

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/125699

発行日 平成27年7月30日 (2015. 7. 30)

(43) 国際公開日 平成25年8月29日 (2013. 8. 29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 27/08 (2006.01)	C08L 27/08	3E086
B65D 65/40 (2006.01)	B65D 65/40	4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号	特願2014-500960 (P2014-500960)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/054585	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(22) 国際出願日	平成25年2月22日 (2013. 2. 22)	(72) 発明者	亀山 巧一 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-37041 (P2012-37041)	(72) 発明者	田中 陽子 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(32) 優先日	平成24年2月23日 (2012. 2. 23)	(72) 発明者	古河 光幸 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニリデン系共重合体ラテックス及びブリスターパック用フィルム

(57) 【要約】

耐衝撃性、熱安定性に優れたバリア性を兼備したブリスターパック用フィルム、及びその製造に適した、塩化ビニリデン系共重合体を含むラテックスを提供する。

上記ブリスターパック用フィルムのコート層、及び上記ラテックスは、塩化ビニリデン70～95質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体30～5質量部（塩化ビニリデン、及び該他の単量体の合計は、100質量部）とを乳化重合して得られる、重量平均分子量Mwが12万～30万である塩化ビニリデン系共重合体を含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

塩化ビニリデン 70 ~ 95 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体 30 ~ 5 質量部（塩化ビニリデン、及び該他の単量体の合計は、100 質量部）とを乳化重合して得られる塩化ビニリデン系共重合体を含み、該共重合体の重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 30 万であることを特徴とするラテックス。

【請求項 2】

前記共重合体が粒状でありその平均粒子径が 140 ~ 190 nm である、請求項 1 記載のラテックス。

【請求項 3】

前記ラテックスの表面張力が 45 ~ 55 mN/m である、請求項 1 又は 2 に記載のラテックス。

【請求項 4】

前記共重合体が、塩化ビニリデン 89 ~ 92 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体 11 ~ 8 質量部とを乳化重合して得られる塩化ビニリデン系共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のラテックス。

【請求項 5】

前記共重合体の重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 19 万である、請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載のラテックス。

【請求項 6】

基材と、コート層とを有するプリスターパック用フィルムであって、
該コート層が、塩化ビニリデンから導かれる構成単位 70 ~ 95 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体から導かれる構成単位 30 ~ 5 質量部（塩化ビニリデンから導かれる構成単位、及び該他の単量体から導かれる構成単位の合計は、100 質量部）からなり、重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 30 万である塩化ビニリデン系共重合体を含む、上記プリスターパック用フィルム。

【請求項 7】

前記共重合体が、塩化ビニリデンから導かれる構成単位 89 ~ 92 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体から導かれる構成単位 11 ~ 8 質量部からなる塩化ビニリデン系共重合体である、請求項 6 記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 8】

前記共重合体の重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 19 万である、請求項 6 又は 7 に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 9】

引張衝撃強度が 200 kJ/m^2 以上である、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム

【請求項 10】

前記コート層が、前記共重合体 100 質量部に対して、ワックスを 0.01 ~ 1 質量部含む、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 11】

前記コート層が複数の層からなり、該複数の層のうちの 1 層以上がワックスを含まない層である、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 12】

前記複数の層の最表面層がワックスを 0.01 ~ 1 質量部含む、請求項 11 に記載のプリスターパック用フィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、プリスターパック用フィルム及び、これに適した塩化ビニリデン系共重合体ラテックスに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをコートしたプラスチックフィルムは、バリア性に優れるという特徴をもち、主に食品包装材料用や医薬品包装材料用として、酸素や水蒸気を遮断し、包装された食品、医薬品が湿ったり酸化したりせずに、これらを長期間保存するために使用されている。各種フィルムの中には、酸素あるいは水蒸気のいずれかに対するバリア性に優れたものはあるが、酸素と水蒸気の両方を高度な水準で遮断できるものは塩化ビニリデン系共重合体を用いたフィルムを除いては稀有である。そのため、一般には、塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを塗工した包装材が広く使用されている。

10

【0003】

特に医薬品包装を代表とするプリスターパック用途においては、塩化ビニリデン系共重合体ラテックスが汎用的に使用されている（例えば、特許文献1～3参照。）。

【0004】

近年においてプリスターパック用フィルムに要求されるバリア性のレベルは高く、これに伴い塩化ビニリデン系共重合体ラテックスのバリア性に対する要求性能も高度化している。一般的にコートフィルムのバリア性は塩化ビニリデン系共重合体ラテックスの塗膜厚みにより決まり、塗膜厚みが大きい程、高いバリア性を発揮できる。しかしながら、塩化ビニリデン系共重合体ラテックスの塗膜厚みを大きくするために一度に多くの量をコーティングした場合、その乾燥過程において塗膜にクラックやヨレが発生する問題が生じる。このような塗膜外観不良が発生すると商品としての外観を損なうばかりか、期待するバリア性を発揮できないものになってしまう。

20

【0005】

そのため塩化ビニリデン系共重合体塗膜の単位厚みあたりのバリア性を改良すべく塩化ビニリデンと共重合体を構成する他のモノマーから導かれる構成単位の種類やその比率、すなわち共重合体組成を変更し使用することも可能である。しかしながら、共重合体組成を変更する場合は、光、熱による耐変色性が劣るといった問題が生じ易く、商品としての外観が悪化するという不具合を生じ易い。

【0006】

また、プリスターパック用フィルムに要求される性能の一つに耐衝撃性がある。プリスターパック用フィルムは、外部から受ける衝撃力に対して柔軟性を発揮して（耐衝撃性）塗膜の構造を保持し、バリア性を保持しなければならない。塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを塗工したフィルムは、塗工直後から耐衝撃性を発揮する必要があり、長期に渡って耐衝撃性を持続する必要がある。例えば、塗工初期の耐衝撃性が不足する場合は、フィルムのスリット時や整形時に加わる衝撃力に対してクラックや欠陥が発生し得るので、これらを原因としてバリア性が損なわれる不具合が生じ得る。また、長期に渡ってフィルムが保存される場合は、塩化ビニリデン系共重合体の特徴である結晶化が進み、塗膜が脆くなり易く、耐衝撃性が不足しクラックや欠陥が発生しバリア性が損なわれる不具合が生じ得る。

30

一般的にバリア性を向上させるためには、塩化ビニリデン系共重合体中の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の割合を調整してバリア性を調整するが、単に割合を調整するのみでバリア性を向上する場合は、塩化ビニリデン共重合体の結晶化度が高くなるため塗工した塗膜が脆くなり、耐衝撃性に欠ける傾向があるため、この塗膜をプリスターパック用フィルムとして使用すると、クラックや欠陥が発生し易くなり、期待するバリア性を発揮できないものになってしまう。また、塩化ビニリデン系共重合体ラテックスにワックス組成物を添加する場合も、塗工後に急速に塗膜が脆くなり大幅に耐衝撃性が低下する傾向があるため、これをそのままプリスターパック用フィルムとして使用すると、フィルムに欠陥が発生するため、期待するバリア性を発揮できないものになってしまう。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開2005-60580号公報

【特許文献2】特表2001-526315号公報

【特許文献3】特開昭63-291668号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、耐衝撃性、熱安定性に優れ、かつバリア性を兼備したプリスターパック用フィルム、及びその製造に適した、塩化ビニリデン系共重合体を含むラテックスを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討した結果、ラテックスを構成する共重合体中の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の割合、該共重合体の分子量を最適範囲に調整した塩化ビニリデン系共重合体ラテックスについて、これを塗工したプリスターパック用フィルムは、塗工直後より長期に渡り耐衝撃性を高いレベルで保つため、スリット時及び成型時の割れが生じず、かつ熱安定性、バリア性にも優れることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の通りである。

(1) 塩化ビニリデン70～95質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体30～5質量部(塩化ビニリデン、及び該他の単量体の合計は、100質量部)とを乳化重合して得られる塩化ビニリデン系共重合体を含み、該共重合体の重量平均分子量Mwが12万～30万であることを特徴とするラテックス。

20

(2) 前記共重合体が粒状でありその平均粒子径が140～190nmである、(1)記載のラテックス。

(3) 前記ラテックスの表面張力が45～55mN/mである、(1)又は(2)に記載のラテックス。

(4) 前記共重合体が、塩化ビニリデン89～92質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体11～8質量部とを乳化重合して得られる塩化ビニリデン系共重合体である、(1)～(3)のいずれか一項に記載のラテックス。

(5) 該共重合体の重量平均分子量が12万～19万である、請求項(1)～(4)いずれか一項に記載のラテックス。

30

(6) 基材と、コート層とを有するプリスターパック用フィルムであって、

該コート層が塩化ビニリデンから導かれる構成単位70～95質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位30～5質量部(塩化ビニリデンから導かれる構成単位、及び該他の単量体から導かれる構成単位の合計は、100質量部)からなり、重量平均分子量Mwが12万～30万である塩化ビニリデン系共重合体を含む、上記プリスターパック用フィルム。

(7) 前記共重合体が、塩化ビニリデンから導かれる構成単位89～92質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位11～8質量部からなる塩化ビニリデン系共重合体である、(6)記載のプリスターパック用フィルム。

40

(8) 前記共重合体の重量平均分子量Mwが12万～19万である、(6)又は(7)に記載のプリスターパック用フィルム。

(9) 引張衝撃強度が200kJ/m²以上である、(6)～(8)のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム

(10) 前記コート層が、前記共重合体100質量部に対して、ワックスを0.01～1質量部含む、(6)～(9)のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム。

(11) 前記コート層が複数の層からなり、該複数の層のうち1層以上がワックスを含まない層である、(6)～(9)のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム。

(12) 前記複数の層の最表面層がワックスを0.01～1質量部含む、(11)に記載のプリスターパック用フィルム。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、塗工直後より長期に渡り高い耐衝撃性、及び使用直後から長期にわたり高いバリア性を発揮し、かつ熱安定性に優れたプリスターパック用のフィルムおよび、これに適した塩化ビニリデン系共重合体を含むラテックスを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<塩化ビニリデン系共重合体ラテックス>

本発明のラテックスは、塩化ビニリデン70～95質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体30～5質量部（塩化ビニリデン、及び該他の単量体の合計は、100質量部）とを乳化重合して得られ、重量平均分子量Mwが12万～30万の塩化ビニリデン系共重合体を含む。

10

【0012】

本発明に用いられる塩化ビニリデン系共重合体においては、塩化ビニリデンから導かれる構成単位と、塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位を有し、該共重合体中の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の含有量は70～95質量部（塩化ビニリデンから導かれる構成単位、及び他の単量体から導かれる構成単位の合計は、100質量部）である。塩化ビニリデンから導かれる構成単位の含有量は、好ましくは88～93質量部、更に好ましくは89～92質量部の範囲内である。塩化ビニリデンから導かれる構成単位の比率が95質量部以下となる場合には、バリア性を発現するのに十分な成膜状態を得られる。塩化ビニリデンから導かれる構成単位の比率が70質量部以上の場合には、良好なバリア性が発現される。

20

【0013】

塩化ビニリデンと共重合可能な他の単量体は、塩化ビニリデンと共重合可能である限りいかなる単量体も使用可能であるが、その好ましい具体例として、例えば塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸等のうち一種又は二種以上を選択して用いることができる。より好ましくはアクリル酸または/及びそのエステル類である。

30

【0014】

本発明のラテックスを構成する塩化ビニリデン系共重合体においては、塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上のほかの単量体から導かれる構成単位の含有量は30～5質量部（塩化ビニリデンから導かれる構成単位、及び他の単量体から導かれる構成単位の合計は、100質量部）であり、好ましくは12～7質量部であり、更に好ましくは11～8質量部である。塩化ビニリデンと共重合可能な他の単量体の比率が、30質量部以下となる場合は、ラテックスをコートした際に形成される塗膜のバリア性と他の単量体による特性をバランスさせることができ、5質量部以上の場合には塗膜の結晶化度が低くなるため、塗膜に柔軟性を付与することができる。

40

【0015】

本発明では、例えばラテックスを乳化重合する際の単量体添加速度を調整し連続添加する重合方法により、ラテックスを構成する共重合体中の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の割合、及び該共重合体の分子量を特定の範囲に調整した塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを得ることができる。

【0016】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体の乳化重合は温度30～70で行われる。重合温度は、好ましくは40～60の範囲内である。重合温度が70以下である場合は重合中の原料の分解が抑えられるため、熱安定性が良好である。重合温度が30以上である場合は、重合速度を上げられ、重合の効率が良くなる。重合時の媒体として例えば水又は

50

メタノールを使用することができるが、好ましくは水のみを使用する。

【0017】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体の乳化重合に用いる塩化ビニリデン及び塩化ビニリデンと共重合可能な他の単量体は、例えば重合前に予め所定量を混合し、添加速度を調整して連続的に投入することができる。連続投入する単量体の添加速度は、例えば重合温度を50とする場合は、添加する単量体の総重量の内の70%以上を17～30時間、好ましくは19～30時間、更に好ましくは21～30時間をかけて添加する程度が好ましい。連続添加する時間は、重合温度によって最適化することが好ましい。連続投入しない単量体は重合初期にパッチ投入し、後に残量を連続投入する方法が好ましい。本発明の条件で単量体の連続投入を行う場合は、共重合体の重合度を調整する事ができ、ラテックス物性の中で特に共重合体の重量平均分子量を最適な範囲に調整することが可能となり、重合を効率的に行うことができる。

10

【0018】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスの乳化重合に用いることができる界面活性剤として例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩などの陰イオン性界面活性剤が、重合開始剤として例えば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過氧化物等が、重合活性剤として例えば亜硫酸水素ナトリウムのような開始剤のラジカル分解を加速する重合活性剤が挙げられるが、これら重合添加剤の種類は特に限定されず、例えば本技術分野において従来から好ましく使用されているものを使用することができる。これらの物質はラテックスから生成させた塗膜中に残存してバリア性を劣化させる要因となりうるので、その使用量は可能な限り少量であることが好ましい。

20

【0019】

本発明のラテックスを構成する塩化ビニリデン系共重合体の重合度は、例えば重合に供する単量体の一部を速度調整しながら連続添加して重合する事により、最適な範囲内に調整する事ができるが、その重合度の尺度はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 、及び数平均分子量 M_n によって判断される。本発明のラテックスを構成する塩化ビニリデン系共重合体の重量平均分子量 M_w は12万～30万であり、好ましくは12万 M_w 22万、更に好ましくは12万 M_w 19万である。 M_w が12万以上の場合、塩化ビニリデン系共重合体の熱、光に対する安定性が優れるため熱安定性が優れる。 M_w が30万以下の場合、塩化ビニリデン系共重合体の結晶化が速やかに進むため、塗工初期における塗膜の耐衝撃性が高く、耐衝撃性が短時間で向上する。

30

【0020】

数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比(M_w/M_n)は3.0以下であることが好ましい。 M_w/M_n が3.0以下の場合塗工初期における塗膜の耐衝撃性が高く、耐衝撃性が短時間で向上し、且つ長期に渡り高い耐衝撃性を保持することが可能となる。

40

【0021】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックス中の塩化ビニリデン系共重合体粒子の平均粒子径は140～190nmであることが好ましく、より好ましくは150～180nmである。平均粒子径が140nm以上である場合は、塗膜中の粒子の表面積が比較的少なくなり、粒子間に残存する界面活性剤が少なくなるため、粒子融着後の分子拡散が進みやすくなり、成膜性が向上し塗膜の機械的な物性の立ち上がりが速くなる。また、塗工後のフィルム表面も平滑になりやすくなるため、外観が優れる。平均粒子径を調整する方法としては、重合開始時の界面活性剤の使用量の調整、重合時間の調整、種晶の使用などの方法があるが、その方法は特に限定されない。

【0022】

50

本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスの表面張力は45～55 mN/mであることが好ましく、より好ましくは45～52 mN/mである。表面張力がこの範囲である場合は、基材表面又は基材上の接着（アンカーコート）層表面に均一に塗布され、塗膜が緊密に成膜されるため境界面での欠陥が生じにくく、安定した耐衝撃性、バリア性を発揮する。表面張力を調整する方法としては、例えば重合中の界面活性剤の使用量の調整する方法、重合に使用する単量体の組成調整する方法などがある、また、重合後でも界面活性剤を使用でき、その種類は特に限定されない。しかしながら界面活性剤の添加は、バリア性、柔軟性などの塗膜物性に影響を及ぼすため、好ましくは重合条件により表面張力を調整する。

【0023】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスの固形分は、40～70質量%であることが好ましく、より好ましくは48～62重量%である。塩化ビニリデン系共重合体ラテックスのpHは、好ましくは重合後に2.0～6.0になるように、一般的に使用される塩基性調整剤を添加し調整することができる。塩基性調整剤の種類は特に限定されないが、通常は水性アンモニア、三級アミン、弱酸金属塩などを用いる。

塩化ビニリデン系共重合体ラテックスは、乳化重合に引き続き透析処理を施し、バリア性劣化の要因となりうる物質を可能な限り除去して用いてもよい。

【0024】

<プリスターパック用フィルム>

本発明のプリスターパック用フィルムは基材とコート層からなり、コート層に含まれる塩化ビニリデン系共重合体中の構成単位の含有量は、塩化ビニリデンから導かれる構成単位70～95質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位30～5質量部（塩化ビニリデンから導かれる構成単位、及び該他の単量体から導かれる構成単位の合計は、100質量部）であり、重量平均分子量Mwは12万～30万である。

【0025】

該共重合体は、好ましくは塩化ビニリデンから導かれる構成単位88～93質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位12～7質量部からなる塩化ビニリデン系共重合体であり、更に好ましくは塩化ビニリデンから導かれる構成単位89～92質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位11～8質量部からなる塩化ビニリデン系共重合体である。該共重合体中の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の含有量が70質量部以上で、塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位の含有量が30質量部以下の場合、バリア性が良好なフィルムが得られる。また、該共重合体中塩化ビニリデンから導かれる構成単位の含有量が95質量部以下で、塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体から導かれる構成単位の含有量が5質量部以上の場合、バリア性に優れ、柔軟性が良好なフィルムが得られる。

【0026】

該共重合体の重量平均分子量Mwは、好ましくは12万 Mw 30万、更に好ましくは12万 Mw 19万の範囲内である。Mwが12万以上の場合、フィルムの熱、光に対する安定性が優れるため耐変色性が優れる。Mwが30万以下の場合塗工初期におけるフィルムの耐衝撃性が高く、耐衝撃性が短時間で向上する。

【0027】

本発明のプリスターパックの引張衝撃強度を、200 kJ/m²以上を維持できることが好ましい。

引張衝撃強度が200 kJ/m²以上であれば、フィルム加工時のクラックや欠陥が発生し難くなり、期待するバリア性を発揮できる。また、この引張衝撃強度には上限はないが、200 kJ/m²以上であれば実用上有意差はない。なお、本発明の引張衝撃強度はJIS-K7160に準拠して、20にて測定される引張衝撃強度のことである。引張衝撃強度を200 kJ/m²とするためには、例えばコート層に含まれるラテックスの組

10

20

30

40

50

成を上記とするとともに、ラテックス中の共重合体の平均粒子径を140 - 190 nmとし、ラテックスの表面張力を45 - 55 mN/mとすることが有効である。

【0028】

本発明のプリスターパック用フィルムの酸素透過率、水蒸気透過率は、例えばコート層に含まれる塩化ビニリデン系共重合体の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の含有量と塩化ビニリデンと共重合可能な1種以上の他の単量体の含有量、該共重合体の分子量を変化させることによって調整できる。

【0029】

本発明のプリスターパック用フィルムの酸素透過率は、例えば250 μmのポリ塩化ビニル製のフィルムに該コート層が40 g/m²となるようにコートされたフィルムの場合、23 で0.1 MPa気圧の条件で1.2 cm³/m²/day以下であることが好ましい。

10

【0030】

本発明のプリスターパック用フィルムの水蒸気透過率は、例えば250 μmのポリ塩化ビニル製のフィルムに該コート層が40 g/m²となるようにコートされたフィルムの場合、38 、湿度100%の条件下で1.2 g/m²/day以下であることが好ましい。

【0031】

本発明のプリスターパック用フィルムを構成する基材には特に制限は無いが、代表的なものとしてはポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド及びポリプロピレン製のフィルムが挙げられ、一般的にはポリ塩化ビニル製のフィルムが用いられる。基材の厚みは使用する材質により違いがあるが、通常8 ~ 300 μmである。

20

【0032】

本発明のプリスターパック用フィルムを構成する塩化ビニリデン系共重合体を含むコート層の厚みは通常3 ~ 100 μmであり、好ましくは5 ~ 80 μm、更に好ましくは10 ~ 50 μmである。3 μm以上であればフィルムとして十分なバリア性能があり100 μm以下であれば塗工時の生産性が良い。

【0033】

本発明のプリスターパック用フィルムを構成するコート層は塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを塗工して成る層を含むが、塩化ビニリデン系共重合体のみで構成されることに限定されず、塩化ビニリデン以外の重合活性に富む単量体を主体として機能的に調整された共重合体の層を、塩化ビニリデン系共重合体と組み合わせて使用することも可能である。

30

【0034】

本発明のプリスターパック用フィルムを構成するコート層を形成するために塗工する塩化ビニリデン系共重合体ラテックスは、ラテックスを乳化重合する際の単量体添加速度を調整し連続添加する重合方法によってラテックスを構成する共重合体中の塩化ビニリデンから導かれる構成単位の割合、該共重合体の分子量を特定の範囲に調整した塩化ビニリデン系共重合体ラテックスである事が好ましいが、本発明に規定する条件から外れた塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを組み合わせて使用してもよい。この場合は、本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスから得られるフィルム物性を発揮させるために、本発明に規定する条件を満たす塩化ビニリデン系共重合体ラテックスと、本発明に規定する条件から外れた塩化ビニリデン系共重合体ラテックスとを、それぞれ別々に塗工を行い、分離したコート層を形成する。

40

【0035】

本発明のプリスターパック用フィルムを構成する基材にラテックスを塗工する場合は、基材に直接ラテックスを塗工しコート層を形成することも可能であるが、基材とコート層との密着性を向上させるために、予め塗工前に基材表面を活性化させることが好ましい。基材表面を活性化させる方法としては、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、強酸液処理、電子線処理、紫外線処理、火炎処理などを施して、基材表面に水酸基、カルボニル基、

50

エステル基、カルボン酸基、エーテル結合、アミノ基、イミノ基、アミド基、硫酸基、アミド基などの親水性成分を導入することができる。

【0036】

本発明において更に基材とコート層との密着性を向上させる方法として、基材表面にアンカーコート剤を塗工し、乾燥後に接着層を形成させた後にラテックスを塗工することができる。基材表面上に塗工するアンカーコート剤としては、例えばポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、オキサゾリン系樹脂、カルボジイミド系樹脂の中から選ばれる1種以上を含むアンカーコート剤が挙げられる。好ましくはポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂から選ばれるアンカーコート剤を用いてアンカーコート層を形成することができる。アンカーコート剤の形態は特に制限はなく、有機溶媒を含む溶液型、水溶液型、水性エマルジョン型のいずれであってもよい。アンカーコート剤の塗布には、一般的なフィルムコーティング分野で実施される方法を使用できる。例えば、ダイレクトグラビア法、リバースグラビア法などのグラビア法、ロールコーティング法、バーコーティング法、ドクターナイフ法、エアナイフ法を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。塗布後は、40～180程度の温度での熱風乾燥、熱ロール乾燥などの加熱乾燥や、赤外線乾燥などの公知の方法により乾燥処理することができる。当該アンカーコート層の厚みは、表面の平滑性と基材、コート層との密着性保持のため、好ましくは0.1～2μmである。基材との密着性を上げるためには、好ましくは前述の基材表面の活性化を行った後に、アンカーコート層形成を実施し、ラテックスを塗工することが好ましい。

10

20

【0037】

本発明の基材にラテックスを塗工しコート層を形成する方法は、一般的なフィルムコーティング分野で実施される方法を使用できる。塗工方法としてはダイレクトグラビア法、リバースグラビア法などのグラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法などのロールコーティング法、ドクターナイフ法、エアナイフ法、ダイコート法、バーコーティング法、ディッピング法、スプレーコート法などを適用することができるが、生産性が良く容易にコート層を形成することができることから、好ましくはグラビア法、ロールコーティング法、エアナイフ法が、より好ましくはグラビア法が採用される。塗工時のラテックスの塗布量は、所望するコート層の厚みにより異なり、特に限定されない。一回又は複数回の塗工及び乾燥を繰り返し、所望するコート層を形成することができるが、乾燥が不十分となったり溶媒が残留したりしない塗布量を設定すれば、本発明のフィルム物性を効果的に発揮させることができる。また、乾燥方法は、特に限定されないが、自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオープン中で乾燥させる方法、コーター付属の乾燥機、例えばアーチドライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤー、赤外線ドライヤー等を用いる方法を挙げることができる。さらに、乾燥条件は、乾燥させる方法により適宜選択することができるが、例えばオープン中で乾燥させる方法においては、温度60～200にて、1秒間～5分間程度乾燥することが好ましい。

30

【0038】

本発明のラテックスを塗工したフィルムは、室温又はそれ以上の温度でエージング処理を実施してもよい。エージング処理する場合はフィルム物性の発現が促進され、ガスバリア性の安定化、基材フィルムとコート層との密着性を向上できる。但し、25以上の温度でエージングを行う場合、必要時間以上のエージング処理を行っても効果は見られないため、エージング処理を行う温度と時間を、物性の発現に合わせて調整することが望ましい。

40

【0039】

本発明のプリスターパック用フィルムを構成するコート層は、塩化ビニリデン系共重合体100質量部に対してワックスを0.01～1質量部含有することができる。ワックスは1種のみを含有してもよいし、2種以上のワックスからなるワックス組成物を含有してもよい。ワックス(又はワックス組成物)を含有する場合は、コート層を形成する前のラ

50

テックスに、ラテックス中の塩化ビニリデン共重合体100質量部に対して0.01~1質量部のワックスを添加することができる。ワックスの添加量が1質量部以下であれば、塗工後のフィルムの滑り性を向上させ、フィルムのブロッキングを防ぐことができる。また0.01質量部以上であれば、フィルムに滑り性の効果を発揮させることができる。本発明において使用しうるワックスの種類には特に限定はなく、天然又は合成ワックスを使用することが可能であるが、例えば、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、カルナウバワックス、密ロウ、シナロウ、オゾケライト及びモンタンワックス、これらのエステル化物等を、単独で、又は主成分として含む組成物として、好ましく使用することができる。なかでもポリオレフィンワックスの使用が好ましい。塩化ビニリデン共重合体にワックスを添加する場合は、結晶化が進み易くなる事により初期の物性が変化するので、フィルム中のコート層の形態に応じてワックスの量を調整することが好ましい。

10

【0040】

また、コート層を複数の層で構成し、本発明に規定する条件を満たす塩化ビニリデン系共重合体を含む層を上記複数の層のうち1層以上に使用してプリスターバック用フィルムを構成することもできる。本発明に規定する条件を満たす塩化ビニリデン系共重合体を含む層を表面層以外に塗工しフィルムを構成する場合は、該層を形成する前のラテックスにワックスを添加せず、該層がワックスを含まない層とすることが好ましい。ワックスを含まない場合は、塗膜の硬化が緩やかに進むため耐衝撃性、柔軟性が良好であり、塗工後にフィルムを加工する場合に欠陥、クラックを発生し難くすることができる。

20

【0041】

本発明に規定する条件を満たす塩化ビニリデン系共重合体を含む層を表面層として塗工しフィルムを構成する場合は、該層を形成する前のラテックスにワックスを塩化ビニリデン系共重合体100質量部に対して0.01~1質量部添加して塗工し、コート層を形成することが好ましい。ワックスの添加量が1質量部以下であれば、塗工後のフィルムの滑り性を向上させ、フィルムのブロッキングを防ぐことができる。また0.01質量部以上であれば、フィルムに滑り性の効果を発揮させることができる。表面層にワックスを添加する場合は、好ましくはコート層を構成する別層にワックスを添加しない層を設ける。

30

【0042】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスによりコート層を形成しプリスターバック用フィルムとして使用する際に、本発明以外のバリア性のある塩化ビニリデン系共重合体ラテックスによるコート層を併用してフィルムを構成してもよい。

40

【0043】

本発明の該フィルムにおいて、基材、接着層及びコート層の何れかの間に、成型形状保持のために汎用的な樹脂フィルムをラミネートして使用してもよい。ラミネートされるフィルムとしては特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルであり、厚さは例えば1~100 μm である。

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。また、実施例、比較中で単に部又は%と記載されている場合、別途の明示の表示が無いかぎり、質量部又は質量%を示す。なお、物性評価は以下の方法により行った。

50

(1) 耐衝撃性評価用サンプルフィルムの作製

コロナ放電処理を施したPVCフィルム(厚み250 μm)のコロナ処理面に水系アンカーコート剤としてアクリル系ディスパージョン(固形分40%)を、塗工量2.0g/m²となるよう塗布乾燥し、次いで、評価対象となる塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを、メイヤーロッドを用いて塗布乾燥した。ラテックスの塗布量は標準条件として、単層コートフィルムの場合は乾燥後塗膜重量が40g/m²となるように、2層コートフィルムの場合はベースコート部を35g/m²、トップコート部を5g/m²となるように塗布した。乾燥条件は、熱風循環乾燥機中、85、15秒乾燥、とした。このフィルム

50

を用いて耐衝撃性評価を行った。

(2) バリア性評価用サンプルフィルムの作製

コロナ放電処理を施したPVCフィルム(厚み250 μ m)のコロナ処理面に水系アンカーコート剤としてアクリル系ディスパージョン(固形分40%)を、塗工量2.0g/m²となるよう塗布乾燥し、次いで、評価対象となる塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを、メイヤーロッドを用いて塗布乾燥した。ラテックスの塗布量は標準条件として、単層コートフィルムの場合は乾燥後塗膜重量が40g/m²となるように、2層コートフィルムの場合はベースコート部を35g/m²、トップコート部を5g/m²となるように塗布した。乾燥条件は、熱風循環乾燥機中、85 $^{\circ}$ C、15秒乾燥、とした。乾燥後のフィルムに40 $^{\circ}$ C、24時間のエージングを行い、室温に冷却後にバリア性(酸素透過率及び水蒸気透過率)評価試験を行った。

10

(3) 重量平均分子量M_w、数平均分子量M_nの測定

以下の条件でのゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン標品検量線より求めた。

(使用カラム)：東ソー(株)製

TSKgel GMHXL

TSKgel G4000HXL

(キャリア)：テトラヒドロフラン

(4) 平均粒子径の評価

重合後のラテックスを純水で500倍に希釈し、測定機器としてFPAR-1000(大塚電子社製)を用い、測定した。

20

(5) 表面張力の評価

重合後のラテックスについて全自動表面張力計CBVP-Z(協和界面科学社製)を用い、測定した。

(6) 耐衝撃性の評価

耐衝撃性の評価指標として、引張衝撃強度を用いた。引張衝撃強度はJIS-K7160に準じ、以下の機器を使用し測定した。

TOYOSEIKI(東洋精機)製 DIGITAL IMPACT TESTER

サンプルとして測定部が10mmとなる所定の形状の試験片を10以上準備し、測定数10以上のデータを元に平均値を算出した。

30

上記(1)にて作製した耐衝撃性評価用サンプルフィルムは、作製直後から23 $^{\circ}$ Cの温度下で保管し、保管後1日、2日、1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月経過後に測定した引張衝撃強度を、それぞれ塗工後1日後、2日後、1カ月後、3カ月後、6カ月後として評価した。評価の基準としては、引張衝撃強度の平均値が200kJ/m²以上のものが耐衝撃性に優れるとした。

(7) 酸素透過率

バリア性の評価として、フィルムの酸素透過率を測定した。上記(2)において作製した塗工フィルムを、室温で相対湿度100%にて充分調湿した後、OX-TRAN100(Modern Control社製)を用い、23 $^{\circ}$ C、相対湿度80%にて酸素透過率を測定した。

40

(8) 水蒸気透過率

バリア性の評価として、フィルムの水蒸気透過率を測定した。上記(2)において作製した塗工フィルムを、室温で相対湿度100%にて充分調湿した後、PERMATRAN W3/31(Modern Control社製)を用い、38 $^{\circ}$ C、相対湿度100%にて水蒸気透過率を測定した。

(9) 熱安定性(耐変色性)

上記(1)において作製した塗工フィルムを80 $^{\circ}$ C、4日間熱処理した後、コートフィルムをロール状に巻いたもの、及びロール状に巻いたコートフィルムを蛍光灯下14日間放置したものの端面を目視判定した。サンプル数を3以上で判定を実施した。評価の基準は、熱処理及び灯下放置していないサンプルと比較して、以下の3段階とした。

50

- ：同等であり着色していない
- ：黄色変色したサンプルが見られる
- ×：全て濃茶色に変色している

【0045】

(実施例1)

ガラスライニングを施した耐圧反応器内に、イオン交換水100部、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.2部、過硫酸ナトリウム0.2部を仕込み、脱気を行った後内容物の温度を50℃に保った。別の容器に塩化ビニリデン(VDC)90質量部、アクリル酸メチル(MA)9.7質量部、アクリル酸(AA)0.3質量部、を計量混合してモノマー混合物を作製した。前記反応器内に前述のモノマー混合物10質量部を添加、約10時間反応させた後、残りのモノマー混合物90質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム0.7質量部を内温が上昇しないように25時間を目安に調整しながら全量添加し、その後内圧が0.1MPaに低下するまで反応を進行させた後、60℃に加熱して減圧下にて残留モノマーを除去し、評価用ラテックスを得た。

こうして得られた塩化ビニリデン系共重合体ラテックスについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。なお、評価用ラテックスは、貯蔵状態の違いによる効果を明確にするために、重合直後(重合1週間後)の塗工評価と常温(23℃)にて3か月保管後の評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】

(実施例2)

実施例1において、重合の際の残りのモノマー混合物90質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム0.7質量部の添加時間を、25時間から23時間に変更した以外は実施例1と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0047】

(実施例3)

実施例1において、重合の際の残りのモノマー混合物90質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム0.7質量部の添加時間を、25時間から20時間に変更した以外は実施例1と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0048】

(実施例4)

実施例1において、重合の際の残りのモノマー混合物90質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム0.7質量部の添加時間を、25時間から18時間に変更した以外は実施例1と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】

(実施例5)

実施例1において、別の容器に計量混合するモノマー混合物のVDCを88質量部、MAを11.7質量部に、重合の際の残りのモノマー混合物90質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム0.7質量部の添加時間を25時間から23時間に変更した以外は実施例1と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】

(実施例6)

実施例1において、別の容器に計量混合するモノマー混合物のVDCを91.5質量部、MAを8.2質量部に、重合の際の残りのモノマー混合物90質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム0.7質量部の添加時間を25時間から22時間に変更した以外は実施例1と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

(実施例 7)

実施例 1 において、別の容器に計量混合するモノマー混合物の V D C を 9 2 . 2 質量部、M A を 7 . 7 質量部に、重合の際の残りのモノマー混合物 9 0 質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム 0 . 7 質量部の添加時間を 2 5 時間から 2 3 時間に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

(比較例 1)

実施例 1 において、重合の際の残りのモノマー混合物 9 0 質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム 0 . 7 質量部の添加時間を、2 5 時間から 1 5 時間に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 3 】

(比較例 2)

実施例 1 において、重合の際の残りのモノマー混合物 9 0 質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム 0 . 7 質量部の添加時間を、2 5 時間から 3 5 時間に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

(実施例 8)

実施例 1 において、耐圧反応器内にイオン交換水と共に仕込むドデシルスルホン酸ナトリウムを 0 . 3 部に、重合の際の残りのモノマー混合物 9 0 質量部とドデシルスルホン酸ナトリウム 0 . 7 質量部の添加時間を、2 5 時間から 2 3 時間に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 5 】

(実施例 9)

実施例 1 において、重合の際の残りのモノマー混合物 9 0 質量部と共に添加するドデシルスルホン酸ナトリウムを 0 . 9 質量部とし、それらの添加時間を、2 5 時間から 2 3 時間に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にて塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを作製し、これについて単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 6 】

(実施例 1 0)

実施例 5 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスについて、評価時の塗布量を標準の $40 \text{ g} / \text{m}^2$ から $80 \text{ g} / \text{m}^2$ に変更して単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

(実施例 1 1)

実施例 6 と同様の方法にて作製した塩化ビニリデン系共重合体ラテックスに、ポリエチレンワックス組成物 (B A S F 社製、P o l i g e n (登録商標) W E 7) をラテックス中の塩化ビニリデン共重合体 1 0 0 質量部に対して 0 . 3 質量部添加して塗布用のラテックスを得た後に単層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 8 】

(応用例 1)

実施例 2 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをベースコート部とし、実施例 1 1 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをトップコート部として、2 層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

(応用例 2)

50

実施例 2 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをベースコート部とし、実施例 6 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをトップコート部として、2 層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

(応用例 3)

比較例 1 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをベースコート部とし、実施例 1 1 の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスをトップコート部として、2 層コートフィルムを作成し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

(フィルムにおけるコート層の解析)

フィルムの基材上に塗布、乾燥したコート層中の塩化ビニリデン系共重合体について、その共重合体の単量体組成と分子量は、例えば以下の手法で解析、測定が可能である。

単量体組成の解析方法としては、例えばコート層表面又は断面のフーリエ変換赤外分光光度計 (F T - I R) による A T R 法 (全反射法)、コート層の剥離サンプルによる熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (P y - G C / M S) などで測定することができるが、測定サンプルの形状、物性により前処理を実施し、解析、測定を行うことが好ましい。

共重合体分子量の解析方法としては、コート層の溶解液によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 測定によって可能である。例えばコート層の採取サンプル又はコート層の表面を、テトラヒドロフランを溶媒として溶解し、サンプルを採取して測定を行うことができる。

【 0 0 6 2 】

実施例 1 において、基材にコートした単層について共重合体の組成と分子量の解析を実施した。

コート層の表面の一部からサンプルを採取し、P y - G C / M S にて単量体組成を解析、測定した。その結果、M A が 9 . 6 重量 %、A A が 0 . 3 重量 % 検出され、その他は塩化ビニリデン由来のピークであった。また、コート層の一部をテトラヒドロフランで溶解し、GPCで測定した。その結果、重量平均分子量 M w が 1 4 . 9 万、数平均分子量 M n が 6 . 4 万、M w / M n が 2 . 3 であった。この結果から、コート層の中の共重合体は、コート層の塗布に使用したラテックス中の共重合体と略同じ組成、分子量であることが確認された。

10

20

30

【表 1 - 1】

表1 単層塗膜の評価結果

	(単位)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
VDC	質量部	90.0	90.0	90.0	90.0	88.0	91.5	92.2
MA	質量部	9.7	9.7	9.7	9.7	11.7	8.2	7.7
AA	質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ワックス	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mw	10 ⁴	14.8	17.3	19.9	25.2	18.5	18.9	17.8
Mn	10 ⁴	6.3	7.2	7.5	8.5	7.2	7.5	7.4
Mw/Mn		2.3	2.4	2.7	3.0	2.6	2.5	2.4
ラテックス中の共重合体の平均粒子径	nm	161	153	139	132	154	151	155
ラテックスの表面張力	mN/m	49.9	48.1	45.5	43.2	47.9	47.1	48.2
乾燥塗膜の塗布量	g/m ²	40	40	40	40	40	40	40
ラテックス重合1週間後								
塗工1日後耐衝撃性	kJ/m ²	420	380	190	110	170	350	390
塗工2日後耐衝撃性	kJ/m ²	500	460	390	190	220	430	470
塗工1ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	450	420	400	380	250	350	150
塗工3ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	390	360	330	340	170	260	110
塗工6ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	250	230	190	160	50	210	50
ラテックス常温貯蔵3ヶ月後								
塗工1日後耐衝撃性	kJ/m ²	410	400	100	90	150	380	350
塗工2日後耐衝撃性	kJ/m ²	450	420	320	150	200	430	450
塗工1ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	410	400	380	350	220	300	60
塗工3ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	350	290	270	240	150	220	50
塗工6ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	220	210	120	90	60	200	50
バリア性(ラテックス重合1週間後)								
酸素透過率 at 23°C, 0.1MPa	cc/m ² ·day	0.94	1.04	1.14	1.19	2.02	0.89	0.69
水蒸気透過率 at 38°C, 100%RH	g/m ² ·day	0.88	0.96	1.04	1.08	2.14	0.81	0.64
熱安定性(耐変色性)		○	○	○	○	○	○	△

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

表1 単層塗膜の評価結果(つづき)

	(単位)	比較例1	比較例2	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
VDC	質量部	90.0	90.0	90.0	90.0	88.0	91.5
MA	質量部	9.7	9.7	9.7	9.7	11.7	8.2
AA	質量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ワックス	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Mw	10 ⁴	32.5	9.1	17.3	17.3	18.5	18.9
Mn	10 ⁴	10.5	4.8	7.2	7.2	7.2	7.5
Mw/Mn		3.1	1.9	2.4	2.4	2.6	2.5
ラテックス中の共重合体の平均粒子径	nm	122	191	129	154	154	151
ラテックスの表面張力	mN/m	41.3	57.1	47.0	42.1	47.9	47.1
乾燥塗膜の塗布量	g/m ²	40	40	40	40	80	40
ラテックス重合1週間後							
塗工1日後耐衝撃性	kJ/m ²	90	390	250	210	170	490
塗工2日後耐衝撃性	kJ/m ²	110	460	310	300	230	510
塗工1ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	350	430	310	340	240	210
塗工3ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	300	350	240	290	160	90
塗工6ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	120	220	140	170	60	90
ラテックス常温貯蔵3ヶ月後							
塗工1日後耐衝撃性	kJ/m ²	60	400	240	190	160	480
塗工2日後耐衝撃性	kJ/m ²	90	410	320	310	210	500
塗工1ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	290	390	250	290	230	180
塗工3ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	190	250	200	220	140	90
塗工6ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	100	180	130	150	60	80
バリア性(ラテックス重合1週間後)							
酸素透過率 at 23°C、0.1MPa	cc/m ² ・day	1.44	0.98	1.18	1.13	1.09	0.74
水蒸気透過率 at 38°C、100%RH	g/m ² ・day	1.40	0.94	1.12	1.06	1.14	0.68
熱安定性(耐変色性)		○	x	○	○	○	○

【表 2】

表2 2層塗膜の評価結果

	(単位)	応用例1	応用例2	応用例3
ベースコート部				
VDC	質量部	90.0	90.0	90.0
MA	質量部	9.7	9.7	9.7
AA	質量部	0.3	0.3	0.3
ワックス	質量部	0.0	0.0	0.0
Mw	10 ⁴	17.3	17.3	32.5
Mn	10 ⁴	7.2	7.2	10.5
Mw/Mn		2.4	2.4	3.1
乾燥塗膜の塗布量	g/m ²	35	35	35
ベースコート部				
VDC	質量部	91.5	91.5	91.5
MA	質量部	8.2	8.2	8.2
AA	質量部	0.3	0.3	0.3
ワックス	質量部	0.3	0.0	0.3
Mw	10 ⁴	18.9	18.9	18.9
Mn	10 ⁴	7.5	7.5	7.5
Mw/Mn		2.5	2.5	2.5
乾燥塗膜の塗布量	g/m ²	5	5	5
ラテックス重合1週間後				
塗工1日後耐衝撃性	kJ/m ²	300	240	140
塗工2日後耐衝撃性	kJ/m ²	450	330	160
塗工1ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	400	420	290
塗工3ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	320	350	200
塗工6ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	210	220	120
ラテックス常温貯蔵3ヶ月後				
塗工1日後耐衝撃性	kJ/m ²	360	230	120
塗工2日後耐衝撃性	kJ/m ²	390	300	150
塗工1ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	350	390	280
塗工3ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	290	300	180
塗工6ヶ月後耐衝撃性	kJ/m ²	170	200	100
バリア性(ラテックス重合1週間後)				
酸素透過率 at 23°C、0.1MPa	cc/m ² ·day	0.84	0.98	1.32
水蒸気透過率 at 38°C、100%RH	g/m ² ·day	0.79	0.91	1.29
熱安定性(耐変色性)		○	○	○

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の塩化ビニリデン系共重合体ラテックスを塗工したフィルムは、塗工直後より長期にわたり高い耐衝撃性を示し、しかも優れたバリア性と熱安定性を具備している。この結果、例えば使用直後から長期にわたり高いバリア性を発揮するプリスターパック用のフィルムを提供することができるので、本発明は産業の各分野において高い利用可能性を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成26年9月18日(2014.9.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

10

20

30

40

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニリデン 70 ~ 95 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体 30 ~ 5 質量部（塩化ビニリデン、及び該他の単量体の合計は、100 質量部）とを乳化重合して得られる塩化ビニリデン系共重合体を含み、該共重合体の重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 30 万であることを特徴とするラテックス。

【請求項 2】

前記共重合体が粒状でありその平均粒子径が 140 ~ 190 nm である、請求項 1 記載のラテックス。

【請求項 3】

前記ラテックスの表面張力が 45 ~ 55 mN/m である、請求項 1 又は 2 に記載のラテックス。

【請求項 4】

前記共重合体が、塩化ビニリデン 89 ~ 92 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体 11 ~ 8 質量部とを乳化重合して得られる塩化ビニリデン系共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のラテックス。

【請求項 5】

前記共重合体の重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 19 万である、請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載のラテックス。

【請求項 6】

基材と、コート層とを有するプリスターパック用フィルムであって、

該コート層が、塩化ビニリデンから導かれる構成単位 70 ~ 95 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体から導かれる構成単位 30 ~ 5 質量部（塩化ビニリデンから導かれる構成単位、及び該他の単量体から導かれる構成単位の合計は、100 質量部）からなり、重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 30 万である塩化ビニリデン系共重合体を含む、上記プリスターパック用フィルム。

【請求項 7】

前記共重合体が、塩化ビニリデンから導かれる構成単位 89 ~ 92 質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な 1 種以上の他の単量体から導かれる構成単位 11 ~ 8 質量部からなる塩化ビニリデン系共重合体である、請求項 6 記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 8】

前記共重合体の重量平均分子量 M_w が 12 万 ~ 19 万である、請求項 6 又は 7 に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 9】

引張衝撃強度が 200 kJ/m^2 以上である、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム

【請求項 10】

前記コート層が、前記共重合体 100 質量部に対して、ワックスを 0.01 ~ 1 質量部含む、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 11】

前記コート層が複数の層からなり、該複数の層のうちの 1 層以上がワックスを含まない層である、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 12】

前記複数の層の最表面層がワックスを 0.01 ~ 1 質量部含む、請求項 11 に記載のプリスターパック用フィルム。

【請求項 13】

プリスターパック用フィルムに用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項

に記載のラテックス。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F2/22(2006.01)i, B65D75/36(2006.01)i, B65D83/04(2006.01)i, C08F214/08(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) C08F2/00-2/60, C08F14/00-14/28, C08L1/00-101/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
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 8-239536 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 September 1996 (17.09.1996), claim 1; paragraph [0042] (Family: none)	1, 2, 4, 6, 7, 10-12 3, 5, 8, 9
X A	JP 4-96980 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 March 1992 (30.03.1992), claims; page 5 (Family: none)	1, 2, 4-8, 10-12 3, 9
X A	JP 1-266117 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 October 1989 (24.10.1989), claims; page 5, upper right column (Family: none)	1, 5 2-4, 6-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	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
		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
		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 20 May, 2013 (20.05.13)	Date of mailing of the international search report 28 May, 2013 (28.05.13)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 4 5 8 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F2/22(2006.01)i, B65D75/36(2006.01)i, B65D83/04(2006.01)i, C08F214/08(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. C08F2/00-2/60, C08F 14/00-14/28, C08L 1/00-101/14			
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	JP 8-239536 A (旭化成工業株式会社) 1996.09.17, 請求項1, 【0042】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 7, 10-12	
A		3, 5, 8, 9	
X	JP 4-96980 A (旭化成工業株式会社) 1992.03.30, 特許請求の範囲, 第5頁 (ファミリーなし)	1, 2, 4-8, 10-12	
A		3, 9	
X	JP 1-266117 A (旭化成工業株式会社)	1, 5	
A	1989.10.24, 特許請求の範囲, 第5頁右上欄 (ファミリーなし)	2-4, 6-12	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 20.05.2013		国際調査報告の発送日 28.05.2013	
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) 久保田 英樹	4 J 3776
		電話番号 03-3581-1101	内線 3457

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 八木 洋介
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 川崎 栄一
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

Fターム(参考) 3E086 AB01 AC07 AD07 BA04 BA15 BA24 BB02 BB05 BB41 BB85
CA28
4J002 BD101 HA07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。