

(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
2019年8月22日(22.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/159786 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 175/04 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C09D 201/02* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/004226

(22) 国際出願日: 2019年2月6日(06.02.2019)

(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 2018-026062 2018年2月16日(16.02.2018) JP

(71) 出願人: サカタインクス株式会社(SAKATA INX
CORP.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区
江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号 Osaka (JP).

(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).

(72) 発明者: 田中 宏樹(TANAKA, Hiroki); 〒5500002
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7
号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 松
岡 裕(MATSUOKA, Yutaka); 〒5500002 大阪府
大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7 号 サカ
タインクス株式会社内 Osaka (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事
務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5
番 3 6 号 Osaka (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, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: BARRIER COATING COMPOSITION AND COMPOSITE FILM

(54) 発明の名称: バリア性コーティング組成物、及び、複合フィルム

(57) Abstract: Provided is a barrier coating composition that can produce a composite film that exhibits an excellent lamination strength under boiling conditions and water-attachment conditions and exhibits an excellent seal strength, water vapor barrier performance, and oxygen barrier performance. Also provided is a composite film obtained using this barrier coating composition. The invention relates to a barrier coating composition that characterized by containing a water-based polyurethane resin, a high-polarity resin having an ethylene chain, and a silane coupling agent.

(57) 要約: ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性
及び酸素バリア性に優れた複合フィルムを得ることができるバリア性コーティング組成物を
提供すること、及び、該バリア性コーティング組成物を用いて得られる複合フィルムを提供
する。水性ポリウレタン樹脂、エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、シランカップリング剤
を含有することを特徴とするバリア性コーティング組成物に関する。

WO 2019/159786 A1

明 細 書

発明の名称： バリア性コーティング組成物、及び、複合フィルム
技術分野

[0001] 本発明は、バリア性コーティング組成物、及び、該バリア性コーティング組成物を用いて形成されるコート層を有する複合フィルムに関する。

背景技術

[0002] 食品包装用途で利用される包装袋の分野では、熱水処理ができる機能を持たせて、袋ごと内容物の調理も簡単にできる包装袋が製造される場合が多くなっている。

熱水処理用包装袋は、殺菌効果が高く、包装袋が完全密封されている事から、内容物の腐敗を起こしにくいという点で、長期保存に有効な手段である。しかし、ガスバリア性が充分でないと、保存の間に酸素が包装袋の中に入り込み、内容物の変質・劣化が起こる。従って、熱水処理用包装袋において、いかに酸素等の透過を抑えられるかが、包装袋の価値を決める大きな要因となる。

[0003] 従来、食品、医療等の包装用途に使用される包装袋では、酸素や水蒸気等のガスを遮断するために、種々のガスバリア層を設ける方法が考えられている。とりわけ、高いガスバリア性を有する材料として利用されてきたのは、印刷基材フィルム等に蒸着方式により積層される金属や金属酸化物である。そして、上記の熱水処理用包装袋においても、長期保存用には、アルミニウム蒸着フィルムやアルミ自体の箔をラミネートした熱水処理用包装袋が主流になっている。しかしながら、これらの材料を利用した複合ラミネートフィルムは総じて高価である。また、透明性が要求される分野で利用できないという問題を有している。

[0004] 近年は、プラスチック材料からなる基材フィルム、金属酸化物からなる蒸着層、樹脂からなる被覆層を設けたガスバリア性フィルムの利用が検討されている。

このようなガスバリア性フィルムとしては、例えば、被覆層が水性ポリウレタン樹脂と、水溶性高分子とを含むガスバリア性フィルムが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、例えば、ポリウレタン系樹脂、及びポリビニルアルコールを含むトップコート層を有する透明ガスバリアフィルムが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

[0005] 積層構造のガスバリア性フィルムでは、優れたガスバリア性だけでなく、優れたラミネート強度も求められる。特に、食品、医療等の包装用途に使用される包装袋の分野では、優れたガスバリア性に加えて、乾燥（ドライ）条件におけるラミネート強度だけでなく、水付け条件におけるラミネート強度にも優れることが求められるようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 0 2 0 4 3 3 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 7 - 2 2 2 1 5 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明の課題は、ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れた複合フィルムを得ることができるバリア性コーティング組成物を提供すること、及び、該バリア性コーティング組成物を用いて得られる複合フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、研究を重ねた結果、水性ポリウレタン樹脂、エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、シランカップリング剤を含有するコーティング組成物を用いることにより、該コーティング組成物を塗布した際に塗膜の凝集力、及び、金属酸化物からなる蒸着膜との密着性に極めて優れるため、ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性

及び酸素バリア性に優れる複合フィルムを得ることができることを見出し、本発明を完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明のバリア性コーティング組成物は、水性ポリウレタン樹脂、エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、シランカップリング剤を含有することを特徴とする。

[0010] 本発明のバリア性コーティング組成物においては、上記水性ポリウレタン樹脂 100 質量部に対する上記エチレン鎖を有する高極性樹脂の質量比率が、15～150 質量部であることが好ましい。

上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、エチレン鎖比率が 0.5～30 mol % であることが好ましい。

上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、主鎖にエチレン鎖を有することが好ましい。

上記シランカップリング剤は、エポキシ基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。

本発明のバリア性コーティング組成物は、ラミネート用であることが好ましい。

また、本発明は、少なくとも基材フィルム、蒸着層、及び、コート層をこの順に有する複合フィルムであって、上記コート層は、上記バリア性コーティング組成物を塗布して形成されたものであることを特徴とする複合フィルムでもある。

本願発明の複合フィルムにおいては、蒸着層は、シリカ及びアルミナからなる群より選ばれる 1 種以上の蒸着層であることが好ましい。

以下、バリア性コーティング組成物、及び、複合フィルムについて詳細に説明する。

[0011] [バリア性コーティング組成物]

先ず、本発明のバリア性コーティング組成物について説明する。

本発明のバリア性コーティング組成物は、水性ポリウレタン樹脂、エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、シランカップリング剤を含有する。

- [0012] 上記水性ポリウレタン樹脂は、ガスバリア性を好適に発現させる観点から、酸基含有ポリウレタン樹脂及びポリアミン化合物を含むことが好ましい。
- 上記水性ポリウレタン樹脂は、上記酸基含有ポリウレタン樹脂及び上記ポリアミン化合物の混合物であっても良いし、共重合体であってもよい。
- 上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸基と上記ポリアミン化合物との結合としては、特に限定されず、イオン結合（例えば、カルボキシル基と第3級アミノ基とのイオン結合等）であってもよく、共有結合（例えば、アミド結合等）であってもよい。
- [0013] 上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸基としては、上記ポリアミン化合物のアミノ基（第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等）と結合可能であればよく、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。上記酸基は、通常、中和剤（塩基）により中和可能であり、塩基と塩を形成していてもよい。
- 上記酸基は、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の末端に位置してもよく側鎖に位置してもよいが、少なくとも側鎖に位置していることが好ましい。
- [0014] 上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸価としては、ガスバリア性を好適に発現させる観点、耐水性の観点から、 $5 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $10 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $15 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ であることが更に好ましい。
- なお、本明細書において、酸価は、JIS K 0070に準じた方法により測定した酸価を意味する。
- [0015] 上記酸基含有ポリウレタン樹脂のウレタン基濃度及びウレア基（尿素基）濃度の合計は、ガスバリア性を好適に発現させる観点から、15質量%以上であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましい。
- 上記ウレタン基濃度とは、ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位の数に対する、ウレタン基の分子量（ 59 g/mol ）の割合を意味する。
- また、ウレア基濃度とは、ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位の数に対する、ウレア基の分子量（一級アミノ基（アミノ基）： 58 g/mol 、二

級アミノ基（イミノ基）：57g／当量）の割合を意味する。

なお、酸基含有ポリウレタン樹脂として2種以上の混合物を用いる場合、ウレタン基濃度およびウレア基濃度は反応成分の仕込みベース、すなわち、各成分の使用割合をベースとして算出できる。

[0016] 上記酸基含有ポリウレタン樹脂は、通常、少なくとも剛直な単位（炭化水素環で構成された単位）と短鎖単位（例えば、炭化水素鎖で構成された単位）とを有している。すなわち、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の構成単位は、通常、ポリイソシアネート成分、ポリヒドロキシ酸成分、ポリオール成分や鎖伸長剤成分（特に、少なくともポリイソシアネート成分）に由来して、炭化水素環（芳香族および非芳香族炭化水素環のうち少なくとも1つ）を含んでいる。上記酸基含有ポリウレタン樹脂の構成単位における炭化水素環で構成された単位の割合は、ガスバリア性とラミネート強度を好適に発現させる観点から、全構成単位の合計に対し、10～70質量%であることが好ましく、15～65質量%であることがより好ましく、20～60質量%であることが更に好ましい。

[0017] 上記酸基含有ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、適宜選択可能であるが、800～1,000,000であることが好ましく、800～200,000であることがより好ましく、800～100,000であることが更に好ましい。上記酸基含有ポリウレタン樹脂の数平均分子量が上記範囲内であれば、バリア性コーティング組成物の粘度を好適なものとすることができ、コート層のガスバリア性を好適に付与することができる。

なお、本明細書において、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定される標準ポリスチレン換算の値である。

[0018] 上記酸基含有ポリウレタン樹脂は、ガスバリア性を高めるため、結晶性であってもよい。

上記酸基含有ポリウレタン樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、ガスバリア性を好適に発現させる観点から、100～200℃が好ましく、110～180℃がより好ましく、115～150℃が更に好ましい。

なお、本明細書において、ガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量測定（DSC）により測定した値である。

[0019] 上記ポリアミン化合物としては、2以上の塩基性窒素原子を有する化合物であることが好ましい。

上記塩基性窒素原子としては、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸基と結合し得る窒素原子であり、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等のアミノ基における窒素原子が挙げられる。

上記ポリアミン化合物としては、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸基と結合し、ガスバリア性を向上できるものであれば特に限定されるものではなく、2以上の塩基性窒素原子を有する種々の化合物を用いることができる。

上記ポリアミン化合物としては、第1級アミノ基、第2級アミノ基および第3級アミノ基からなる群から選択される少なくとも1種のアミノ基を2以上有するポリアミン化合物が好ましい。

[0020] 上記ポリアミン化合物の具体例としては、例えば、アルキレンジアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、複数の塩基性窒素原子を有するケイ素化合物等が挙げられる。上記アルキレンジアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン等の炭素数2～10のアルキレンジアミン等が挙げられる。上記ポリアルキレンポリアミン類としては、例えば、テトラアルキレンポリアミン等が挙げられる。上記複数の塩基性窒素原子（アミノ基などの窒素原子を含む）を有するケイ素化合物としては、例えば2-〔N-（2-アミノエチル）アミノ〕エチルトリメトキシシラン、3-〔N-（2-アミノエチル）アミノ〕プロピルトリエトキシシラン等の、複数の塩基性窒素原子を有するシランカップリング剤等が挙げられる。

なお、ポリアミン化合物に該当するシランカップリング剤は、上記シランカップリング剤には該当しないものとする。

[0021] 上記ポリアミン化合物のアミン価は、ガスバリア性を好適に発現させる観点

、上記水性ポリウレタン樹脂の水分散安定性の観点から、 $100 \sim 1900 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $150 \sim 1900 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $200 \sim 1900 \text{ mg KOH/g}$ が更に好ましく、 $200 \sim 1700 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましく、 $300 \sim 1500 \text{ mg KOH/g}$ が最も好ましい。上記ポリアミン化合物のアミン価は、以下の方法により測定される。

〔アミン価の測定方法〕

試料を $0.5 \sim 2 \text{ g}$ 精秤する（試料量 $S \text{ g}$ ）。精秤した試料にエタノール 30 g を加え溶解させる。得られた溶液に指示薬としてブロモフェノールブルーを加え 0.2 mol/L のエタノール性塩酸溶液（力価 f ）で滴定を行なう。溶液の色が緑から黄の間の色に変化した点を終点とし、このときの滴定量（ $A \text{ mL}$ ）を用い以下の計算式 1 を用いアミン価を求める。

計算式 1：アミン価 $= A \times f \times 0.2 \times 56.108 / S$ [mg KOH/g]

[0022] 上記水性ポリウレタン樹脂において、上記ポリアミン化合物の含有量は、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸基と、上記ポリアミン化合物の塩基性窒素原子とのモル比（酸基／塩基性窒素原子）が $10/1 \sim 0.1/1$ となる量が好ましく、 $5/1 \sim 0.2/1$ となる量がより好ましい。酸基／塩基性窒素原子が上記範囲であれば、上記酸基含有ポリウレタンの酸基と上記ポリアミン化合物の架橋反応が適切に起こり、コート層に優れた酸素バリア性を好適に発現することができる。

[0023] 上記水性ポリウレタン樹脂は、通常、水性媒体に分散した状態（水性分散体）の形態で用いられる。

上記水性媒体としては、水、水溶性又は親水性の有機溶剤、または、これらの混合物が挙げられる。上記水溶性又は親水性の有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；セロソルブ類；カルピトール類；アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。

上記水性媒体としては、水又は水を主成分として含むものが好ましい。上記水性媒体中の水の含有量は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。

上記水性媒体は、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の酸基を中和する中和剤（塩基）を含んでもよく、含まなくてもよい。通常は中和剤が含まれる。

[0024] 上記水性ポリウレタン樹脂の水性分散体において、分散粒子（ポリウレタン樹脂粒子）の平均粒子径は、特に限定されないが、上記分散粒子と他の材料との均一分散性やバリア性コーティング組成物の分散安定性を担保し、ガスバリア性を好適に発現させる観点から、20nm～500nm好ましく、25nm～300nmより好ましく、30nm～200nmであることが更に好ましい。

なお、本明細書において、平均粒子径は、固形分濃度が0.03～0.3質量%の状態（水で希釈して）濃厚系粒径アナライザー（大塚電子社製 FPAR-10）にて計測される値である。

[0025] 上記水性ポリウレタン樹脂は、市販のものを用いてもよく、公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。

上記水性ポリウレタン樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、アセトン法、プレポリマー法等の、通常のポリウレタン樹脂の水性化技術が用いられる。ウレタン化反応では、必要に応じてアミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等のウレタン化触媒を用いてもよい。

例えば、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類等の不活性有機溶媒中において、ポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシ酸と、必要に応じて、ポリオール成分及び鎖伸長剤成分のうち少なくとも1つと、を反応させることにより、上記酸基含有ポリウレタン樹脂を調製できる。より具体的には、不活性有機溶媒（特に、親水性または水溶性の有機溶媒）中、ポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシ酸と、ポリオール成分と、を反応させて、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを生成し、中和剤で中和して水性媒体に溶解または

分散させた後、鎖伸長剤成分を添加して反応させ、有機溶媒を除去することにより、上記酸基含有ポリウレタン樹脂の水性分散体を調製できる。

このようにして得られた上記酸基含有ポリウレタン樹脂の水性分散体に上記ポリアミン化合物を添加し、必要に応じて加熱することにより、水分散体の形態の水性ポリウレタン樹脂を調製できる。

なお、加熱する場合、加熱温度は、30～60℃が好ましい。

[0026] 上記水性ポリウレタン樹脂と上記エチレン鎖を有する高極性樹脂の合計の含有量は、本発明のバリア性コーティング組成物100質量部に対して、固形分で0.5～30質量部であることが好ましく、1～15質量部であることがより好ましい。

[0027] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂とは、エチレン鎖と、以下の高極性の官能基を有する樹脂を意味する。

上記高極性の官能基としては、アミノ基、エステル基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、チオール基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

なかでも、ガスバリア性を好適に発現させる観点から、ヒドロキシル基、カルボキシル基が好ましく、ヒドロキシル基であることがより好ましい。

[0028] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂としては、エチレンとビニル基を有する化合物との共重合体であることが好ましい。

上記エチレンとビニル基を有する化合物との共重合体としては、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタアクリレート共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

なかでも、ガスバリア性を好適に発現させる観点から、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体が好ましく、エチレンービニルアルコール共重合体であることがより好ましい。

[0029] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、エチレン比率が0.5～30mol %であることが好ましい。

上記エチレン比率の範囲とすることにより、水及びアルコールへの溶解性を良好なものとすることができる。

上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、 $1.0 \sim 15 \text{ mol\%}$ であることがより好ましい。

[0030] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、主鎖にエチレン鎖を有することが好ましい。

主鎖にエチレン鎖を有することにより、耐水性を向上させることができる。

なお、本発明において、「主鎖」とは、ポリマーを形成する最も長い鎖のことをいう。

[0031] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、ケン化度が $90 \sim 100\%$ あることが好ましく、 $95 \sim 100\%$ であることがより好ましく、 $97 \sim 100\%$ であることが更に好ましい。

[0032] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、平均重合度が $200 \sim 3000$ であることが好ましく、 $400 \sim 2000$ であることがより好ましい。

上記平均重合度の範囲とすることにより、コーティング組成物の粘度が上がりすぎることを無く、他の成分と均一に混合することが容易であり、コート層のガスバリア性や他の層との剥離強度を好適に付与することができる。

[0033] 上記エチレン鎖を有する高極性樹脂は、市販のものを用いてもよく、公知の製造方法により上記エチレン比率、ケン化度、平均重合度等を満たすものを製造してもよい。

[0034] 上記水性ポリウレタン樹脂 100 質量部に対する上記エチレン鎖を有する高極性樹脂の質量比率（固形分の質量比率）が、 $15 \sim 150$ 質量部であることが好ましい。

上記範囲とすることにより、耐水性とガスバリア性とを好適に両立することができる。

[0035] 上記シランカップリング剤としては、例えば、 RSiX_3 （ここで、Rは有機反応基であり、Xはアルコキシ基である。）で表される化合物が挙げられる。

上記有機反応基としては、例えば、アミノ基、（メタ）アクリル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、イソシアネート基、イソシアヌレート基等を有するものが挙げられる。

なお、本明細書において、（メタ）アクリル基は、アクリル基およびメタアクリル基の両方を示す。

また、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

[0036] 上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基を持つシランカップリング剤、エポキシ基を持つシランカップリング剤、アミノ基を持つシランカップリング剤、メルカプト基を持つシランカップリング剤、（メタ）アクリル基を持つシランカップリング剤、イソシアネート基を持つシランカップリング剤、及び、イソシアヌレート基を持つシランカップリング剤等が挙げられる。

上記ビニル基を持つシランカップリング剤として、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。上記エポキシ基を持つシランカップリング剤として、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、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン等が挙げられる。上記アミノ基を持つシランカップリング剤として、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。上記メルカプト基を持つシランカップリング剤として、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。上記（メタ）アクリル基を持つシランカップリング剤として、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。上記イソシアネート基を持つシランカップリング剤として、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。上記イソシアヌレート基を持つシランカップリング剤として、トリス－（トリメトキシシリル

プロピル) イソシアヌレート等が挙げられる。

これらのシランカップリング剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 上記シランカップリング剤としては、バリア性コーティング組成物中の他の成分と反応性を持つものが好ましく使用される。なかでも、エポキシ基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。

上記エポキシ基を有するシランカップリング剤は、上記水性ポリウレタン樹脂や、上記エチレン鎖を有する高極性樹脂が持つ官能基と良好な反応性を持ち、更に、後述する蒸着層との反応性に優れるため、ラミネート強度及びガスバリア性を好適に向上することができる。

[0038] 上記シランカップリング剤は、本発明のバリア性コーティング組成物100質量部に対して、1～30質量部であることが好ましい。

[0039] 本発明のバリア性コーティング組成物は、溶剤を含有することが好ましい。

上記溶剤としては、上記水性ポリウレタン樹脂、上記エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、上記シランカップリング剤を溶解し得るものであれば、水性及び非水性のどちらの溶剤でも使用することができる。

上記溶剤としては、水と低級アルコールとの混合溶剤を用いることが好ましい。

上記低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*s*o*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*s*o*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1～4の低級アルコール挙げられ、これらのうち、少なくとも1種類含有するものを好適に用いることができる。

[0040] 上記溶剤は、本発明のバリア性コーティング組成物100質量部に対して、5～60質量部であることが好ましく、20～50質量部であることがより好ましい。

[0041] 本発明のバリア性コーティング組成物は、一般にアンチブロッキング剤として知られている、シリカ、タルク、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン

、炭酸マグネシウム、クレー、カオリンなどの無機微粒子、コロイダルシリカ、界面活性等を配合してもよい。

[0042] 本発明のバリア性コーティング組成物は、上述した構成から成るため、包装材料等のラミネート用として好適に用いることができる。

[0043] 〔バリア性コーティング組成物の製造方法〕

本発明のバリア性コーティング組成物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記水性ポリウレタン樹脂、上記エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、上記シランカップリング剤とに上記溶剤を添加し、常温で充分に攪拌、混合することにより所定濃度の塗布液を調製することができる。

なお、上記シランカップリング剤を添加する際には、一気に加えると凝集するおそれがあるので、ゆっくりと攪拌しながら添加するのが好ましい。

[0044] 〔複合フィルム〕

少なくとも基材フィルム、蒸着層、及び、コート層をこの順に有する複合フィルムであって、上記コート層は、上記バリア性コーティング組成物を塗布して形成されたものであることを特徴とする複合フィルムも本発明の一つである。

[0045] 上記基材フィルムとしては、透明なフィルム形成能を有する熱可塑性樹脂等により形成されてなるものであれば、特に制限はない。

上記基材フィルムとして用いられる樹脂としては、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロンー6、ナイロンー6, 6、メタキシレンジアミンーアジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド等のアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体

、ポリアクリロニトリル等のスチレン、アクリロニトリル系樹脂；トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロース等の疎水化セルロース系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）等のハロゲン含有樹脂；ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、セルロース誘導体等の水素結合性樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、液晶樹脂等のエンジニアリングプラスチック系樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記基材フィルムは、上記蒸着層、上記コート層を設けられる側に、プラズマ処理やコロナ放電処理等の表面処理が施されていることが好ましい。

[0046] 上記基材フィルムの厚みは特に限定されないが、0.5～1000 μm が好ましく、1～500 μm がより好ましく、1～100 μm 更に好ましく、1～50 μm が特に好ましい。

[0047] 上記蒸着層は、無機酸化物を真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ気相成長法（PVD法・CVD法）等の真空プロセスにより、上記基材フィルム上に形成されることが好ましい。

上記無機酸化物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、スズ、鉄、マンガン等の金属、これらの金属の1種以上を含む無機化合物等の酸化物が挙げられる。

なかでも、本発明のバリア性コーティング組成物を塗布して形成されたコート層との密着性に優れることから、シリカ及びアルミナからなる群より選ばれる1種以上の蒸着層であることが好ましい。

[0048] 上記蒸着層の厚みは特に限定されないが、0.1～500 nm が好ましく、0.5～40 nm がより好ましい。

[0049] 上記コート層としては、上記バリア性コーティング組成物を塗工することにより形成することができる。

上記バリア性コーティング組成物の塗工方法は、特に限定されないが、グラ

ビアシリンダー等を用いたロールコーティング法、ドクターナイフ法やエアナイフ・ノズルコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法及びこれらの方法を組み合わせたコーティング法等を用いることができる。

[0050] 上記コート層の厚みは、特に限定されないが、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

上記コート層が $0.01 \mu\text{m}$ より薄くなると、高いガスバリア性を得ることが困難となることがあり、 $5 \mu\text{m}$ を超えても顕著なガスバリア性の向上が見られないことがある。

[0051] 本発明の複合フィルムは、印刷層を有してもよい。

上記印刷層（内容物表示や装飾機能のための印刷層）としては、従来から軟包装で使用されている有機溶剤型印刷インキ組成物、水性印刷インキ組成物等を、通常、グラビア印刷方式やフレキソ印刷方式にて印刷することにより形成することができる。

[0052] 上記有機溶剤型印刷インキ組成物としては、例えば、顔料とポリウレタン樹脂とを含む芳香族・非芳香族混合系有機溶剤性印刷インキ組成物の他、特開平01-261476号公報（顔料、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリプロピレンを含む芳香族・非芳香族混合系有機溶剤性印刷インキ組成物）、特公平07-113098号公報（顔料、ポリウレタン樹脂を含む非芳香族系有機溶剤性印刷インキ組成物）、特開平07-324179号公報（顔料、ポリウレタン樹脂、非芳香族系・非ケトン系有機溶剤性印刷インキ組成物）等で開示された有機溶剤性印刷インキ組成物等が挙げられる。

[0053] 上記水性印刷インキ組成物としては、例えば、特開平06-155694号公報（顔料、アクリル系バインダー樹脂、ヒドラジン系架橋剤を含む水性印刷インキ組成物）、特開平06-206972号公報（顔料、水、ポリウレタン系バインダー樹脂を含む水性印刷インキ組成物）等で開示された水性印刷インキ組成物等が挙げられる。

[0054] 最近では、環境対応インキとして、水性タイプの印刷インキ組成物や、有機

溶剤系印刷インキ組成物であっても芳香族及びケトン系有機溶剤を極力使用しないタイプのものが使用されており、本発明でも、これらを好適に用いることができる。

更に、本発明のバリア性複合フィルムにおいては、他の機能層、例えば、紫外線遮蔽層、抗菌層、接着層、シーラント層等を有していてもよい。

[0055] 上記接着層は、上記基材フィルムと上記蒸着層との間や、上記コート層と上記シーラント層との間等に形成することが好ましい。

上記接着層としては、従来から包装用複合ラミネートフィルムの製造に用いられている接着剤組成物を適宜選択し、各種塗工手段を用いて形成することができる。

上記接着剤組成物としては、例えばウレタン系、ポリエステル系、アクリル系等の各種接着剤、チタン系、イソシアネート系、イミン系、ポリブタジエン系等の各種接着剤等を挙げることができる。

[0056] 上記シーラント層としては、従来から軟包装で使用されている熱融着性のシート材料であり、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

上記シーラント層は、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレンポリマー等の熱溶融ポリマーを溶融状態で積層して、冷却によりフィルム状に成形したものであってもよい。

[0057] 〔複合フィルムの製造方法〕

本発明の複合フィルムを製造する方法としては、特に限定されず、従来の方法を適宜選択して用いることができる。

例えば、以下（a）～（d）の方法が挙げられる。

（a）基材フィルム（基材フィルムは蒸着層を有する積層フィルムであってもよい）に、上述した方法により蒸着層を形成した後、上記バリア性コーティング組成物、接着剤組成物を順次塗工した後、シーラント層を積層することにより、複合フィルムを得る方法。

（b）基材フィルム（基材フィルムは蒸着層を有する積層フィルムであって

もよい)に、上述した方法により蒸着層を形成した後、上記接着剤組成物、バリア性コーティング組成物、接着剤組成物を順次塗工した後、シーラント層を積層することにより複合フィルムを得る方法。

(c) 基材フィルム（基材フィルムは蒸着層を有する積層フィルムであつてもよい）に、上述した方法により蒸着層を形成した後、先にインキ組成物を印刷して印刷層を形成した後、上記接着剤組成物、バリア性コーティング組成物、接着剤組成物を順次塗工した後、シーラント層を積層することにより複合フィルムを得る方法。

(d) 基材フィルム（基材フィルムは蒸着層を有する積層フィルムであつてもよい）に、上述した方法により蒸着層を形成した後、上記接着剤組成物、バリア性コーティング組成物、接着剤組成物を順次塗工した後、インキ組成物を印刷して印刷層を形成し、更にシーラント層を積層することによりバリア性複合フィルムを得る方法等である。

[0058] なお、上記接着剤組成物の塗工方法については、通常のグラビアシリンダー等を用いたロールコーティング法、ドクターナイフ法やエアナイフ・ノズルコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法及びこれらの方法を組み合わせたコーティング法等を用いることができる。

また、上記印刷層を形成するには、通常、グラビア印刷方式やフレキソ印刷方式が使用できる。

[0059] 本発明の複合フィルムにおいて、接着層の膜厚（乾燥後）は、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

上記接着層の膜厚が $2 \mu\text{m}$ より薄くなると、コート層と他層との接着性が低下するおそれがあり、一方、 $3 \mu\text{m}$ より厚くなると、膜厚の増加に見合った接着性の増加が見られず、また、複合フィルムを包装袋として用いたときに、良好な取扱い性を得ることができないおそれがある。

尚、1回の塗工により上記範囲内の膜厚を有する塗膜が得られない場合は、多数回の塗工を行うことも可能である。

[0060] 他の機能層を設ける場合も、それぞれの機能層を設けるための良好な手段と、上記（a）～（d）の方法を組み合わせ、目的にあったバリア性複合フィルムを製造することができる。

発明の効果

[0061] 本発明のバリア性コーティング組成物は、上述した構成からなるので、ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れた複合フィルムを得ることができる。

また、本発明の複合フィルムは、バリアフィルム又は包装材料等として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0062] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」は「質量％」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

[0063] （バリア性コーティング組成物）

<水性ポリウレタン樹脂>

タケラック WPB-341（固形分30％、ガラス転移温度115℃、三井化学社製）

<エチレン鎖を有する高極性樹脂>

エクセバール RS-2117（平均重合度1700、ケン化度97.5～99.0％、エチレン比率3.0mol％、主鎖にエチレン鎖を有する、クラレ社製）

ソアノール SG525（ケン化度99.0～100％、エチレン比率26mol％、主鎖にエチレン鎖を有する、日本合成化学社製）

<エチレン鎖を有さない高極性樹脂>

ゴーセノール NH-18（平均重合度1800、ケン化度98.0～99.0％、エチレン比率0mol％、日本合成化学社製）

<シランカップリング剤>

KBM-403（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学

工業社製)

<溶剤>

イオン交換水

イソプロピルアルコール

[0064] <RS-2117水溶液の調製>

精製水90質量部にエクセバール RS-2117を10質量部加え、95℃で約2時間攪拌し、RS-2117水溶液（固形分10%）を得た。

[0065] <SG525溶液の調整>

精製水44.2質量部、n-プロピルアルコール（NPA）71.996質量部の混合溶媒に、ソアノール SG525を15質量部、濃度が30%の過酸化水素水13質量部、FeSO₄を0.004質量部添加し、攪拌下で80℃に加温し、2時間反応させた。

その後、冷却してカタラーゼを3000ppmになるように添加し、残存過酸化水素を除去し、ほぼ透明なSG525水溶液（固形分15%）を得た。

[0066] <NH-18水溶液の調整>

精製水90質量部にゴーセノール NH-18を10質量部加え、95℃で約2時間攪拌し、NH-18水溶液（固形分10%）を得た。

[0067] <シリカ蒸着PETの作製>

PETフィルム（E5100、厚み12μm、東洋紡社製）の片側表面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業社製「コロネートL」）と飽和ポリエステル（東洋紡社製「バイロン300」）とを1：1質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚み0.1μmの接着層を形成した。次いで、真空蒸着装置を使用して 1×10^{-5} Torrの真空下でシリカを加熱方式で蒸発させ、接着層上に厚み20nmのシリカ蒸着層を形成し、シリカ蒸着PETを得た。

[0068] <アルミナ蒸着PETの作製>

PETフィルム（E5100、厚み12μm、東洋紡社製）の片側表面に、イソシアネート化合物（日本ポリウレタン工業社製「コロネートL」）と飽

和ポリエステル（東洋紡社製「バイロン300」）とを1：1質量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚み0.1 μm の接着層を形成した。次いで、真空蒸着装置を使用してアルミニウムを蒸発させ、ガス流量制御装置を使用して酸素ガスを供給し、 $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で蒸着を行い、接着層上に厚み20 nmのアルミナ蒸着層を形成し、アルミナ蒸着PETを得た。

[0069]（実施例1）

タケラック WPB-341を22.2質量部攪拌しながら、固形分10%のRS-2117水溶液を28.5質量部、イオン交換水を30.9質量部、イソプロピルアルコールを18.1質量部加えた後、更に、KBM-403を0.3質量部加え、常温で十分に攪拌及び混合することにより、コーティング組成物1を得た。

上記で作製したシリカ蒸着PETのシリカ蒸着層面上へ、コーティング組成物1をNo.6ワイヤバーにて塗布し、ドライヤーにて乾燥後、60℃にて1日エージング処理した。

得られたコート層（乾燥後塗布量0.8 g/m²）上にポリウレタン接着剤（タケラックA515／タケネートA50、固形分30%、三井化学社製）をNo.4ワイヤバーにて塗布、シーラントフィルム（RXC-22、厚み60 μm 、三井化学東セロ社製）をラミネートし、40℃にて3日エージング処理し、複合フィルムを得た。

[0070]（実施例2）

実施例1において、基材フィルムを上記で作製したアルミナ蒸着PETに変更した以外は同様の手法にて複合フィルムを得た。

[0071]（実施例3、比較例1～3）

表1の配合に従いコーティング組成物2～5を調整し、実施例1と同様の手法にて複合フィルムを得た。

[0072]（比較例4～5）

実施例1～2において、コーティング組成物を用いなかった以外は同様の手法にて複合フィルムを得た。

[0073] [表1]

	コーティング組成物1		コーティング組成物2		コーティング組成物3		コーティング組成物4		コーティング組成物5	
	配合量 (質量部)	固形分 (質量部)	配合量 (質量部)	固形分 (質量部)	配合量 (質量部)	固形分 (質量部)	配合量 (質量部)	固形分 (質量部)	配合量 (質量部)	固形分 (質量部)
タケラック WPB-341	22.2	6.7	22.2	9.5	31.7	9.5	22.2	6.7	22.2	6.7
RS-2117水溶液 (固形分10%)	28.5	2.9	-	-	-	-	-	-	28.5	2.9
SG525水溶液 (固形分15%)	-	-	19.0	2.9	-	-	-	-	-	-
NH-18水溶液 (固形分10%)	-	-	-	-	-	-	28.5	2.9	-	-
イオン交換水	30.9	-	29.2	-	48.5	-	30.9	-	30.9	-
インプロピルアルコール	18.1	-	29.3	-	19.3	-	18.1	-	18.4	-
KBM-403	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	-	-
合計	100.0	9.9	100.0	12.7	100.0	10.0	100.0	9.9	100.0	9.6

[0074] 〔評価〕

＜ラミネート強度測定（N／15mm）＞

（１）通常条件

（ドライ条件）

実施例１～３及び比較例１～５の各複合フィルムを15mm幅に切断した。

T型剥離強度を、剥離試験機（安田精機社製）を用いて、剥離速度300mm/minの条件にて、ラミネート強度を測定した。その結果を表２に示した。

（ボイル条件）

実施例１～３及び比較例１～５の各複合フィルムを90℃の熱水中に30分間浸漬した後に15mm幅に切断した以外は、ドライ条件と同様の手法にてラミネート強度を測定した。その結果を表２に示した。

（２）水付け条件

（ドライ条件）

実施例１～３及び比較例１～５の各複合フィルムを15mm幅に切断した。

各試料片の剥離面に水を付けた脱脂綿を当てながら、T型剥離強度を剥離試験機（安田精機社製）を用いて、剥離速度300mm/minの条件にて、ラミネート強度を測定した。その結果を表２に示した。

（ボイル条件）

実施例１～３及び比較例１～５の各複合フィルムを90℃の熱水中に30分間浸漬した後に15mm幅に切断した以外は、ドライ条件と同様の手法にてラミネート強度を測定した。その結果を表２に示した。

なお、表２中の数字にFが付されているものは、その数字の強度において、複合フィルムが剥離せずに破断したことを意味する。

[0075] ＜シール強度（kg／15mm）＞

実施例１～３及び比較例１～５の各複合フィルムを、インパルスシーラー（富士インパルスシーラ社製）を用いて製袋し、剥離試験機（安田精機社製）を用いて剥離速度300mm/minの条件にて、シール強度を測定した。

その結果を表2に示した。

なお、表2中の数字にFが付されているものは、その数字の強度において、複合フィルムが剥離せずに破断したことを意味する。

[0076] <酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$) >

実施例1～3及び比較例1～5の複合フィルム（酸素透過率試験用）を25℃、90%RHの雰囲気下に72時間放置後、JIS K7126 B法に準じて、酸素透過率測定装置（Moccon社製、製品名：OX-TRAN1/50）を用いて、酸素透過率（OTR値）を測定した。

なお、測定は、25℃において、90%RHの雰囲気下で行った。その結果を表2に示した。

[0077] <水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$) >

実施例1～3及び比較例1～5の複合フィルム（水蒸気透過率試験用）をJIS Z0222に準じて、次のように水蒸気透過率（WVTR値）を測定した。

実施例1～3及び比較例1～5の各複合フィルムについて、10cm×10cmの大きさのものを用いて同容積となるように製袋し、塩化カルシウム15gを詰めた後に溶封した。この袋を40℃、90%RHの恒温恒湿装置に入れ、5日おきに質量を測定した。3日目以降の経過時間と袋質量との回帰直線の傾きから水蒸気透過率を算出した。その結果を表2に示した。

[0078]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
コーティング組成物	コーティング組成物1	コーティング組成物1	コーティング組成物2	コーティング組成物3	コーティング組成物4	コーティング組成物5	-	-
蒸着層	シリカ	アルミナ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	アルミナ
ラミネート強度 常態/水付 (N/15mm)	5.0F/4.5F	5.0F/4.5F	5.0F/4.5F	5.0F/3.5F	5.0F/<0.3	5.0F/<0.3	3.5/3.0	3.5F/3.0F
ボイル	5.0F/4.5F	5.0F/4.5F	5.0F/4.5F	5.0F/5.0F	5.0F/1.0	5.0F/1.5	5.0F/5.0F	2.5/<0.3
シール強度 (N/15mm)	40F	40F	40F	40F	40F	40F	35	35
酸素透過率 (cc/m ² /day/atm)	0.2	0.3	0.3	0.5	0.3	0.2	0.6	1.0
水蒸気透過率 (g/m ² /day)	0.21	1.0	0.22	0.30	0.23	0.23	0.38	3.0

[0079] 本発明のバリア性コーティング組成物を用い、複合フィルムを作製した実施例 1 ～ 3 では、ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性及び酸素バリア性の何れにも優れていた。

一方、エチレン鎖を有する高極性樹脂を含有しないコーティング組成物 3 を用い、複合フィルムを作製した比較例 1 では、ガスバリア性において劣っており、エチレン鎖を有さない高極性樹脂を含有するコーティング組成物 4 を用い、複合フィルムを作製した比較例 2 では、水付け条件におけるラミネート強度に劣っており、シランカップリング剤を含有しないコーティング組成物 5 を用い、複合フィルムを作製した比較例 3 においても、水付け条件におけるラミネート強度に劣っていた。

また、コーティング組成物を用いないで複合フィルムを作製した比較例 4 及び 5 では、ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性及び酸素バリア性の何れかにおいて劣っていた。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のバリア性コーティング組成物は、上述した構成からなるので、ボイル条件及び水付け条件におけるラミネート強度、シール強度、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れた複合フィルムを得ることができる。

また、本発明の複合フィルムは、バリアフィルム又は包装材料等として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水性ポリウレタン樹脂、エチレン鎖を有する高極性樹脂、及び、シランカップリング剤を含有することを特徴とするバリア性コーティング組成物。
- [請求項2] 水性ポリウレタン樹脂 100 質量部に対するエチレン鎖を有する高極性樹脂の質量比率が、15～150 質量部である請求項1記載のバリア性コーティング組成物。
- [請求項3] エチレン鎖を有する高極性樹脂は、エチレン鎖比率が0.5～30 mol %である請求項1又は2記載のバリア性コーティング組成物。
- [請求項4] エチレン鎖を有する高極性樹脂は、主鎖にエチレン鎖を有する請求項1～3の何れかに記載のバリア性コーティング組成物。
- [請求項5] シランカップリング剤は、エポキシ基を有するシランカップリング剤である請求項1～4の何れかに記載のバリア性コーティング組成物。
- [請求項6] ラミネート用である請求項1～5の何れかに記載のバリア性コーティング組成物。
- [請求項7] 少なくとも基材フィルム、蒸着層、及び、コート層をこの順に有する複合フィルムであって、前記コート層は、請求項1～6の何れかに記載のバリア性コーティング組成物を塗布して形成されたものであることを特徴とする複合フィルム。
- [請求項8] 蒸着層は、シリカ及びアルミナからなる群より選ばれる1種以上の蒸着層である請求項7記載の複合フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D175/04 (2006.01) i, B32B9/00 (2006.01) i, B32B27/40 (2006.01) i, C09D7/63 (2018.01) i, C09D201/02 (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. C09D175/04, B32B9/00, B32B27/40, C09D7/63, C09D201/02

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 A	JP 2007-076005 A (KOBE STEEL, LTD.) 29 March 2007, claims, paragraphs [0001]-[0006], [0070]-[0094], table 1, example 1 (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6-8
Y	JP 2012-020433 A (REIKO KK) 02 February 2012, claims, paragraphs [0001]-[0011], [0021], [0022], [0024], [0028], [0030]-[0059], examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2017-213789 A (REIKO KK) 07 December 2017, claims, paragraphs [0001]-[0012], [0016], [0027]-[0035], example 1 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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
13.03.2019

Date of mailing of the international search report
26.03.2019

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/JP2019/004226

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/013624 A1 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 28 January 2016, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0048]-[0052], [0064]-[0081], examples 1-4 & US 2017/0166718 A1, claims, paragraphs [0001]-[0008], [0062]-[0067], [0085]-[0134], examples 1-4 & EP 0003173231 A1 & CN 106660352 A & KR 10-2017-0036675 A	1-8
A	JP 2003-268309 A (JSR CORP.) 25 September 2003, claims, examples 1-25 (Family: none)	1-8
A	JP 2001-058383 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 March 2001, claims, examples 1-5 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D175/04(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D201/02(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. C09D175/04, B32B9/00, B32B27/40, C09D7/63, C09D201/02

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 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 請求項の番号
X A	JP 2007-076005 A（株式会社神戸製鋼所）2007.03.29, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0006】、【0070】－【0094】、【表1】、実施例1 （ファミリーなし）	1-2, 4-5 3, 6-8

☒ 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

13.03.2019

国際調査報告の発送日

26.03.2019

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）

南 宏樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

6288

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
Y	JP 2012-020433 A (株式会社麗光) 2012. 02. 02, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0011】、【0021】－【0022】、【0024】、【0028】、【0030】－【0059】、実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2017-213789 A (株式会社麗光) 2017. 12. 07, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0012】、【0016】、【0027】－【0035】、実施例1 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 2016/013624 A1 (三菱樹脂株式会社) 2016. 01. 28, 請求の範囲、[0001]－[0007]、[0048]－[0052]、 [0064]－[0081]、実施例1－4 & US 2017/0166718 A1, Claims, [0001]-[0008], [0062]-[0067], [0085]-[0134], Examples 1-4 & EP 003173231 A1 & CN 106660352 A & KR 10-2017-0036675 A	1-8
A	JP 2003-268309 A (J S R株式会社) 2003. 09. 25, 【特許請求の範囲】、実施例1－25 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-058383 A (東レ株式会社) 2001. 03. 06, 【特許請求の範囲】、実施例1－5 (ファミリーなし)	1-8