。前記コーティングの厚さは、典型的には5~40ミクロンである。

#### 【0031】

金属コーティングフィルム：一部の実施形態では、前記コーティングが不透明であり、アルミニウムを減圧下蒸着させたものである。金属コーティングは、蒸着法を含む、当該分野で既知の方法により追加することができる。そのような金属は、当業者に周知の技術により、前記フィルムに沈着させることができる。このような技術は、化学蒸着法(「CVD」)、物理蒸着法(「PVD」)、および原子層成長法(「ALD」)である。前記金属の厚さは、典型的には5~40ミクロンである。

#### 【0032】

軟質フィルム：適切な軟質フィルムはすべて使用することができる。一部の実施形態では、前記ベースフィルムがポリエチレンテレフタレート(ポリエステルまたはPET)、二軸延伸ポリエステル(BOPET)、ナイロン、二軸延伸ナイロン(BON)、ポリプロピレン(PP)、二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)、延伸ポリプロピレン(OPP)、無延伸ポリプロピレン(CPP)、ポリエチレン(PE)、およびポリビニルクロライド(PVC)の1若しくはそれ以上を有する。前記フィルムの厚さは典型的には10~

10

20

30

40

50

100ミクロンであり、一部の実施形態では、10～50ミクロンである。

【0033】

コーティング用樹脂基材：許容可能なバリア特性を有し、フィルムを形成することができる、いかなるポリマーも使用することができるが、フィルムを形成することができる好適なポリマーには、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール（PVOH）とエチレンのコポリマー、ポリヒドロキシルポリマー、ポリエステル、EVOH、官能化PET（硫酸）、ポリウレタン、およびポリビニルアセテートなど、可溶化または乳化することができる1もしくはそれ以上の多数のポリマーを含む。前記樹脂の厚さは、典型的には0.05～1ミクロンである。

【0034】

PVOHは、典型的にはポリ（ビニルアセテート）を加水分解することで生成される。この反応では、ポリ（ビニルアセテート）の酢酸基が加水分解反応によりアルコール基と置換されている。酢酸基が置換されるほど、PVOH樹脂の加水分解は進む。例えば、95%加水分解PVOH樹脂では、約5%の酢酸基が未変化のままである。同様に、99%加水分解PVOH樹脂では、約1%の酢酸基が未変化のままである。本発明では、様々な程度の加水分解PVOHを使用することができる。場合によっては、加水分解度が90%、95%、または99%以上またはこれと同等である。

【0035】

ウレタンポリマーは当業者に周知である。適切なウレタンポリマーには、水分散液を形成しやすいポリマーを含む。

【0036】

ウレタン含有ポリマーには、当該分野で既知の技術により作成されたポリウレタンを含む。一部の実施形態では、ポリイソシアネート化合物（芳香族および脂肪族）が、2もしくはそれ以上の反応性末端水素原子を有する化合物と反応する。一部の実施形態では、前記イソシアネートがジイソシアネートである。一部の実施形態では、三官能性以上のイソシアネートを単独で利用するか、ジイソシアネートと混合して利用することができる。一部の実施形態では、脂肪族イソシアネートが好ましい。

【0037】

反応性末端水素を有する適切な化合物には、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、またはポリエステルポリオールなどのポリマーを含む。これらの化合物は、触媒存在下または非存在下、前記イソシアネート化合物と反応させることができる。

【0038】

一部の実施形態では、前記ウレタンに極性部位が結合され、水との適合性を向上することができる。そのような部位には、カルボン酸、エーテル、スルホン酸、スルホニウム、スルフヒドリル、およびアンモニウム基を含む。例えば、PCT特許出願第WO98/03860号を参照。

【0039】

前記コーティングに使用される樹脂基材の架橋結合剤：特定の実施形態では、前記架橋結合剤がエタンジオール、環状尿素グリオキサル凝縮物、またはその混合物を有する。一部の実施形態では、前記架橋結合剤が炭酸ジルコニウムアンモニウムを有する。ポリウレタンに使用される他の架橋結合剤には、多官能性イソシアネートおよびポリアジリジンを含む。一部の実施形態では、前記架橋結合剤の量が、フィルムを形成することができるポリマーの重量に基づき、0.1～50%である。

【0040】

無機粘土および不透過媒体：パーミキュライトのアスペクト比は少なくとも5,000、または一部の実施形態では、少なくとも10,000であることが好ましい。当該分野で既知のとおり、「アスペクト比」は長さまたは幅を厚さで割ったものである。他の実施形態には、モンモリロナイト、ヘクトライト、テラシリルマイカナトリウム（sodium tetrakisilic mica）、およびナトリウム型テニオライト（sodium

10

20

30

40

50

um taeniolite)などの粘土が含まれる。さらに他の不透過媒体にはコロイド状シリカが含まれる。粘土は通常、水分散液として適用される。一部の実施形態では、固体の重量%が0.5~10%である。他の実施形態では、固体の重量%が3~8%または4~6%である。

#### 【0041】

化学的分解防止剤：化学的分解防止剤は、パーミキュライト粘土プレートレットの単一性維持に使用することができる。これらの化学的分解防止剤は、リチウム、アルキルC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノC<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキルカルボン酸から選択されるカチオン機能性；カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩から選択されるアニオンを併用したリチウムカチオン；カルボン酸、アンモニア、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンのリチウム塩を含む材料から選択することができる。1つの実施形態において、これらの分散剤は、分散剤：パーミキュライトの重量比が約0.02~約1.0の範囲、好ましくは約0.04~約0.5の範囲で使用される。

10

#### 【0042】

粘着剤：一部の実施形態では、本発明において第1の基質と第2の基質との間に沈着した粘着剤混合層を使用する。いかなる適切な粘着剤も使用することができるが、一部の実施形態では、1もしくはそれ以上のポリウレタン、ポリエチレン、ビニルアセテート、エポキシ、シアノアクリレート、デンプン、およびデキストリンが使用される。特定の粘着剤は、水溶液または水性乳剤である。前記粘着剤混合層には、選択的に架橋結合剤を含んでもよい。一部の実施形態では、前記粘着剤混合層はドライコーティングの重量が0.5~7 g m/m<sup>2</sup>である。

20

#### 【0043】

本発明は以下の実施例により例示されるが、これに限定する意図はない。

#### 【0044】

##### 製品

本発明のバリアフィルムは、保護バリアの利益がある製品の包装に使用される製品の生産に使用することもできる。そのような製品には、袋、ボトル、カップ、瓶、およびトレイなどがある。

30

#### 【0045】

特定の最終用途に適応されたフィルムまたはシート製品を産生するため、2若しくはそれ以上のポリマー材料が共押出プロセスに加わることも多い。2若しくはそれ以上の溶解物層の1若しくはそれ以上のポリマータイプを別の押出機で溶解し、1枚のフィルムと一緒に単一の押出機を置いた単一の共押出金型で一緒にし、個々の層に由来する多彩な特性を有する最終フィルムを得る。様々なポリマーまたは樹脂の層は、異なるポリマーを並行に押出することで組み合わせることができる。前記フィルムは慣習的に加工され、冷却後に延伸することができる。フィルムは、抗酸化剤、熱安定剤、UV安定剤、スリップ剤、充填剤、およびブロッキング防止剤など、様々な添加物を含めることができる。

40

#### 【0046】

##### 定義

「a」または「an」は、本発明の要素および構成成分を説明するために使用される。これは都合上、本発明の一般的意味を与えるために使用されるだけである。この説明は1つまたは少なくとも1つを含むと解釈すべきであり、それ以外を意味することが明らかな限り、単数には複数も含む。

#### 【0047】

本明細書で使用されるとおり、「約(「about」および「at or about」)」は、問題の量または値を、ほぼまたはおよそ同じ他の値を指定する値とすることができることを意味する。本明細書では、他に指示または推測されない限り、±5%を示す公称値であると理解される。定量値の前に「約」が使用される場合、他に明記されてい

50

い限り、前記パラメータには特定の定量値自体を含むものと理解される。

【0048】

「有する」の用語は、「～から成る」および「本質的に～から成る」実施形態を含むことができる。

【0049】

他に定義のない限り、本明細書で用いたすべての技術および科学用語は、本開示が属する分野の当業者に一般的に理解されるものと同じ意味を有する。

【0050】

他に記載されていない限り、本明細書に引用される試験方法は、申請時点で利用できる最新版である。

【0051】

態様

態様1．バリアフィルムであって、(i)前記基質面に少なくとも第1および第2のコーティングを有する基質と、(ii)無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する前記第1のコーティングと、(iii)前記基質に接着することができる前記第2のコーティングであって、前記第2のコーティングがポリマーであり、0.05～1.0グラム/立方メートルである第2のコーティングを有し、バリアフィルムにASTM F392に記載のGelbo型屈曲を行う場合、第2のコーティングを持たないバリアフィルムと比較し、酸素透過率の低下が抑制されるものであるバリアフィルム。

【0052】

態様2．態様1記載のバリアフィルムにおいて、前記第2のコーティングはポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマー、および選択的に架橋結合剤を有するものであるバリアフィルム。

【0053】

態様3．態様1または態様2記載のバリアフィルムにおいて、前記第2のコーティングは実質的に無機化合物を含まないものであるバリアフィルム。

【0054】

態様4．態様1～3のいずれか1つに記載のバリアフィルムにおいて、前記第2のコーティングは、さらに、(a)粘土と、(b)化学的分解防止剤において、前記化学的分解防止剤は、

- リチウム、アルキルC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノC<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アルキルカルボン酸の少なくとも1つを有するカチオンの機能性を含む材料と、

- カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも1つを有するアニオンを併用したリチウムカチオンと、

- アンモニア、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンと

を有する化学的分解防止剤と、

(c)架橋結合剤とを有するものであるバリアフィルム。

【0055】

態様5．態様4記載のバリアフィルムにおいて、前記粘土はパーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テラシリルマイカナトリウム(sodium terasillilic mica)、およびナトリウム型テニオライト(sodium taeniolite)の1若しくはそれ以上であるバリアフィルム。

【0056】

態様6．態様4記載のバリアフィルムにおいて、前記粘土はパーミキュライトを有するものであるバリアフィルム。

【0057】

態様7．態様1～6のいずれか1つに記載のバリアフィルムにおいて、前記第1のコーティングが前記第2のコーティングと前記基質との間にあるものであるバリアフィルム。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

態様 8 . 態様 7 記載のバリアフィルムにおいて、下塗が前記第 1 のコーティングと前記第 2 のコーティングの間にあるものであるバリアフィルム。一部の実施形態では、前記下塗が水系ポリウレタン乳剤に由来する。

## 【 0 0 5 9 】

態様 9 . 態様 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記第 2 のコーティングが接着促進剤を有するものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 6 0 】

態様 1 0 . 態様 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムであって、前記第 2 のコーティング上にさらにコーティングを有し、耐湿性、耐摩耗性、または接着促進性などの他のバリア特性を提供するバリアフィルム。

10

## 【 0 0 6 1 】

態様 1 1 . 態様 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記第 2 のコーティングが前記第 1 のコーティング上に沈着するものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 6 2 】

態様 1 2 . 態様 1 ~ 1 1 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記ポリヒドロキシルポリマーがポリビニルアルコールを有するものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 6 3 】

態様 1 3 . 態様 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記基質は、ポリエチレンテレフタレート ( P E T )、グリコール化 ( g l y c o l i s e d ) ポリエステル ( P E T - G )、ナイロン、二軸延伸ポリプロピレン ( B O P P )、延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン ( P E )、ポリビニルクロライド、ポリ乳酸 ( P L A )、ポリヒドロキシアルカノエート ( P H A )、二軸延伸 P E T、二軸延伸 P E T G、二軸延伸ナイロン ( B O N )、二軸延伸ポリエチレン、二軸延伸 P L A、二軸延伸 P H A、ポリビニリデンクロライド ( P V D C )、エチレン酢酸ビニール ( E V A )、P E E K、およびフッ素化オレフィンを含むものであるバリアフィルム。

20

## 【 0 0 6 4 】

態様 1 4 . 態様 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記バリアフィルムが A S T M F 3 9 2 による屈曲後、0 %の相対湿度で酸素透過を測定した場合、酸素透過率の変化  $1 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  未満を示すものであるバリアフィルム。

30

## 【 0 0 6 5 】

態様 1 5 . 態様 1 ~ 1 4 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記バリアフィルムが A S T M F 3 9 2 による屈曲後、0 %の相対湿度で酸素透過を測定した場合、酸素透過率の変化  $0.5 \text{ cc} / 100 \text{ in}^2$  未満を示すものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 6 6 】

態様 1 6 . 態様 1 ~ 1 5 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記基質がポリエステルを含むものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 6 7 】

態様 1 7 . 態様 1 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記金属酸化物が酸化アルミニウムを含むものであるバリアフィルム。

40

## 【 0 0 6 8 】

態様 1 8 . 態様 1 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記金属コーティングがアルミニウムを含むものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 6 9 】

態様 1 9 . 態様 1 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記無機酸化物がシリコン酸化物を含むものであるバリアフィルム。

## 【 0 0 7 0 】

態様 2 0 . 第 1 のコーティングおよび第 2 のコーティングを基質に沈着させる工程を有するバリアフィルムを形成する方法において、前記第 1 のコーティングは無機酸化物、金

50

属酸化物、または金属コーティングを有し、前記第2のコーティングはポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマーを有するものである方法。

【0071】

態様21．態様20記載の方法において、前記第2のコーティングがさらに、

(a) 粘土と、

(b) 化学的分解防止剤において、前記化学的分解防止剤は、

- リチウム、アルキルC<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノC<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>アルキルカルボン酸の少なくとも1つを有するカチオンの機能性を含む材料と、

- カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも1つを有するアニオンを併用したリチウムカチオンと、

- アンモニア、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンと

を有する化学的分解防止剤と

を有する、方法。

【0072】

態様22．態様20または態様21記載の方法において、前記粘土はバーミキュライトを有するものである方法。

【0073】

態様23．態様20～22のいずれか1つに記載の方法において、前記第1のコーティングが前記第2のコーティングと前記基質との間にあるものである方法。

【0074】

態様24．態様20～23のいずれか1つに記載の方法において、前記第2のコーティング塗布前に前記第1のコーティングに下塗が施されるものである方法。

【0075】

態様25．態様20～24のいずれか1つに記載の方法において、前記基質がポリエステルを有するものである方法。

【0076】

態様26．態様20～25のいずれか1つに記載の方法において、前記金属酸化物が酸化アルミニウムを有するものである方法。

【0077】

態様27．態様20～25のいずれか1つに記載の方法において、前記金属コーティングがアルミニウムを有するものである方法。

【0078】

態様28．態様1～19のいずれか1つに記載のバリアフィルムを有する製品。

【0079】

態様29．バリアフィルムであって、(i) 前記基質に少なくとも第1および第2のコーティングを有する基質と、(ii) 無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有する前記第1のコーティングと、(iii) 前記第1のコーティングおよび前記基質の少なくとも1つに接着することができる前記第2のコーティングとを有し、前記第2のコーティングは、(a) フィルムを形成することができるポリマーと、(b) 粘土とを有し、バリアフィルムにASTM F392に記載のGelbo型屈曲を行う場合、第2のコーティングを持たないバリアフィルムと比較し、酸素透過率の低下が抑制されるものであるバリアフィルム。

【0080】

態様30．態様29記載のバリアフィルムにおいて、前記粘土はバーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テラシリルマイカナトリウム(sodium terasililic mica)、およびナトリウム型テニオライト(sodium taeniolite)の1若しくはそれ以上であるバリアフィルム。

【0081】

10

20

30

40

50

態様 3 1 . 態様 2 9 記載のバリアフィルムにおいて、前記第 2 のコーティングがバーミキュライトを有し、前記第 2 のコーティングはさらに、( c ) 化学的分解防止剤において、前記化学的分解防止剤は、( i ) リチウム、アルキル  $C_2 - C_6$  アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ  $C_3 - C_6$  アルキルカルボン酸の少なくとも 1 つを有するカチオンの機能性を含む材料と、( i i ) カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも 1 つを有するアニオンを併用したリチウムカチオンと、( i i i ) アンモニア、 $C_3 - C_6$  アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンとの 1 若しくはそれ以上を有するものである化学的分解防止剤と、( d ) 選択的に、架橋結合剤とを有するものであるバリアフィルム。

10

【 0 0 8 2 】

態様 3 2 . 態様 2 9 ~ 3 1 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、フィルムを形成することができる前記ポリマーがポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマーを有し、前記第 2 のコーティングが架橋結合剤を有するものであるバリアフィルム。

【 0 0 8 3 】

態様 3 3 . 態様 2 9 ~ 3 2 記載のバリアフィルムにおいて、前記第 1 のコーティングが前記第 2 のコーティングと前記基質との間にあるものであるバリアフィルム。

【 0 0 8 4 】

態様 3 4 . 態様 2 9 ~ 3 3 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムであって、前記第 2 のコーティングにさらにコーティングを有し、耐湿性、耐摩耗性、または接着促進性の 1 若しくはそれ以上の改善を提供するバリアフィルム。

20

【 0 0 8 5 】

態様 3 5 . 態様 3 2 記載のバリアフィルムにおいて、前記ポリヒドロキシルポリマーがポリビニルアルコールを有するものであるバリアフィルム。

【 0 0 8 6 】

態様 3 6 . 態様 2 9 ~ 3 5 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記基質は、ポリエチレンテレフタレート ( P E T )、グリコール化 ( g l y c o l i s e d ) ポリエステル ( P E T - G )、ナイロン、二軸延伸ポリプロピレン ( B O P P )、延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン ( P E )、ポリビニルクロライド、ポリ乳酸 ( P L A )、ポリヒドロキシアルカノエート ( P H A )、二軸延伸 P E T、二軸延伸 P E T G、二軸延伸ナイロン ( B O N )、二軸延伸ポリエチレン、二軸延伸 P L A、二軸延伸 P H A、ポリビニリデンクロライド ( P V D C )、エチレン酢酸ビニール ( E V A )、P E E K、およびフッ素化オレフィンを含むものであるバリアフィルム。

30

【 0 0 8 7 】

態様 3 7 . 態様 2 9 ~ 3 6 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記バリアフィルムが A S T M F 3 9 2 による屈曲後、0 % の相対湿度で酸素透過を測定した場合、酸素透過率の変化  $1 . 0 c c / 1 0 0 i n ^ 2$  未満を示すものであるバリアフィルム。

【 0 0 8 8 】

態様 3 8 . 態様 2 9 ~ 3 7 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記基質がポリエステルを有するものであるバリアフィルム。

40

【 0 0 8 9 】

態様 3 9 . 態様 2 9 ~ 3 8 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記金属酸化物が酸化アルミニウムを有するものであるバリアフィルム。

【 0 0 9 0 】

態様 4 0 . 態様 2 9 ~ 3 8 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記金属コーティングがアルミニウムを有するものであるバリアフィルム。

【 0 0 9 1 】

態様 4 1 . 態様 2 9 ~ 3 8 のいずれか 1 つに記載のバリアフィルムにおいて、前記無機

50

酸化物がシリコン酸化物を有するものであるバリアフィルム。

【0092】

態様42．第1のコーティングおよび第2のコーティングを基質に沈着させる工程を有するバリアフィルムを形成する方法において、前記第1のコーティングは無機酸化物、金属酸化物、または金属コーティングを有し、前記第2のコーティングは、(a)フィルムを形成することができるポリマーと、(b)粘土とを有するものである方法。

【0093】

態様43．態様42記載の方法において、前記粘土はバーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テラシリルマイカナトリウム(sodium terasillilic mica)、およびナトリウム型テニオライト(sodium taeniolite)の1若しくはそれ以上である方法。

10

【0094】

態様44．態様42または態様43記載の方法において、前記第2のコーティングはバーミキュライトを有し、前記第2のコーティングは、さらに、(c)化学的分解防止剤において、前記化学的分解防止剤は、(i)リチウム、アルキル $C_2 - C_6$ アンモニウム、アルキルアンモニウム、複素環アンモニウム、モルホリニウム、アンモニウム、およびアミノ $C_3 - C_6$ アルキルカルボン酸の少なくとも1つを有するカチオンの機能性を含む材料と、(ii)カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、および脂肪酸、リチウムキレート剤、およびリチウム塩の少なくとも1つを有するアニオンを併用したリチウムカチオンと、(iii)アンモニア、 $C_3 - C_6$ アミン、複素環アミン、水酸化リチウム、モルホリン、およびオレイン酸モルホリンの1若しくはそれ以上を有するものである化学的分解防止剤と、(d)選択的に、架橋結合剤を有するものである方法。

20

【0095】

態様45．態様42～44のいずれか1つに記載の方法において、フィルムを形成することができる前記ポリマーがポリヒドロキシルポリマーまたはウレタン含有ポリマーである方法。

【0096】

態様46．態様42～45のいずれか1つに記載の方法において、前記第1のコーティングが前記第2のコーティングと前記基質との間にあるものである方法。

【0097】

態様47．態様42～46のいずれか1つに記載の方法において、前記金属酸化物が酸化アルミニウムを有するものである方法。

30

【0098】

態様48．態様42～46のいずれか1つに記載の方法において、前記金属コーティングがアルミニウムを有するものである方法。

【0099】

態様49．態様29～41のいずれか1つに記載のバリアフィルムを有する製品。

【実施例】

【0100】

本発明は、以下の実施例により説明され、以下の実施例は説明することを意図しており、事実上制限する意図はない。

40

【実施例1】

【0101】

濃度17．5パーセントのポリビニルアルコール(PVOH)1回分は、Exceval AQ-4104(ExcevalはKuraray America, Inc.の登録商標)90グラムを脱イオン水425グラムに溶解して調製した。脱イオン水を室温にしてこれに前記PVOHを加え、加えている間は集中的に混合し、前記混合物の温度は徐々に90℃まで上昇させた。前記溶液は、PVOH+液体1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンまたはProxel GXL(ProxelはArch Chemicalsの登録商標)水の重量で1．03グラムまたは0．2パーセントを追加することで、微

50

生物に対して安定化させた。前記溶液を加熱下、前記 P V O H が完全に溶解するまで 4 0 分間攪拌した。前記溶液をその後冷却、5 0 メッシュのステンレス鋼ふるいによりろ過し、固体不純物を除去した。前記濃度は携帯型屈折計により確認し、可溶化の段階で蒸発した水を考慮して調整した。前記蒸発した水は脱イオン水で置き換え、屈折計の測定値が 1 9 . 6 B R I X になるようにした。B R I X と濃度との既知の関係に基づき、1 9 . 6 B R I X の測定値は、水中 P V O H の固体濃度 1 7 . 5 パーセントに相当する。

#### 【0102】

上述の溶媒和した P V O H バッチを用い、マスターバッチ溶液は以下のとおり調製した。ステンレス鋼の鉢に脱イオン水 1 5 7 . 5 グラムを入れた。この水に水酸化リチウム一水和物 3 . 4 グラムを加え、前記混合物を前記リチウム化合物が完全に溶解するまで室温で攪拌した。(水酸化リチウム一水和物は L i t h i u m C o r p o r a t i o n o f A m e r i c a および世界中の様々な販売業者から供給されている。)この可溶化段階の後、イソプロピルアルコール 3 8 . 5 グラムを前記バッチに加え、混合した。

10

#### 【0103】

次に、上述の溶媒和した P V O H 5 0 0 グラムを前記鉢に加えた。P V O H の架橋結合剤である G l y o x a l を 4 4 . 1 グラムでマスターバッチに加えた。(G l y o x a l 4 0 L は、水中エタンジオール濃度 4 0 % で C l a r i a n t により使用される製品の意味である。同様に、G l y o x a l 4 0 % は、水中エタンジオール濃度 4 0 % で B A S F により使用される製品の意味である。)

上記に調整した 4 0 グラムのマスターバッチをプラスチック製のカップに入れ、高剪断混合により、独自に開発した接着促進剤 A P - 1 0 0 を 7 グラム前記内容物に加えた。(A P - 1 0 0 は、N a n o P a c k I n c . が独自に開発した接着促進剤製品の意味である。)得られた混合固体内容物を 1 3 パーセントに計算した。この後、この混合物を様々な量の脱イオン水で希釈し、A X 4 2 5 のコーティング面である酸化アルミニウム上面を # 3 M e y e r B a r でコーティングし、3 種類のドライコーティング重量を得た。(A X 4 2 5 は、片面を酸化アルミニウムでプラズマ蒸着によりコーティングした、J B F - R A K の ( U A E ) 4 8 ゲージ ( 1 2 ミクロン ) ポリエステルテレフタレート ( P E T ) 軟質フィルムである。)P V O H 系コーティングの固体ドライコーティング重量は、0 . 0 5 、 0 . 0 9 、 および 0 . 2 1 グラム / 立法メートルで測定した。

20

#### 【0104】

次に、前記コーティングフィルムの透過性を、I l l i n o i s I n s t r u m e n t s モデル 8 0 0 1 透過試験機を用い、相対湿度 0 % で検討した。このようにこれらのフィルムを試験後、前記フィルムを外し、屈曲後も検討した。屈曲の準備は、両手の親指と人差し指でフィルムを曲げ、砕くことから成り、前記フィルムが図 1 に示すような状態になるようにする。この屈曲は、前記フィルムの端を壊さない、G e l b o 試験に近いものであり、前記透過試験装置のプラテンに対して良好に接着し、密閉されるように平滑な面を維持するようにする。

30

#### 【0105】

コーティングしていない A X 4 2 5 、 P V O H 系コーティング ( プレートレットなし ) A X 4 2 5 、 および A C 4 2 5 ( 0 . 0 5 グラム / 立法メートルでアクリルコーティングした J B F - R A K の A X 4 2 5 ) の前記透過試験の結果を表 1 に示す。

40

#### 【0106】

A 1 0 x は傷および亀裂が入りやすい傾向があるため、A X 4 2 5 はコーティングされていない形状で市販されていない。A X 4 2 5 は、フィルムのバリア特性、特に酸素バリアの整合性を維持するため、アクリルコーティングされ、物理的に保護されている。J B F - R A K のアクリルコーティングされた A X 4 2 5 は、A C 4 2 5 と命名されている。

#### 【0107】

## 【表 1】

表 1. 粘土添加物なしの PVOH コーティング

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH) <sup>注2</sup>
AX425	コーティング なし	0.0456	0.699
	0.09	0.036	-
	0.21	0.030	0.360
AC425 <sup>注1</sup>	0.05 アクリル 系	0.0305	0.613

注 1: AC425 はアクリルコーティングされた AX425 であり、アクリルコーティングの重量は 0.05gsm である。

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

## 【実施例 2】

## 【0108】

濃度 10.5 パーセントのポリビニルアルコール (PVOH) 1 回分は、Elvanol 90-50 (Elvanol は DuPont の登録商標) 8.1 キログラムを 80 で脱イオン水 70.5 キログラムに溶解して調製した。水を予熱してこれに前記 PVOH を加え、加えている間は集中的に混合した。前記溶液は、PVOH + 1, 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オンまたは Proxel GXL 水の重量で 0.16 グラムまたは 0.2 パーセントを溶解することで、微生物に対して安定化させた。前記溶液を攪拌し、4 時間加熱して、PVOH および静菌剤をすべて溶解した。前記溶液をその後冷却、ステンレス鋼ふるいに載せたチーズクロスによりろ過し、固体不純物を除去した。前記濃度は携帯型屈折計により確認し、可溶化の段階で蒸発した水を考慮して調整した。前記蒸発した水は脱イオン水で置き換え、屈折計の測定値が 11.8 BRIX になるようにした。BRIX と濃度との既知の関係に基づき、11.8 BRIX の測定値は、水中 PVOH の固体濃度約 10.5 パーセントに相当する。

## 【0109】

上述の溶媒和した PVOH バッチを用い、マスターバッチ溶液は以下のとおり調製した。ステンレス鋼の容器に脱イオン水 32.8 キログラムを入れた。この水に水酸化リチウム水和物 300 グラムを加え、前記混合物を前記リチウム化合物が完全に溶解するまで室温で攪拌した。この可溶化段階の後、イソプロピルアルコール 5.7 キログラムを前記バッチに加え、混合した。次に、上述の溶媒和した PVOH 77.3 キログラムを前記容器に加えた。最後に、Glyoxal 40L 3.85 キログラムを加えて前記マスターバッチを完成させた。

## 【0110】

上記に調製したマスターバッチ 100 キログラムに Microlite 963 パーミ

キュライト / 水スラリー 6 . 3 キログラムを加え、前記混合物をゆっくりと攪拌した。( Microlite 963 は Specialty Vermiculite Corporation 製。 ) 最後に、 10 . 0 キログラムの独自に開発した接着促進剤である A P - 100 を前記マスターバッチ / Microlite 混合物に加えた。前記接着促進剤を前記混合物中に加えて vortex につけ、前記混合物は高速で作動するプロペラ型の混合機を用いて作成した。前記混合物をさらに 5 分混合した後、接着促進剤を加えて終了した。

#### 【 0 1 1 1 】

片側に数ナノメートルの厚さで酸化アルミニウム (  $AlOx$  ) をプラズマ蒸着によりコーティングした 48 ゲージ ( 12 ミクロン ) の二軸延伸ポリエステルテレフタレート ( PET ) である AX425 を、上述のコーティング混合物とともに  $AlOx$  上に直接コーティングした。( AX425 は、アラブ首長国連邦にある JBF - RAK が製造したものである。 ) 数種類のシリンダーを用いて、前記コーティングを 64 インチ幅の直接グラビアプレスである P S i S C 1000 に塗布し、数種類のコーティング重量でドライバリアコーティングを達成した。前記シリンダーと得られたコーティング重量の説明を表 2 に示す。

#### 【 0 1 1 2 】

#### 【表 2】

表2

シリンダー名	1インチ当たりの ライン数	セル容積、bcm <sup>注3</sup>	ドライコーティン グ重量、gram/m <sup>2</sup>
CL20	300	2.0	0.12
CL33	250	3.3	0.35
CL69	170	6.9	0.38
CL100	150	10.0	0.68

注3:bcmは、1平方インチ当たり10億立方ミクロン (billion cubic microns per square inch) である。この数値

は、bcmに1.5500031を掛け、1平方メートル当たりの立方センチメートルに換算することができる。

#### 【 0 1 1 3 】

JBF - RAK の非コーティングフィルム、アクリル系コーティングフィルム、および前記 4 種類のコーティング重量を用い、上述したバリア組成物をコーティングした 4 種類の AX425 の酸素バリア特性を比較したものを表 3 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、屈曲後も検査を行った。

#### 【 0 1 1 4 】

【表 3】

表3. 粘土添加物ありのPVOHコーティング

		平滑フィルム	屈曲フィルム
フィルム	コーティング重量、gsm	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH <sup>注2</sup> O <sub>2</sub> )	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH O <sub>2</sub> <sup>注2</sup> )
AC425	0.05 アクリル系	0.0305	0.613
AX425	0.00	0.0456	0.699
	0.12	0.0028	0.0500
	0.35	0.00038	0.0229
	0.38	0.00037	0.0217
	0.68	<0.00005	0.0131

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲー

ジの PET フィルムがむき出しになる。

## 【実施例 3】

## 【0115】

濃度 10 . 5 パーセントのポリビニルアルコール (PVOH) 1 回分は、Elvanol (登録商標) 90 - 50 (Elvanol は、DuPont が販売するポリビニルアルコール製品の商品名である) 8 . 1 キログラムを 80 で脱イオン水 70 . 5 キログラムに溶解して調製した。水を予熱してこれに前記 PVOH を加え、加えている間は集中的に混合した。前記溶液は、PVOH + 1 , 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オンまたは Proxel GXL 水の重量で 0 . 16 グラムまたは 0 . 2 パーセントを溶解することで、微生物に対して安定化させた。前記溶液を攪拌し、4 時間加熱して、PVOH および静菌剤をすべて溶解した。前記溶液をその後冷却、ステンレス鋼ドラムに載せたチーズクロスによりろ過し、固体不純物を除去した。前記濃度は携帯型屈折計により確認し、可溶化の段階で蒸発した水を考慮して調整した。前記蒸発した水は脱イオン水で置き換え、屈折計の測定値が 11 . 8 BRIX になるようにした。BRIX と濃度との既知の関係に基づき、11 . 8 BRIX の測定値は、水中 PVOH の固体濃度約 10 . 5 パーセントに相当する。

## 【0116】

上述の溶媒和した PVOH バッチを用い、マスターバッチ溶液は以下のとおり調製した。ステンレス鋼の容器に脱イオン水 32 . 8 キログラムを入れた。この水にイソプロピルアルコール 5 . 7 キログラムを加え、前記バッチを混合した。次に、上述の溶媒和した PVOH 77 . 3 キログラムを前記容器に加えた。最後に、Glyoxal 40 L 3 . 85 キログラムを加えて前記マスターバッチを完成させた。

## 【0117】

上記に調製したマスターバッチ 100 キログラムに、10 . 0 キログラムの独自に開発した接着促進剤である AP - 100 を加え、高速で作動するプロペラ型の混合機を用いて 5 分間混合した。計算したこの混合物の固体濃度は 7 . 9 パーセントであった。この混合物 200 グラムにさらに蒸留水 139 グラムを混合し、得られた前記混合物の濃度を 2 .

2 % で計算した。

【 0 1 1 8 】

片側に酸化アルミニウム ( A l O x ) をプラズマ蒸着によりコーティングした 4 8 ゲージ ( 1 2 ミクロン ) の二軸延伸ポリエステルテレフタレート ( P E T ) である A X 4 1 0 を、上述の P V O H 系希釈コーティングとともに A l O x 上に直接コーティングした。( A X 4 1 0 は、アラブ首長国連邦にある J B F - R A K が製造したものである。 ) 前記コーティングは # 3 M e y e r B a r により塗布した。得られた P V O H 系コーティングのドライコーティング重量は、 0 . 1 2 グラム / 平方メートルであった。

【 0 1 1 9 】

前記 P V O H 系コーティングなしの J B F - R A K の A X 4 1 0 フィルムと、上述の希釈 P V O H 系コーティングおよび J B F - R A K の標準アクリルコーティングを施した A C 4 1 0 フィルムの酸素バリア特性を比較したものを表 4 に示す。( A C 4 1 0 は、屈曲した状態で一部バリア特性を保持し、インキ受理性を示すようにアクリル 0 . 2 5 グラム / 平方メートルをコーティングした J B F - R A K の A X 4 1 0 である。 ) 被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、上記の実施例 1 で説明したとおり、屈曲後も検討した。

【 0 1 2 0 】

【 表 4 】

表4

フィルム	コーティング重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH) <sup>注2</sup>
AX410	コーティングなし	0.214	6.60
	0.12 (PVOH)	0.031	0.38
AC410	0.25 (アクリル系)	0.097	6.54

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup> のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

【 実施例 4 】

【 0 1 2 1 】

1 センチメートル当たり 1 0 5 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1 平方メートル当たり 8 . 1 立方センチメートルのセル容積を用い、U T E C O フレキソ印刷機において、A X 4 1 0 の酸化アルミニウムコーティング面に上記の実施例 3 で調製した非希釈 P V O H 系コーティングを塗布した。得られた P V O H 系コーティングのドライコーティング重量は、 0 . 1 6 グラム / 平方メートルであった。

【 0 1 2 2 】

J B F - R A K の非コーティングフィルム ( A X 4 1 0 ) と上述のコーティングフィルムの酸素バリア特性を比較したものを表 5 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、上記の実施例 1 で説明したとおり、屈曲後も検討した。

【 0 1 2 3 】

【表 5】

表 5

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注2</sup>
AX410	コーティング なし	0.180	6.65
	0.12 (PVOH)	0.025	0.68

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲー

ジの PET フィルムがむき出しになる。

## 【実施例 5】

## 【0124】

濃度 9.3 パーセントのポリビニルアルコール (PVOH) 1 回分は、Soarnol  
OKS-8049 (Soarnol は日本合成化学の子会社である Soarus, L  
LC の登録商標) 1.09 キログラムポンドを脱イオン水 10.62 キログラムに溶解し  
て調製した。前記 PVOH を 24 で水に加え、加えている間は集中的に混合し、前記混  
合物の温度は、前記溶液を連続的に攪拌している間、前記 PVOH が溶解するまで、徐々  
に 85 まで上昇させた。前記溶液をその後冷却、チーズクロスによりろ過し、固体不純  
物を除去した。前記濃度は携帯型屈折計により確認し、可溶化の段階で蒸発した水を考慮  
して調整した。前記蒸発した水は脱イオン水で置き換え、屈折計の測定値が 10.4 B  
RIX になるようにした。BRIX と濃度との既知の関係に基づき、10.4 BRIX  
の測定値は、水中 PVOH の固体濃度約 9.3 パーセントに相当する。

## 【0125】

上述の溶媒和した PVOH バッチを用い、マスターバッチ溶液は以下のとおり調製した  
。5.63 キログラムの脱イオン水をプラスチック製円筒型容器に入れた。この水にイソ  
プロピルアルコール 0.82 キログラムを加え、前記バッチを混合した。次に、上述の溶  
媒和した PVOH 11.72 キログラムを連続的に攪拌しながら、前記円筒型容器に加え  
た。前記混合物の pH を試薬級 NaOH により 8.65 に調節した。

## 【0126】

上記に調製した pH 調節マスターバッチに 41.5 グラムの NeoRez R-933  
0 (接着性を提供するようにデザインされたウレタン分散液) を加え、1 分間混合した。  
(NeoRez は DSM の登録商標である。) 次に、別の接着促進剤である MICA A  
131X ポリエチレンイミン 103.8 グラムを前記マスターバッチに加え、1 分間混合  
した。(MICA A131X は MICA Corporation (米国コネチカット  
州 Shelton) の登録商標である。)

最後に、30 グラムのポリアジリジンを上述のマスターバッチに加え、高速で混合した  
。前記ポリアジリジン追加後、さらに 5 分間前記混合物を攪拌した。

## 【0127】

1 センチメートル当たり 350 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1  
平方メートル当たり 3.8 立方センチメートルのセル容積を用い、UTECO フレキシソ印  
刷機において、上述のコーティング混合物を用い、酸化アルミニウムコーティング上に上  
述の AX410 をコーティングした。得られた PVOH 系コーティングのドライコーティ  
ング重量は、0.05 グラム / 平方メートルであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 8 】

前記の非コーティングフィルムと上述のコーティングフィルムの酸素バリア特性を比較したものを表 6 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、上記の実施例 1 で説明したとおり、屈曲後も検討した。

## 【 0 1 2 9 】

## 【 表 6 】

表6

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注2</sup>
AX410	コーティング なし	0.180	6.65
	0.05 (PVOH)	0.202	4.10

10

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

20

## 【 実施例 6 】

## 【 0 1 3 0 】

1 センチメートル当たり 3 5 0 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1 平方メートル当たり 3 . 8 立方センチメートルのセル容積を用い、U T E C O フレキソ印刷機において、M i c h e m 1 8 5 2 ウレタン ( P U D ) プライマーを用い、光学密度 2 . 4 までアルミニウムで金属化した 3 6 ゲージ ( 9 ミクロン ) のポリエステルフィルムをコーティングした。得られたウレタンコーティングのドライコーティング重量は、0 . 1 0 グラム / 平方メートルであった。( M i c h e m は M i c h e l m a n , I n c . ( 米国オハイオ州 C i n c i n n a t i ) の登録商標である。 )

30

前記の非コーティングフィルムと上述のコーティングフィルムの酸素バリア特性を比較したものを表 7 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、上記の実施例 1 で説明したとおり、屈曲後も検討した。

## 【 0 1 3 1 】

## 【表 7】

表 7

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注4</sup>
36ゲージ金 属化PETフィ ルム	コーティング なし	0.04	8.1 <sup>注1</sup>
	0.10 (PUD)	0.06	7.3 <sup>注1</sup>

10

注 4: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 8cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 36 ゲー  
ジの PET フィルムがむき出しになる。

## 【実施例 7】

## 【0132】

20

1 センチメートル当たり 105 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1  
平方メートル当たり 11.6 立方センチメートルのセル容積を用い、実施例 6 で下塗りさ  
れた金属化フィルムを、さらに実施例 2 で説明したバリアコーティングによりコーティ  
ングした UTECO フレキソ印刷機にコーティングした。得られたバリアコーティングのド  
ライコーティング重量は、0.25 グラム / 平方メートルであった。

## 【0133】

前記の非コーティング金属化フィルムと上述のコーティングフィルムの酸素バリア特性  
を比較したものを表 8 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載  
せた。また、上記の実施例 1 で説明したとおり、屈曲後も検討した。

## 【0134】

30

【表 8】

表 8

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注4</sup>
36ゲージ金 属化PETフィ ルム	コーティング なし	0.04	8.1
	0.10(PUD) + 0.25(バリアコ ーティング)	0.01	1.1

10

注 4: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 8cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 36 ゲー  
ジの PET フィルムがむき出しになる。

20

## 【実施例 8】

## 【0135】

14.5 キログラムの WD 4047 ウレタンエマルジョンポリマー、25 キログラムの  
水、290 グラムのポリアジリジン XR 2990、および 8 グラムの消泡剤 WD 6300  
から成る Fuller ウレタンプライマー系により、光学密度 1.7 までアルミニウムで  
金属化した 70 ゲージ (18 μ) BOPP フィルムをコーティングした。1 センチメー  
トル当たり 100 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1 平方メートル当  
たり 5.1 立方センチメートルのセル容積を用い、単一の PS i SC 1000、64 イン  
チワイドステーション直接グラビア印刷機により前記プライマー系を塗布した。得られた  
ウレタンコーティングのドライコーティング重量は、0.35 グラム / 平方メートルであ  
った (WD 4047、XR 2990、および WD 6300 は H. B. Fuller Co  
mpany (米国ミネソタ州 St. Paul) の登録商標である。 )。

30

## 【0136】

この後、ウレタンを下塗りしたフィルムを、実施例 2 で説明したコーティングを用い、  
同じシリンダーで同じ直接グラビア印刷機にコーティングし、ドライコーティング重量は  
1 平方メートル当たり 0.28 グラムとなった。

## 【0137】

40

ウレタンを下塗りしたフィルムとバリアコーティングしたフィルムの酸素バリア特性を  
比較したものを表 9 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せ  
た。また、実施例 1 で上述したとおり、ウレタンを下塗りしたバリアコーティングフィ  
ルムは屈曲後も検討した。

## 【0138】

【表 9】

表 9

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注5</sup>
70ゲージ金 属化BOPP フィルム	0.35(PUD)	0.50	-
	0.35(PUD) + 0.25(バリアコ ーティング)	0.17	15.5

10

注 5: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 100cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 70 ゲージの BOPP フィルムがむき出しになる。

20

## 【 0 1 3 9 】

本発明は好適な実施形態を参照して説明したが、本発明の範囲から離れずに、様々な変更を加えることができ、その要素については等価なものを代用できることは、当業者に理解される。さらに、その基本的な範囲から離れずに、本発明の教示に多くの修正を加え、特定の状況または材料を適合させることができる。そのため、本発明は、本発明を実行することを意図した最適な方法として開示された特定の実施形態に制限されないが、本発明には、添付の請求項の範囲に入るすべての実施形態を含むことが意図される。

【図 1】

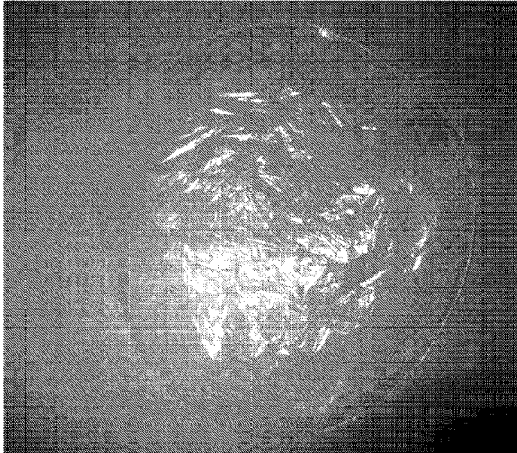


FIGURE 1

## 【手続補正書】

【提出日】平成29年2月7日(2017.2.7)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0103】

次に、上述の溶媒和したPVOH500グラムを前記録に加えた。PVOHの架橋結合剤であるGlyoxalを44.1グラムでマスターバッチに加えた。(Glyoxal 40Lは、水中エタンジオール濃度40%でClariantにより使用される製品の意味である。同様に、Glyoxal 40%は、水中エタンジオール濃度40%でBASFにより使用される製品の意味である。)

上記に調整した40グラムのマスターバッチをプラスチック製のカップに入れ、高剪断混合により、独自に開発した接着促進剤AP-100を7グラム前記内容物に加えた。(AP-100は、NanoPack Inc.が独自に開発した接着促進剤製品の意味である。)得られた混合固体内容物を13パーセントに計算した。その後、この混合物を様々な量の脱イオン水で希釈し、片面を酸化アルミニウムでプラズマ蒸着によりコーティングした48ゲージ(12ミクロン)ポリエステルテレフタレート(PET)軟質フィルム(PET-1)のコーティング面である酸化アルミニウム上面を#3 Meyer Barでコーティングし、3種類のドライコーティング重量を得た。PVOH系コーティングの固体ドライコーティング重量は、0.05、0.09、および0.21グラム/立法メートルで測定した。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 5 】

コーティングしていない P E T - 1、P V O H 系コーティング（プレートレットなし）P E T - 1、および P E T - 2（0.05 グラム / 立法メートルでアクリルコーティングした P E T - 1）の前記透過試験の結果を表 1 に示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 6 】

A 1 0 x は傷および亀裂が入りやすい傾向があるため、P E T - 1 はコーティングされていない形状で市販されていない。P E T - 1 は、フィルムのバリア特性、特に酸素バリアの整合性を維持するため、アクリルコーティングされ、物理的に保護されている。アクリルコーティングされた P E T - 1 は、P E T - 2 と命名されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 7 】

【表 1】

表 1. 粘土添加物なしの PVOH コーティング

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH) <sup>注2</sup>
<u>PET-1</u>	コーティング なし	0.0456	0.699
	0.09	0.036	-
	0.21	0.030	0.360
<u>PET-2</u> <sup>注1</sup>	0.05 アクリル 系	0.0305	0.613

注 1: PET-2 はアクリルコーティングされた PET-1 であり、アクリルコーティングの重量は 0.05gsm である。

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup> のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 1】

片側に数ナノメートルの厚さで酸化アルミニウム (  $AlO_x$  ) をプラズマ蒸着によりコーティングした 48 ゲージ ( 12 ミクロン ) の二軸延伸ポリエステルテレフタレート ( PET ) である PET - 1 を、上述のコーティング混合物とともに  $AlO_x$  上に直接コーティングした。数種類のシリンダーを用いて、前記コーティングを 64 インチ幅の直接グラビアプレスである PSi SC 1000 に塗布し、数種類のコーティング重量でドライバリアコーティングを達成した。前記シリンダーと得られたコーティング重量の説明を表 2 に示す。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 3】

非コーティングフィルム、アクリル系コーティングフィルム、および前記 4 種類のコーティング重量を用い、上述したバリア組成物をコーティングした 4 種類の PET - 1 の酸素バリア特性を比較したものを表 3 に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、屈曲後も検査を行った。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 4】

## 【表 3】

表3. 粘土添加物ありのPVOHコーティング

		平滑フィルム	屈曲フィルム
フィルム	コーティング重量、gsm	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH <sup>注2</sup> O <sub>2</sub> )	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH O <sub>2</sub> <sup>注2</sup> )
<u>PET-2</u>	0.05 アクリル系	0.0305	0.613
<u>PET-1</u>	0.00	0.0456	0.699
	0.12	0.0028	0.0500
	0.35	0.00038	0.0229
	0.38	0.00037	0.0217
	0.68	<0.00005	0.0131

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 8】

片側に酸化アルミニウム (A l O x) をプラズマ蒸着によりコーティングした 4 8 ゲージ (1 2 ミクロン) の二軸延伸ポリエステルテレフタレート (P E T) である P E T - 3 を、上述の P V O H 系希釈コーティングとともに A l O x 上に直接コーティングした。前記コーティングは # 3 M e y e r B a r により塗布した。得られた P V O H 系コーティングのドライコーティング重量は、0 . 1 2 グラム / 平方メートルであった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 9】

前記 P V O H 系コーティングなしの P E T - 3 フィルムと、上述の希釈 P V O H 系コーティングおよび標準アクリルコーティングを施した P E T - 4 フィルムの酸素バリア特性を比較したものを表 4 に示す。( P E T - 4 は、屈曲した状態で一部バリア特性を保持し、インキ受理性を示すようにアクリル 0 . 2 5 グラム / 平方メートルをコーティングした P E T - 3 である。) 被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、上記の実施例 1 で説明したとおり、屈曲後も検討した。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 0

【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【0120】  
 【表4】

表4

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注2</sup>
<u>PET-3</u>	コーティング なし	0.214	6.60
	0.12(PVOH)	0.031	0.38
<u>PET-4</u>	0.25(アクリル 系)	0.097	6.54

注2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

【手続補正11】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0121  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【0121】

1 センチメートル当たり 105 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1 平方メートル当たり 8 . 1 立方センチメートルのセル容積を用い、UTECOフレキソ印刷機において、PET-3の酸化アルミニウムコーティング面に上記の実施例3で調製した非希釈PVOH系コーティングを塗布した。得られたPVOH系コーティングのドライコーティング重量は、0 . 16 グラム / 平方メートルであった。

【手続補正12】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0122  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【0122】

PET-3と上述のコーティングフィルムの酸素バリア特性を比較したものを表5に示す。被験フィルムは、平滑な屈曲していない状態で試験機に載せた。また、上記の実施例1で説明したとおり、屈曲後も検討した。

【手続補正13】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0123  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【0123】

## 【表 5】

表 5

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注2</sup>
<u>PET-3</u>	コーティング なし	0.180	6.65
	0.12 (PVOH)	0.025	0.68

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲー

ジの PET フィルムがむき出しになる。

## 【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 7】

1 センチメートル当たり 3 5 0 本のラインを彫刻したコーティングシリンダーおよび 1 平方メートル当たり 3 . 8 立方センチメートルのセル容積を用い、U T E C O フレキシソ印刷機において、上述のコーティング混合物を用い、酸化アルミニウムコーティング上に上述の P E T - 3 をコーティングした。得られた P V O H 系コーティングのドライコーティング重量は、0 . 0 5 グラム / 平方メートルであった。

## 【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 9】

【表 6】

表6

フィルム	コーティング 重量、gsm	平滑フィルム	屈曲フィルム <sup>図1参照</sup>
		バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0%RH)	バリア、cc/100in <sup>2</sup> (0% RH) <sup>注2</sup>
<u>PET-3</u>	コーティング なし	0.180	6.65
	0.05 (PVOH)	0.202	4.10

注 2: 屈曲によりバリアコーティングが完全に破壊されると、0%RH で約 6cc/100in<sup>2</sup>のバリアとなる 48 ゲージの PET フィルムがむき出しになる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 15/25234

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B05D 3/14 (2015.01) CPC - C23C 14/325; H05K 1/0306; H05K 3/38 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CPC - C23C 14/325; H05K 1/0306; H05K 3/38  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - C23C 14/325; H05K 1/0306; H05K 3/38; IPC(8) - B05D 3/14 (2015.01); USPC - 427/564, 333, 337, 343, 347  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); PatBase; Google Scholar. Search Terms: barrier film coating layer multilayer first second gelbo flexing oxygen air gas transmission permeability ASTM F392 metal inorganic oxide polymer polyvinyl alcohol polyurethane vermiculite stabilizer crosslinking		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,716,683 A (HARVEY et al.) 10 February 1998 (10.02.1998), col 1, ln 52-55; claim 14	17, 20-21
Y		1-16, 18-19, 22(1-15)
Y	US 6,139,930 A (COMER et al.) 31 October 2000 (31.10.2000), abstract; col 3, ln 44-48; col 11, ln 35-37; col 17, ln 65-col 18, ln 19; claims 1, 9-10	1-16, 22(1-15)
Y	US 2012/0288708 A1 (ARAI et al.) 15 November 2012 (15.11.2012), paras [0056], [0061]-[0062], [0075]-[0076]	2, 4-11, 13, 18-19, 22(2, 4-8, 13)
Y	US 2013/0135417 A1 (SUZUKI et al.) 30 May 2013 (30.05.2013), para [0006]; claim 5	9, 22/9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 May 2015 (22.05.2015)		Date of mailing of the international search report 06 JUL 2015
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-1774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
**B 6 5 D 65/40 (2006.01) B 6 5 D 65/40 D**

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

F ターム ( 参考 ) 4D075 BB85X CA42 DA04 DB01 DB31 DB36 DB48 DB53 DC38 DC41  
 EB19 EB38 EC02 EC07  
 4F100 AA17B AA19B AB01B AC03C AH03C AK01C AK04A AK07A AK12A AK16A  
 AK17A AK41A AK42A AK48A AK51C AK68A AT00A BA03 BA10A BA10C  
 CA02C EH46B EH46C EH66B EJ38A GB16 GB23 JD01 JD02 JD03  
 4K030 BA02 BA43 CA07 CA12 FA01