

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 6 月 12 日 (12.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/068948 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 135/00 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 133/02 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069022
- (22) 国際出願日: 2007 年 9 月 28 日 (28.09.2007)
- (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 2006-326062 2006 年 12 月 1 日 (01.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山▲崎▼ 昌博 (YAMAZAKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒3113436 茨城県小美玉市上玉里 1 8 - 1 3 株式会社クレハ 加工商品研究所内 Ibaraki (JP). 藤村 千里 (FUJIMURA, Chisato) [JP/JP]; 〒3113436 茨城県小美玉市上玉里 1 8 - 1 3 株式会社クレハ 加工商品研究所内 Ibaraki (JP). 河口 克己 (KAWAGUCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒3113436 茨城県小美玉市上玉里 1 8 - 1 3 株式会社クレハ 加工商品研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: COATING SOLUTION, GAS BARRIER LAMINATE AND GAS BARRIER MOLDED ARTICLE EACH PRODUCED BY USING THE COATING SOLUTION, AND METHOD FOR PRODUCTION OF GAS BARRIER LAMINATE

(54) 発明の名称: コーティング液、それを用いたガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体、並びにガスバリア性積層体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a gas barrier laminate or a gas barrier molded article which shows satisfactorily reduced blushing even when exposed to a cold water of 30°C or lower and has an excellent gas barrier property. Also disclosed is a method for producing the gas barrier laminate. Further disclosed is a coating solution (A) for use in the production of the gas barrier laminate or the gas barrier molded article, which has an excellent coating property. The coating solution (A) comprises: a mixed solvent of water and an organic solvent; and a polycarboxylate polymer partially neutralized by a polyvalent metal, wherein the polycarboxylate polymer is contained in the mixed solvent both in a dissolved form and the form of a dispersed particle, and wherein 5 to 80 wt% of the polycarboxylate polymer is present in the form of a dispersed particle.

(57) 要約: 30°C以下の冷水にさらされた場合であっても白化の発生が十分に防止され、かつガスバリア性に優れるガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体、並びにガスバリア性積層体の製造方法を提供することと、それら製造するために用いる塗工性に優れるコーティング液(A)を提供することを目的とする。水と有機溶媒との混合溶媒中に、溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体と、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子とを含有し、該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり、5~80重量%が分散粒子として存在することを特徴とするコーティング液(A)。

WO 2008/068948 A1

明 細 書

コーティング液、それを用いたガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体、並びにガスバリア性積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸素等の影響により劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品などの精密金属部品の包装材料、ボイル、レトルト殺菌等の高温水条件下での処理(加熱殺菌)を必要とする物品の包装材料として有用なガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体、ガスバリア性積層体の製造方法、ならびにそれらの製造に用いるコーティング液(A)に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガスバリア性重合体としてポリ(メタ)アクリル酸やポリビニルアルコールに代表される分子内に親水性の高い高水素結合性基を含有する重合体を用いられてきた。しかしながら、これら重合体からなるフィルムは、乾燥条件下においては、非常に優れた酸素等のガスバリア性を有する一方で、高湿度条件下においては、その親水性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下するという問題やフィルムの湿度や熱水に対する耐性が劣るという問題があった。

[0003] これらの問題を解決するために、例えば、国際公開第03/091317号パンフレット(特許文献1)には支持体フィルム上にポリカルボン酸系重合体層と多価金属化合物含有層とを隣接させて積層し、層間反応により、ポリカルボン酸系重合体の多価金属塩とすることが開示されており、このようにして得られるガスバリア性フィルムは、高湿度下でも高い酸素ガスバリア性を有することが開示されている。

[0004] しかしながら、上記特許文献1に記載されているガスバリア性フィルムでは、冷水にさらされると、ガスバリア性が低下したり、白化したりするといった問題点があった。

[0005] また、冷水にさらされた際に、ガスバリア性が低下せず、白化も起きないガスバリア性フィルムとして、ポリカルボン酸系重合体のカルボキシル基の一部を多価金属(およびアルカリ金属)で中和した、多価金属(およびアルカリ金属)部分中和ポリカルボン酸系重合体を含有するコーティング液、およびこのコーティング液を用いて得られ

るガスバリア性フィルムを先に特許出願した(特願2006-121602、特願2006-121604)。
。

[0006] しかし、上記特許出願で実質的に開示されているコーティング液は、塗工性に劣ることがあり、未だ改良の余地が存在した。

特許文献1:国際公開第03/091317号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記従来技術の有する課題を鑑みてされたものであり、例えば包装材料を加熱殺菌包装用途に用いる場合などにおいて、包装材料が30℃以下の冷水にさらされた場合であっても白化の発生が十分に防止され、かつガスバリア性に優れるガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体、並びにガスバリア性積層体の製造方法を提供することと、それらを製造するために用いる塗工性に優れるコーティング液(A)を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体を含有する下記コーティング液(A)は塗工性に優れ、かつ該コーティング液(A)を用いて製造されたガスバリア性積層体、およびガスバリア性成形体は30℃以下の冷水にさらされた場合であっても白化の発生が十分に防止され、ガスバリア性に優れることを見だし、本発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明のコーティング液(A)は、

水と有機溶媒との混合溶媒中に、溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体と、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子とを含有し、

該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり、5～80重量%が分散粒子として存在することを特徴とする。

[0010] 前記分散粒子の平均粒子径が500～4000nmであることが好ましい。

[0011] 前記コーティング液(A)はポリプロピレン樹脂(ポリプロピレンホモポリマー無延伸フィルム 融点158～162℃、密度0.88～0.92g/cm³)に対する $\theta/2$ 法で測定した接触角が70°以下であることが好ましい。

- [0012] 前記多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と、該ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.05～0.30化学当量の多価金属化合物とを反応してなるものでもよい。
- [0013] 前記多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と、該ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.01～0.35化学当量のアルカリ金属化合物と、前記ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.05～0.75化学当量の多価金属化合物とを反応してなる(ただし、アルカリ金属化合物と多価金属化合物との合計が1.00化学当量を超えない)ものでもよい。
- [0014] 前記ポリカルボン酸系重合体がアクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、およびイタコン酸の中から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体からなる(共)重合体、または該(共)重合体の混合物であることが好ましい。
- [0015] 前記多価金属化合物が、カルシウム化合物または亜鉛化合物であることが好ましい。
- [0016] 前記アルカリ金属化合物が、カリウム化合物またはナトリウム化合物であり、前記多価金属化合物が、カルシウム化合物または亜鉛化合物であることが好ましい。
- [0017] 前記有機溶媒が炭素数1～5の低級アルコールおよび炭素数3～5の低級ケトンからなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒であり、
前記混合溶媒中に、水が20～95重量%の量で存在し、該有機溶媒が80～5重量%の量で存在する(ただし、水と有機溶媒との合計を100重量%とする)ことが好ましい。
- [0018] 本発明には、支持体の少なくとも片面に、前記コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)を有することを特徴とするガスバリア性積層体を含む。
- [0019] 本発明には、支持体の少なくとも片面に、前記コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、多価金属化合物を含有する層(b)とが、互いに接触した積層単位を有することを特徴とするガスバリア性積層体を含む。
- [0020] 前記多価金属化合物を含有する層(b)が多価金属化合物を含有するコーティング液(B)から形成されることが好ましい。
- [0021] 本発明には、前記ガスバリア性積層体が、フィルム、シート、ボトル、カップおよびト

レーからなる群から選択されるいずれかの形態にあることを特徴とするガスバリア性成形体を含む。

[0022] 本発明には、支持体の少なくとも片面に、前記コーティング液(A)を塗工した後に乾燥させて、ガスバリア層(a)を形成することを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法を含む。

[0023] 本発明には、支持体の少なくとも片面に、前記コーティング液(A)を塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)を形成し、次いで多価金属化合物を含有するコーティング液(B)をガスバリア層(a)に塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)上に多価金属化合物を含有する層(b)を形成することを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法を含む。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、塗工性に優れるコーティング液を提供することができ、該コーティング液を用いたガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体は、例えば加熱殺菌包装用途に用いる場合において、30℃以下の冷水にさらされた場合であっても白化の発生が十分に防止され、ガスバリア性に優れる。よって、本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体は加熱殺菌包装用途に用いる包装材料などに用いることができる。

[0025] また本発明は上記ガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体の製造方法を合わせて提供する。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0027] <コーティング液(A)>

本発明のコーティング液(A)は、水と有機溶媒との混合溶媒中に、溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体と、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子とを含有し、該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり、5～80重量%が分散粒子として存在することを特徴とするものである。分散粒子が5重量%未満であると塗工性不良が発生する場合があります、80重量%を超えると、温度の影響などによりコーティング液(A)が不安定(コーティング液(A)の増粘や

凝集物沈殿)となる。

[0028] 一方、該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり、95～20重量%が混合溶媒に溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体である。

[0029] コーティング液(A)の長期安定性、塗工性、および塗工乾燥後の製膜性の観点から、該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり、10～70重量%が分散粒子として、90～30重量%が溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体であることがより好ましい。さらに、15～60重量%が分散粒子として、85～40重量%が溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体であることが特に好ましい。

[0030] (水と有機溶媒との混合溶媒)

本発明において水と有機溶媒との混合溶媒とは後述する多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体を溶解させる溶媒としての働きだけでなく、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり5～80重量%を分散粒子とする分散媒としての働きも有する。

[0031] 本発明に用いる水と有機溶媒との混合溶媒の具体例としては、有機溶媒が、炭素数1～5の低級アルコールおよび炭素数3～5の低級ケトンからなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒であり、混合溶媒中に水が20～95重量%の量で存在し、該有機溶媒が80～5重量%の量で存在する(ただし、水と有機溶媒との合計を100重量%とする)混合溶媒が挙げられる。

[0032] 有機溶媒が80重量%を超えると、温度の影響等によりコーティング液(A)が不安定(コーティング液(A)の増粘や凝集物沈殿)になる場合があり、5重量%未満であると塗工性不良が発生する場合がある。コーティング液(A)の長期安定性および塗工乾燥後の製膜性の観点から、混合溶媒中に有機溶媒が70～8重量%、水が30～92重量%の量で存在することが好ましく、有機溶媒が60～10重量%、水が40～90重量%の量で存在することが特に好ましい。

[0033] 上記有機溶媒の中でも、有機溶媒としてメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンを用いると塗工性に優れるため好ましい。

[0034] 生産性、安全性の点でイソプロピルアルコールがより好ましい。またこれらの有機溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いても良い。

[0035] (多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体)

本発明で用いる多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体は、後述するポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基の一部を多価金属化合物で中和したもの、またはポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基の一部または全部を多価金属化合物およびアルカリ金属で中和したものである。

[0036] なお、アルカリ金属と多価金属とで、ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基の一部または全部が中和されたものを、アルカリ金属－多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体とも記す。

[0037] <ポリカルボン酸系重合体>

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体は、ポリカルボン酸系の重合性単量体が重合したものであり、分子内に2個以上のカルボキシル基を有する重合体である。このようなポリカルボン酸系重合体としては、たとえば、エチレン性不飽和カルボン酸の(共)重合体;エチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体;アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチン等の分子内にカルボキシル基を有する酸性多糖類が挙げられる。これらのポリカルボン酸系重合体は1種のを単独で用いても、2種以上のものを混合して用いてもよい。

[0038] また、このようなエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。さらに、これらのエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、たとえば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリルが挙げられる。

[0039] このようなポリカルボン酸系重合体の中でも、得られるガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体のガスバリア性の観点から、ポリカルボン酸系重合体が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、およびクロトン酸の中から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体からなる(共)重合体、または該(共)重合体の混合物

であることが好ましく、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、およびイタコン酸の中から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体からなる(共)重合体、または該(共)重合体の混合物であることが特に好ましい。

[0040] また、このようなポリカルボン酸系重合体としては、フィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安定性の観点から、本発明に用いるポリカルボン酸系重合体は、該重合体単独のフィルム状成形物の温度30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が通常は $1000\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下、好ましくは $500\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下、より好ましくは $100\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下、特に好ましくは $70\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である。なお、温度30℃、相対湿度0%における酸素透過係数は、温度30℃、相対湿度0%における酸素透過度〔単位： $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 〕の測定値にフィルムの厚み〔単位： μm 〕を乗ずることにより算出することができる。

[0041] 本発明に用いるポリカルボン酸系重合体は、数平均分子量が2,000～10,000,000の範囲であることが必要である。数平均分子量が2,000未満では、得られるガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体は十分な耐水性を達成できず、水分によってガスバリア性や透明性が悪化する場合や、白化の発生が起こる場合がある。他方、数平均分子量が10,000,000を超えるとコーティング液(A)の粘度が高いため塗工性が損なわれる。さらに、得られるガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体の耐水性の観点から、このようなポリカルボン酸系重合体の数平均分子量は好ましくは30,000～5,000,000の範囲であり、特に好ましくは100,000～3,000,000の範囲である。

[0042] なお、上記数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により求めた、ポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0043] なお、本発明に用いるポリカルボン酸系重合体としては、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0044] <多価金属化合物>

本発明に用いる多価金属化合物とは、金属イオンの価数が2以上の多価金属化合物である。多価金属化合物に含まれる多価金属としては、例えば、ベリリウム、マグネ

シウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属；チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属；アルミニウムが挙げられ、中でも多価金属として耐水性、透明性の観点からカルシウム化合物または亜鉛化合物を用いることが好ましい。また多価金属化合物としては、例えば前記多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、または無機酸塩や、前記多価金属酸化物のアンモニウム錯体または2～4級アミン錯体、あるいはそれらの炭酸塩または有機酸塩や、前記多価金属のアルキルアルコキシドが挙げられる。

[0045] これらの多価金属化合物の中でも、ガスバリア性、高温水蒸気や、熱水に対する耐性、および製造性の観点から、2価の金属化合物を用いることが好ましく、アルカリ土類金属、コバルト、ニッケル、銅または亜鉛の酸化物、水酸化物、塩化物または炭酸塩や、銅または亜鉛のアンモニウム錯体、あるいはそれらの炭酸塩を用いることが好ましい。

[0046] 中でも、工業的生産性の観点から、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、または酸化亜鉛を用いることが特に好ましい。

[0047] これらの多価金属化合物の形態は、粒子状であっても、非粒子状であってもよいが、溶解性の観点からは粒子状であることが好ましい。また、このような粒子の平均粒子径は特に限定されないが、溶解性の観点からは50 μm 以下であることが好ましく、30 μm 以下であることがより好ましく、10 μm 以下であることが特に好ましい。なお、該平均粒子径は、例えばベックマン・コールスター株式会社製サブミクロン粒度分布測定装置(コールスター N4 Plus)を用いて測定することが出来る。

[0048] <アルカリ金属化合物>

本発明に用いるアルカリ金属化合物としては、特に限定は無く、アルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属として、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。またアルカリ金属化合物としては、例えば前記アルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩または無機酸塩が挙げられる。さらに、前記有機酸塩としては、例えば、蟻酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、および乳酸塩が挙げられる。また前記無機酸塩としては、例えば、塩化物、硫酸塩、硝酸塩が挙げられる。

- [0049] これらのアルカリ金属化合物の中でも、得られるガスバリア性積層体、ガスバリア性成形体のガスバリア性の観点から、ナトリウム化合物またはカリウム化合物を用いることが好ましく、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物や、ナトリウムまたはカリウムの炭酸塩を用いることがより好ましい。
- [0050] これらアルカリ金属化合物の形態は、粒子状であっても、非粒子状であってもよいが、溶解性の観点からは粒子状であることが好ましい。また、このような粒子の平均粒子径は特に限定されないが、溶解性の観点からは1 μ m以下であることが好ましく、7 μ m以下であることがより好ましい。
- [0051] 本発明に用いる多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体は、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とを反応してなるものでもよく、またポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とアルカリ金属化合物とを反応してなるものでもよい。
- [0052] 多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とを反応してなる場合には、ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.05～0.30化学当量の多価金属化合物が反応してなることが好ましく、より好ましくは0.07～0.28化学当量、特に好ましくは0.10～0.25化学当量である。
- [0053] 多価金属化合物が0.05化学当量未満であると、塗工乾燥製膜後のガスバリア層(a)の耐水性が不良になる場合があり、0.30化学当量を超えるとコーティング液(A)の安定性が不良になる場合がある。
- [0054] 一方、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とアルカリ金属化合物とを反応してなる場合には、ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.01～0.35化学当量のアルカリ金属化合物と、ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.05～0.75化学当量の多価金属化合物とが反応してなる(ただし、アルカリ金属化合物と多価金属化合物との合計が1.00化学当量を超えない)ことが好ましく、ガスバリア層(a)の耐水性、コーティング液(A)の安定性の観点からアルカリ金属化合物は0.02～0.25化学当量、また多価金属化合物は0.10～0.50化学当量がより好ましい。アルカリ金属化合物が上記範囲内であると、アルカリ金属化合物を用いない場合と比べて、多量の

多価金属化合物を用いることができるため好ましい。また、アルカリ金属化合物が0.35化学当量を超えると塗工乾燥製膜後の耐水性が不良になる場合がある。また多価金属が0.05化学当量未満であると、塗工乾燥製膜後のガスバリア層(a)の耐水性が不良になる場合があり、0.75化学当量を超えるとコーティング液(A)の安定性が不良になる場合がある。

[0055] 本発明の、水と有機溶媒との混合溶媒中に、溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体と、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子とを含有する、コーティング液(A)を得るための方法を以下に示す。

[0056] 多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とを反応してなる場合には、例えば、(1)ポリカルボン酸系重合体水溶液と多価金属化合物水分散液と、有機溶媒とを混合攪拌して得る方法、(2)ポリカルボン酸系重合体水溶液と多価金属化合物分散液(水と有機溶媒との混合溶媒)とを混合攪拌して得る方法、(3)ポリカルボン酸系重合体溶液(水と有機溶媒との混合溶媒)と多価金属化合物分散液(水と有機溶媒との混合溶媒)とを混合攪拌して得る方法、(4)ポリカルボン酸重合体水溶液と、多価金属化合物と、有機溶媒とを混合攪拌して得る方法、(5)ポリカルボン酸系重合体溶液(水と有機溶媒との混合溶媒)と、多価金属化合物とを混合攪拌して得る方法、が挙げられる。

[0057] 生産性の点で、上記(1)の方法が最も好ましい。上記(1)の方法により、コーティング液(A)を得る方法を以下に詳述する。

[0058] 前記ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)に水を添加しポリカルボン酸系重合体水溶液を調製し、別の水に、前記多価金属化合物を添加し多価金属化合物水分散液を調製し、該ポリカルボン酸系重合体水溶液を攪拌しながら、該多価金属化合物水分散液を該ポリカルボン酸系重合体水溶液中へ添加し、数時間～数日間攪拌して、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製する。該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を攪拌しながら、前記有機溶媒を該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液中へ添加し、数時間～数日間攪拌して、前記コーティング液(A)を得る。

[0059] また、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と多

価金属化合物とアルカリ金属化合物とを反応してなる場合には、(6)ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)とアルカリ金属化合物とを水に添加し、アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製し、該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液と多価金属化合物水分散液と、有機溶媒とを混合攪拌して得る方法、(7)ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)とアルカリ金属化合物とを水に添加し、アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製し、該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液と多価金属化合物分散液(水と有機溶媒との混合溶媒)とを混合攪拌して得る方法、(8)ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)とアルカリ金属化合物とを水と有機溶媒との混合溶媒に添加し、アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体溶液を調製し、該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体溶液(水と有機溶媒との混合溶媒)と多価金属化合物分散液(水と有機溶媒との混合溶媒)とを混合攪拌して得る方法、(9)ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)とアルカリ金属化合物とを水に添加し、アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製し、該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液と多価金属化合物と有機溶媒とを混合攪拌して得る方法、(10)ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)とアルカリ金属化合物とを水に添加し、アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製し、該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体溶液(水と有機溶媒との混合溶媒)と多価金属化合物とを混合攪拌して得る方法、が挙げられる。

[0060] 生産性の点で、上記(6)の方法が最も好ましい。上記(6)の方法により、コーティング液(A)を得る方法を以下に示す。

[0061] 前記ポリカルボン酸系重合体(または重合体の水溶液)と前記アルカリ金属化合物とを水に添加しアルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製し、別の水に、前記多価金属化合物を添加し多価金属化合物水分散液を調製する。該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を攪拌しながら、該多価金属化合物水分散液を該アルカリ金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液中へ添加し、数時間～数日間攪拌して、アルカリ金属－多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液を調製する。該アルカリ金属－多価金属部分中和ポリカルボン酸系重

合体水溶液を攪拌しながら、前記有機溶媒を該アルカリ金属－多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体水溶液へ添加し、数時間～数日間攪拌して、前記コーティング液(A)を得る。

[0062] また、本発明のコーティング液(A)においては、このような多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の含有量が、コーティング液(A)100重量%あたり0.1～30重量%の範囲であることが好ましい。含有量が0.1重量%未満であると得られるガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体において十分なガスバリア性を達成できない場合がある。一方、30重量%を超えると、コーティング液(A)が不安定となり、均一な積層体および成形体を得ることができない場合がある。

[0063] さらに、コーティング液(A)の安定性、コーティング適性の観点から、このような多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の含有量が、コーティング液(A)100重量%あたり、0.5～20重量%の範囲であることがより好ましく、1～10重量%の範囲であることが特に好ましい。

[0064] 本発明のコーティング液(A)は水と有機溶媒との混合溶媒中に含有される、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり5～80重量%が分散粒子であり、好ましくは10～70重量%が分散粒子であり、特に好ましくは15～60重量%が分散粒子である。

[0065] なお、本発明において、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたりの分散粒子の量(重量%)は、以下の方法によりもとめることができる。

[0066] コーティング液(A)を、回転数25,000rpm(遠心加速度:約50,000G)、遠心時間150分の条件で遠心分離処理することにより、分散粒子が沈殿した白濁沈殿物と上澄み液とに分かれる。前記白濁沈殿物と上澄み液とを分離し、白濁沈殿物と上澄み液とをそれぞれ90℃で1日真空乾燥した後、その重量を測定する。測定した重量を下記式(1)に当てはめることにより、コーティング液(A)中の多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子の割合を算出することができる。

[0067] [数1]

多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子の割合[重量%]

$$\frac{\text{白濁沈殿物の乾燥重量[g]}}{\text{(白濁沈殿物の乾燥重量[g] + 上澄み液の乾燥重量[g])}} \times 100 \quad [\text{重量\%}] \quad \cdots(1)$$

- [0068] 本発明においては、コーティング液(A)の長期安定性および塗工性、塗工乾燥後の製膜性の観点から、前記分散粒子の平均粒子径が500～4000nmであることが好ましく、600～3500nmであることがより好ましい。
- [0069] なお、本発明のコーティング液(A)に含まれる分散粒子の平均粒子径は以下の方法で測定することができる。サブミクロン粒度分布測定装置を用いて、コーティング液(A)の、散乱角62.5°での粒子状分散粒子の平均粒子径を測定する。また、平均粒子径の測定時には、通常はコーティング液(A)に用いた混合溶媒で、コーティング液(A)の濃度を希釈して測定する。多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の含有量が0.005～0.020重量%の範囲になるように希釈し、測定することが好ましい。
- [0070] また、本発明のコーティング液(A)はポリプロピレン樹脂(ポリプロピレンホモポリマー無延伸フィルム 融点158～162℃、密度0.88～0.92g/cm³)に対する $\theta/2$ 法で測定した接触角が70°以下であることが好ましく、60°以下であることがより好ましく、55°以下であることが特に好ましい。接触角が上記範囲内にあると本発明のコーティング液(A)は塗工性に優れるため、支持体上に塗工した際にむらの発生が少ない、安定した塗工が可能となる。
- [0071] 本発明のコーティング液(A)には、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、膜形成剤、粘着剤等の各種添加剤を適宜添加することができる。
- [0072] <ガスバリア性積層体、ガスバリア性成形体>
次に、本発明のガスバリア性積層体およびガスバリア性成形体について説明する。
- [0073] 本発明のガスバリア性積層体は、後述する支持体と、前述のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)とを有する積層体である。
- [0074] 本発明のガスバリア性積層体としては、後述する支持体の少なくとも片面に、前述のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)を有する態様や、後述する支持

体の少なくとも片面に、前述のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、多価金属化合物を含有する層(b)とが、互いに接触した積層単位を有する態様等が挙げられる。

[0075] 本発明のガスバリア性積層体はコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)を有しているため、ガスバリア性に優れ、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体を含んでいるため、耐水性に優れる。

[0076] 上記ガスバリア性積層体にはさらに、強度付与、シール性やシール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の目的に応じて、プラスチックフィルムを積層してもよい。

[0077] また本発明のガスバリア性成形体とは、上記ガスバリア性積層体が、フィルム、シート、ボトル、カップおよびトレイからなる群から選択されるいずれかの形態にあることを特徴とするものである。

[0078] (支持体)

本発明で用いる支持体は、前述したコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)や後述する多価金属化合物を含有する層(b)を順次積層させるためのものである。このような支持体の形態としては特に限定されず、たとえば、フィルム、シート、ボトル、カップおよびトレイ等の形態が挙げられる。

[0079] 支持体の厚さは、その用途な度によっても異なるが、通常は、 $5\mu\text{m}$ ～ 1mm である。フィルムやシートの用途では、 $5\sim 150\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 100\mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ボトルやトレイの用途では、 $100\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $150\sim 250\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0080] 支持体の厚みが上記範囲内であると、各用途での作業性および生産性に優れている。

[0081] また、このような支持体の材質としては、例えば、金属類、ガラス類、紙類、プラスチック類(金属蒸着プラスチックを含む)が挙げられる。さらに、これらの材質のうちのプラスチック類の材質としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体やそれらの共重合体、およびそれらの酸変性物;

ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体;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、ポリ ϵ -カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレート等のポリエステル系重合体やそれらの共重合体;ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6, 66共重合体、ナイロン6, 12共重合体、メタキシレンアジパミド・ナイロン6共重合体等のポリアミド系重合体やそれらの共重合体;ポリエチレングリコール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド等のポリエーテル系重合体;ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の塩素系およびフッ素系重合体やそれらの共重合体;ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル等のアクリル系重合体やそれらの共重合体;ポリイミド系重合体やその共重合体;アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、塗料用に用いるエポキシ樹脂等の樹脂;セルロース、澱粉、プルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、ゼラチン等の天然高分子化合物が挙げられる。

[0082] また、このような支持体としては、前述したコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)又は後述する多価金属化合物を含有する層(b)との接着性を改良するという観点から、支持体の表面に、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理等で表面活性化処理を施したものをを用いてもよく、さらには、支持体の表面に接着剤層を設けてもよい。このような接着剤層に用いられる樹脂としては、ドライミネート用やアンカーコート用、プライマー用として用いられている樹脂であればよく、特に限定されないが、例えば、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂を用いることができる。

[0083] なお、本明細書において、アンカーコート用として用いられる樹脂を用いて接着剤層を設けた場合には該層をアンカーコート層とも記す。

[0084] (コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a))

本発明のガスバリア性積層体を構成するコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)とは、前述したコーティング液(A)を前述の支持体や、後述する多価金属化合物を含有する層(b)等へ塗工し、乾燥することにより形成されるガスバリア層である。

[0085] (多価金属化合物を含有する層(b))

本発明のガスバリア性積層体を構成する多価金属化合物を含有する層(b)とは、多価金属化合物を支持体上やコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)上に、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の気相コーティング法を用いて形成してもよいが、通常は後述するコーティング液(B)を塗工し、乾燥することによって形成される。

[0086] (コーティング液(B))

本発明にかかるコーティング液(B)は、多価金属化合物を含有するものである。このような多価金属化合物としては、前記コーティング液(A)に用いることができる多価金属化合物が挙げられる。また、本発明にかかるコーティング液(B)においては、このような多価金属化合物の形態は粒子状であることが好ましい。また、このような多価金属化合物の粒子の平均粒子径としては、前述したコーティング液(A)に用いる多価金属化合物と同様の平均粒子径であってもよいが、ガスバリア性、コーティング適性の観点から、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0087] コーティング液(B)に用いる溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。これらの中でも、塗工性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トルエン、酢酸エチルが好ましく、また製造性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、水が好ましい。なお、本発明のガスバリア性積層体を構成する、コーティング液(A)から形成さ

れるガスバリア層(a)は耐水性が優れているために、コーティング液(B)に用いる溶媒として水を用いることができる。また、これらの溶媒は1種のものを単独で用いても、2種以上のものを混合して用いてもよい。

[0088] 本発明にかかるコーティング液(B)においては、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチブロッキング剤、粘着剤等の添加剤を適宜添加することができる。

[0089] このようなコーティング液(B)においては、塗工性、製膜性を向上させる目的で、用いた溶媒系に可溶又は分散可能な樹脂を混合して用いることが好ましい。このように用いた溶媒系に可溶又は分散可能な樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂等の塗料用に用いる樹脂が挙げられる。

[0090] また、このようなコーティング液(B)においては、多価金属化合物の分散性を向上させる目的で、用いた溶媒系に可溶又は分散可能な分散剤を混合して用いることが好ましい。このように用いた溶媒系に可溶又は分散可能な分散剤としては、例えば、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸中和物、アクリロニトリル、アジピン酸、アジピン酸エステル、アジピン酸中和物、アゼライン酸、アビエチン酸、アミドデカン酸、アラキジン酸、アリルアミン、アルギニン、アルギニン酸、アルブミン、アンモニア、イタコン酸、イタコン酸エステル、イタコン酸中和物、エチレンオキサイド、エチレングリコール、エチレンジアミン、オレイン酸、カオリン、カゼイン、カプリル酸、カプロラクタム、キサンタンガム、クエン酸、グリシン、クリストバライト、グリセリン、グリセリンエステル、グルコース、クロトン酸、ケイ酸、サッカロース、サリチル酸、シクロヘプテン、シュウ酸、スターチ、ステアリン酸、セバシン酸、セルロース、セレシン、ソルビタンオレエート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパーミレート、ソルビタンベヘネート、ソルビタンラウレート、ソルビトール、ソルビン酸、タルク、デキストリン、テレフタル酸、ドロマイト、ニトロセルロース、尿素、バーミキュライト、パルチミン酸、ピネン、フタル酸、フマル酸、プロピオン酸、プロピレングリコール、ヘキサメチレンジアミン、ペクチン、ベヘン酸、ベンジルアルコール、ベンゾイン酸、ベンゾイン酸エステル、ベンゾグアナミン、ペンタエリスリトール、ベントナイト、ホウ酸、ポリジメチルシロキサン、ポリビ

ニルアルコール、マイカ、マレイン酸、マレイン酸エステル、マレイン酸中和物、マロン酸、マンニトール、ミリスチン酸、メタクリル酸、メチルセルロース、ヤシ油、ユージノール、酪酸、リグノセルロース、リジン、リンゴ酸、リン酸、レチシン、ロジン、ワックス等の物質、又はこれらの物質の重合体もしくは共重合体が挙げられる。

[0091] さらに、本発明にかかるコーティング液(B)においては、コーティング適性の観点から、コーティング液(B)中の多価金属化合物及び添加剤の含有量が、コーティング液(B)の総重量に対して1～50重量%の範囲であることが好ましく、3～45重量%の範囲であることがより好ましく、5～40重量%の範囲であることが特に好ましい。

[0092] 本発明のガスバリア性積層体として特に代表的な態様である、前述した支持体の少なくとも片面に、前述のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)を有する態様(C)と、前述した支持体の少なくとも片面に、前述のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、前述した多価金属化合物を含有する層(b)とが、互いに接触した積層単位を有する態様(D)を以下に説明する。

[0093] <ガスバリア性積層体(C)>

本発明のガスバリア性積層体(C)は、前述した支持体の少なくとも片面に、前述したコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)を有するものである。

[0094] ガスバリア性積層体(C)としては、ガスバリア性、及び生産性の観点から、前記コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)の厚みが好ましくは0.01～10 μ mの範囲であり、より好ましくは0.05～5 μ mの範囲であり、特に好ましくは0.05～1 μ mの範囲である。また、このようなガスバリア性積層体(C)においては、温度30℃、相対湿度0%における酸素透過度が通常は1000cm³(STP)/m²・day・MPa以下であり、好ましくは500cm³(STP)/m²・day・MPa以下であり、より好ましくは100cm³(STP)/m²・day・MPa以下であり、特に好ましくは70cm³(STP)/m²・day・MPa以下である。

[0095] <ガスバリア性積層体(D)>

本発明のガスバリア性積層体(D)は、前述した支持体の少なくとも片面に、前述したコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、前述した多価金属化合物を含有する層(b)とが、互いに接触した積層単位を有するものである。

[0096] このようなガスバリア性積層体(D)においては、ガスバリア性、及び生産性の観点から、前記コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)の厚みは好ましくは0.01~10 μ mの範囲であり、より好ましくは0.05~5 μ mの範囲であり、特に好ましくは0.05~1 μ mの範囲である。また、多価金属化合物を含有する層(b)の厚みは好ましくは0.01~10 μ mの範囲であり、より好ましくは0.05~5 μ mの範囲であり、特に好ましくは0.05~1 μ mの範囲である。

[0097] なお、本発明のガスバリア性積層体(D)における前記コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と前記多価金属化合物を含有する層(b)との積層態様としては、コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、前述した多価金属化合物を含有する層(b)とが、互いに接触した積層単位を有するものであれば、特に限定は無く、例えば、前記支持体の片面側から(a)/(b)、(b)/(a)、(a)/(b)/(a)、(b)/(a)/(b)の順序で積層されている態様が挙げられる。

[0098] また、このようなガスバリア性積層体(D)においては、温度30℃、相対湿度0%における酸素透過度が通常は1000cm³(STP)/m²·day·MPa以下であり、好ましくは500cm³(STP)/m²·day·MPa以下であり、より好ましくは100cm³(STP)/m²·day·MPa以下であり、特に好ましくは70cm³(STP)/m²·day·MPa以下である。

[0099] なお、このようなガスバリア性積層体(D)は、酸素等の影響により劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装材料、ボイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理(加熱殺菌)を必要とする物品の包装材料、或いはそれらの包装体として好適に用いることができる。また、このような包装材料は、例えば包装材料を加熱殺菌包装用途に用いる場合等において、包装材料が30℃以下の冷水に曝された場合であっても白化の発生が十分に防止され、しかも優れたガスバリア性及び透明性を有するので、特に加熱殺菌包装用途の包装材料として好適に用いることができる。

[0100] また、このようなガスバリア性積層体(D)は、内容物の保存性の観点から、温度30℃、相対湿度80%という高湿度雰囲気下における酸素透過度が好ましくは100cm³(STP)/m²·day·MPa以下であり、より好ましくは70cm³(STP)/m²·day·MPa以下であり、特に好ましくは50cm³(STP)/m²·day·MPa以下である。

- [0101] なお、本発明のガスバリア性積層体(D)は上記コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、上記多価金属化合物を含有する層(b)とが互いに隣接しているため、調湿処理を行うことにより、多価金属化合物を含有する層(b)に含有される多価金属化合物と、コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)に含有される多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体に残存するカルボキシル基とを反応させることができる。
- [0102] 調湿処理を行うことにより、本発明のガスバリア性積層体(D)は、そのガスバリア性をより一層向上することができる。
- [0103] なお、調湿処理とは、コーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と多価金属化合物を含有する層(b)とが互いに隣接した本発明のガスバリア性積層体(D)を、調湿条件下におくことを意味する。
- [0104] 調湿条件としては、温度5～200℃、相対湿度20～100%、1秒間～10日間が好ましく、温度20～150℃、相対湿度40～100%、1秒～5日間がより好ましい。
- [0105] また、上記調湿処理後のガスバリア性積層体(D)は、内容物の保存性の観点から、温度30℃、相対湿度80%という高湿度雰囲気における酸素透過度が、好ましくは $5\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以下であり、より好ましくは $10\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以下であり、特に好ましくは $5\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以下である。
- [0106] 本発明のガスバリア性積層体(D)は、さらにプラスチックフィルムが積層されているもよい。
- [0107] 積層するプラスチックフィルムとしては、強度付与、シール性やシール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の目的に併せて適宜選択することができ、特に限定されないが、例えば、前述した支持体におけるプラスチック類の材質と同様の材質のフィルムを挙げることができる。また、このようなプラスチックフィルムは1種のを単独で用いても、2種以上のものを積層して用いてもよい。さらに、このようなプラスチックフィルムの厚みとしては、厚みが1～1000 $\mu\text{ m}$ であることが好ましく、5～500 $\mu\text{ m}$ であることがより好ましく、5～200 $\mu\text{ m}$ であることが特に好ましく、5～150 $\mu\text{ m}$ であることが最も好ましい。
- [0108] このようなプラスチックフィルムがさらに積層されているガスバリア性積層体(D)にお

けるプラスチックフィルムの積層態様は特に限定されないが、製品としての取扱性の観点から、例えば、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ナイロン(支持体)/層(a)/層(b)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリプロピレン(支持体)/層(a)/層(b)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、紙(支持体)/層(a)/層(b)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/層(a)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/ナイロン(プラスチックフィルム)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/金属蒸着ナイロン(プラスチックフィルム)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)が好ましい積層態様として挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/ナイロン(プラスチックフィルム)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/金属蒸着ナイロン(プラスチックフィルム)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)がより好ましく、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)、ポリエチレンテレフタレート(支持体)/層(a)/層(b)/ナイロン(プラスチックフィルム)/ポリオレフィン(プラスチックフィルム)が特に好ましい。

[0109] <ガスバリア性成形体>

本発明のガスバリア性成形体は上述のガスバリア性積層体が、フィルム、シート、ボトル、カップおよびトレイからなる群から選択されるいずれかの形態にあることを特徴とする。

[0110] 本発明のガスバリア性成形体は、上述の支持体として、フィルム、シート、ボトル、カップおよびトレイからなる群から選択されるいずれかの形態にある支持体を用いることにより得ることができる。

[0111] <ガスバリア性積層体の製造方法>

次に、本発明のガスバリア性積層体(C)およびガスバリア性積層体(D)の製造方法について説明する。

[0112] <ガスバリア性積層体(C)の製造方法>

本発明のガスバリア性積層体(C)の製造方法は、前述した支持体の少なくとも片面に、前述したコーティング液(A)を塗工した後に乾燥させて、ガスバリア層(a)を形成することを特徴とする方法である。

[0113] 前記コーティング液(A)を塗工する方法としては、特に限定されないが、ディッピング法やスプレー、およびコーター、印刷機を用いて塗工する方法が挙げられるコーター、印刷機の種類、塗工方法としては例えば、エアナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、グラビアオフセット、アークグラビアコーター、トップフィードリバースコーター、ボトムフィードリバースコーターおよびノズルフィードリバースコーター等のリバーズロールコーター、リップコーター、バーコーター、バーリバースコーター、ダイコーターを用いて塗工する方法が挙げられる。

[0114] さらに、前記コーティング液(A)を乾燥させる方法としては、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ブ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。また、乾燥の条件としては、乾燥させる方法により適宜選択することができるが、例えばオーブン中で乾燥させる方法においては、乾燥温度が40～300℃であることが好ましく、45～200℃であることがより好ましく、50～160℃であることが特に好ましい。また、乾燥時間が0.5秒～10分間であることが好ましく、1秒～5分間であることがより好ましく、1秒～1分間であることが特に好ましい。

[0115] <ガスバリア性積層体(D)の製造方法>

本発明のガスバリア性積層体(D)の製造方法は、前述の支持体の少なくとも片面に、前述のコーティング液(A)を塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)を形成し、次いで前述の多価金属化合物を含有するコーティング液(B)をガスバリア層(a)に塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)上に多価金属化合物を含有する層(b)を形成することを特徴とする方法と、前述の支持体の少なくとも片面に、前述の多価金属化合物を含有するコーティング液(B)を塗工した後に乾燥させて多価金属化合物を含有する層(b)を形成し、次いで前述のコーティング液(A)を、多価金属化合物を含有する層(b)に塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)を形成し、次いで前述の多価金属化合物を含有するコーティング液(B)をガスバリア層(a)に塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)上に多価金属化合物を含有する層(b)を形成することを特徴とする方法である。

有する層(b)に塗工した後に乾燥させて多価金属化合物を含有する層(b)上にガスバリア層(a)を形成することを特徴とする方法とが挙げられる。

[0116] 前記コーティング液(A)を塗工する方法及び乾燥させる方法としては、前記ガスバリア性積層体(C)の製造方法において説明した通りの方法を挙げることができる。また、前記コーティング液(B)を塗工する方法及び乾燥させる方法としては、前記ガスバリア性積層体(C)の製造方法における前記コーティング液(A)を塗工する方法及び乾燥させる方法と同様の方法を挙げることができる。

[0117] なお、前記コーティング液(A)及び前記コーティング液(B)を塗工する順序としては、前記支持体の少なくとも片面に前記コーティング液(A)を塗工して乾燥しガスバリア層(a)を形成した後に、前記コーティング液(B)を塗工して乾燥し、多価金属化合物を含有する層(b)を形成してもよく、前記支持体の少なくとも片面に前記コーティング液(B)を塗工して乾燥し、多価金属化合物を含有する層(b)を形成した後に、前記コーティング液(A)を塗工して乾燥し、ガスバリア層(a)を形成してもよい。

[0118] なお、ガスバリア性積層体(D)の別の製造方法としては、コーティング液(B)を用いず、支持体上またはガスバリア層(a)上に多価金属化合物を蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の気相コーティング法を用いて形成する方法が挙げられる。

[0119] また本発明のガスバリア性積層体(D)がさらに、上述したプラスチックフィルムが積層されている場合には、上述したガスバリア性積層体(D)の少なくとも片面にさらにプラスチックフィルムを積層することにより製造することができる。

[0120] このようにプラスチックフィルムを積層する方法としては、公知のラミネート方法を適宜選択することができ、その方法は特に限定されないが、例えば、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押し出しラミネート法が挙げられる。

[0121] 〔実施例〕

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0122] <コーティング液(A)>

(i)コーティング液(A)の調製

実施例 1

- [0123] ポリアクリル酸25重量%水溶液(東亜合成製、アロンA-10H、数平均分子量:200,000)50gに水100gを添加して、2時間攪拌を行い、ポリアクリル酸8.3重量%水溶液を調製した。
- [0124] 次に、酸化亜鉛(和光純薬製試薬)1.39gを水110.7gに添加して、2時間攪拌を行い、酸化亜鉛水分散液を調製した。
- [0125] 上記ポリアクリル酸水溶液を攪拌しながら、上記酸化亜鉛水分散液を添加した後、さらに室温で2日間攪拌し、無色透明な亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液を調製した。
- [0126] 次に、支持体上への塗工性を改良するために、上記亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液に、有機溶媒としてイソプロピルアルコール(以下、「IPA」とも記す。)(和光純薬製試薬)161.4gを添加して、2時間攪拌を行い、混合溶媒中に亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散したコーティング液(A):A-1を調製した。
- [0127] 表1に、コーティング液(A):A-1の組成として、コーティング液(A)100重量%あたりの亜鉛部分中和ポリアクリル酸(表1においては部分中和ポリアクリル酸と記載)の含有量(重量%)、ポリアクリル酸のカルボキシル基に対する亜鉛の化学当量数、混合溶媒中のIPA重量%(水/IPA重量比)を示す。
- [0128] なお、実施例2~7、比較例1、2のコーティング液(A)の組成も同様に表1に示す。

実施例 2

- [0129] 実施例1で使用したポリアクリル酸25重量%水溶液50gに水100gと水酸化ナトリウム(和光純薬製試薬)0.137gを添加して、2時間攪拌を行い、ナトリウム部分中和ポリアクリル酸8.4重量%水溶液を調製した。
- [0130] 次に、酸化亜鉛(和光純薬製試薬)1.39gを水110.7gに添加して、2時間攪拌を行い、酸化亜鉛水分散液を調製した。
- [0131] 上記ナトリウム部分中和ポリアクリル酸水溶液を攪拌しながら、上記酸化亜鉛水分散液を添加した後、さらに室温で2日間攪拌し、無色透明なナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液を調製した。
- [0132] 次に、上記ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液に、有機溶媒としてIPA

(和光純薬製試薬)161.4gを添加して、2時間攪拌を行い、混合溶媒中にナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散したコーティング液(A):A-2を調製した。

実施例 3

- [0133] 水酸化ナトリウムに代えて、水酸化カリウム(和光純薬製)0.192gを使用した以外は、実施例2と同様にして、混合溶媒中にカリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散したコーティング液(A):A-3を調製した。

実施例 4

- [0134] 酸化亜鉛に代えて、水酸化カルシウム(和光純薬製)1.27gを使用した以外は、実施例2と同様にして、混合溶媒中にナトリウムーカルシウム部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散した、コーティング液(A):A-4を調製した。

実施例 5

- [0135] 実施例1で使用したポリアクリル酸25重量%水溶液50gに水40gと水酸化ナトリウム(和光純薬製試薬)0.137gを添加して、2時間攪拌を行い、ナトリウム部分中和ポリアクリル酸14.0重量%水溶液を調製した。
- [0136] 次に、酸化亜鉛(和光純薬製試薬)1.39gを水87.0gに添加して、2時間攪拌を行い、酸化亜鉛水分散液を調製した。
- [0137] 上記ナトリウム部分中和ポリアクリル酸水溶液を攪拌しながら、上記酸化亜鉛水分散液を添加した後、さらに室温で2日間攪拌し、無色透明なナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液を調整した。
- [0138] 次に、上記ナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液に、有機溶媒としてIPA(和光純薬製試薬)246.6gを添加して、2時間攪拌を行い、混合溶媒中にナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散したコーティング液(A):A-5を調製した。

実施例 6

- [0139] 酸化亜鉛(和光純薬製試薬)の添加量を2.09gにした以外は、実施例2と同様にして、混合溶媒中にナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散したコ

ーティング液(A):A-6を調製した。

実施例 7

[0140] 実施例1で使用したポリアクリル酸25重量%水溶液50gに水100gと水酸化ナトリウム(和光純薬製試薬)0.137gを添加して、2時間攪拌を行い、ナトリウム部分中和ポリアクリル酸8.4重量%水溶液を調製した。

[0141] 次に、酸化亜鉛(和光純薬製試薬)2.09gを水231.1gに添加して、2時間攪拌を行い、酸化亜鉛水分散液を調製した。

[0142] 上記ナトリウム部分中和ポリアクリル酸水溶液を攪拌しながら、上記酸化亜鉛水分散液を添加した後、さらに室温で2日間攪拌し、無色透明なナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液を調製した。

[0143] 次に、上記ナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸水溶液に、有機溶媒としてIPA(和光純薬製試薬)41.0gを添加して、2時間攪拌を行い、混合溶媒中にナトリウムー亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解および分散したコーティング液(A):A-7を調製した。

[0144] [比較例1]

IPAに代え同じ重量の水を添加した以外は、実施例1と同様にして、亜鉛部分中和ポリアクリル酸が溶解した、コーティング液(A):A-8を調製した。

[0145] [比較例2]

実施例1で使用したポリアクリル酸25重量%水溶液50gに水265.8gと水酸化ナトリウム(和光純薬製試薬)1.37gを添加して、2時間攪拌を行い、ナトリウム部分中和ポリアクリル酸4.4重量%水溶液を調製した。

[0146] 上記ナトリウム部分中和ポリアクリル酸水溶液に、有機溶媒としてIPA(和光純薬製試薬)106.5gを添加して、2時間攪拌を行い、混合溶媒中にナトリウム部分中和ポリアクリル酸が溶解したコーティング液(A):A-9を調製した。

[0147] (ii):コーティング液(A)の評価

コーティング液(A)の評価として、コーティング液(A)の外観、分散粒子の平均粒子径、分散粒子の割合、ポリプロピレン樹脂に対する接触角および塗工性、ウレタン樹脂に対する接触角および塗工性を表1に示す。

[0148] なお、コーティング液(A)の評価は以下のように行った。

[0149] (1):コーティング液(A)の外観

調製した各コーティング液(A)の外観を目視にて観察した。

[0150] (2):粒子状分散粒子の平均粒子径

ベックマン・コールスター株式会社製サブミクロン粒度分布測定装置(コールスター N4 Plus)を用いて、調製した各コーティング液(A)の、散乱角 62.5° での前記記載多価金属部分中和ポリアクリル酸重合体の分散粒子の平均粒子径を測定した。

[0151] なお、測定は各コーティング液(A)を、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の含有量が0.015重量%になるように希釈し、測定した。

[0152] (3):分散粒子の割合

株式会社トミー精工製高速冷却遠心機(CX-250)を用いて、調製した各コーティング液(A)を、回転数25,000rpm(遠心加速度:約50,000G)、遠心時間150分の条件で遠心分離処理することにより、分散粒子が沈殿した白濁沈殿物と上澄み液とに分けた。前記白濁沈殿物と上澄み液とを分離し、白濁沈殿物と上澄み液とをそれぞれ 90°C で1日真空乾燥した後、その重量を測定する。測定した重量を下記式(1)に当てはめることにより、コーティング液(A)中の多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子の割合を算出した。

[0153] [数2]

多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子の割合[重量%]

$$= \frac{\text{白濁沈殿物の乾燥重量[g]}}{(\text{白濁沈殿物の乾燥重量[g]} + \text{上澄み液の乾燥重量[g]})} \times 100 \quad [\text{重量\%}] \quad \dots(1)$$

[0154] (4):ポリプロピレン樹脂に対するコーティング液(A)の接触角

協和界面科学株式会社製自動接触角計(CA-V型)を用いて、調製した各コーティング液(A)の、ポリプロピレンフィルム(東レフィルム加工株式会社製トレファンNO3 300、ポリプロピレンホモポリマー無延伸フィルム、融点 160°C 、密度 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$)に対する接触角を測定した。接触角の測定は各コーティング液(A)(23°C)がポリプロピレンフィルム上へ着滴してから10秒後に、 $\theta/2$ 法で測定した(測定温度: 23°C)。

[0155] 上記ポリプロピレンフィルムに対するコーティング液(A)の接触角が 70° 以下であると、ポリプロピレンフィルムに対するコーティング液(A)の塗工性が優れる。

[0156] (5):ポリプロピレン樹脂に対するコーティング液(A)の塗工性

調製した各コーティング液(A)をポリプロピレンフィルム(東レフィルム加工株式会社製トレファンNO3300、ポリプロピレンホモポリマー無延伸フィルム、融点 160°C 、密度 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$)へ、バーコーターで塗工乾燥し、外観を評価した。塗工乾燥過程で、目視で大きなハジキが発生した場合をc、ハジキがなく外観が良好な場合をa、その中間をbとした。

[0157] 後述する実施例8～14、比較例3、4で使用したアンカーコート層上へのコーティング液(A)の接触角および塗工性を評価するために、下記(6)および(7)でウレタン系樹脂層(アンカーコート層)に対するコーティング液(A)の接触角および塗工性を評価した。

[0158] (6):ウレタン樹脂層に対するコーティング液(A)の接触角

協和界面科学(株)製自動接触角計(CA-V型)を用いて、調製したコーティング液(A)のウレタン系樹脂層に対する接触角を測定した。接触角の測定は各コーティング液(A)(23°C)がウレタン系樹脂層上へ着滴してから10秒後に、 $\theta/2$ 法で測定した(測定温度: 23°C)。

[0159] 上記ウレタン系樹脂層に対するコーティング液(A)の接触角が 70° 以下であると、ウレタン系樹脂層に対するコーティング液(A)の塗工性が優れる。

[0160] (7):ウレタン樹脂層上へのコーティング液(A)の塗工性

調製した各コーティング液(A)をウレタン系樹脂上へ、バーコーターで塗工乾燥し、外観を評価した。塗工乾燥過程で、目視で大きなハジキが発生した場合をc、ハジキがなく外観が良好な場合をa、その中間をbとした。

[0161] なお、上記(6)および(7)で用いたウレタン系樹脂層は以下のようにして作成した。ウレタン系ドライラミネート用接着剤(大日本インキ化学株式会社製ドライラミネート、アンカーコート兼用接着剤:デイクドライTM LX-747)10gにイソシアネート系ドライラミネート用硬化剤((大日本インキ化学株式会社製ドライラミネート、アンカーコート兼用硬化剤:TM KX-75)1.5g、酢酸エチル(和光純薬製試薬)185gを添

加して、30分間攪拌を行い、ウレタン系樹脂溶液を調製した。厚みが $12\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルム(以下、「PET」とも記す。)(支持体)のコロナ処理面に、メジャーバーを用いて、ウレタン系樹脂溶液を塗工し、 90°C で30秒間乾燥して、厚みが $0.1\mu\text{m}$ の接触角および塗工性評価用のウレタン系樹脂層を得た。

[0162] 各コーティング液(A)の評価結果を表1に示す。

[0163] [表1]

表 1

コーティング液 (A)	コーティング液(A)の組成						コーティング液(A)の性状							
	部分中和 ポリアク リル酸の 含有量 [重量%]	多価金属 化合物		アルカリ金属 化合物		水/IPA 重量比	コーテ ィング 液外 観	分散粒子 の平均粒 子径 [nm]	分散粒子 の割合 [重量%]	ポリプロピレン 樹脂に対する		ウレタン樹脂 層に対する		
		金属 種	化学 当量	金属 種	化学 当量					接触 角 [°]	塗工 性	接触 角 [°]	塗工 性	
実施例 1	A-1	3.3	Zn	0.2	-	-	6/4	白濁	1000	20	30	a	20	a
実施例 2	A-2	3.3	Zn	0.2	Na	0.02	6/4	白濁	1000	20	30	a	20	a
実施例 3	A-3	3.3	Zn	0.2	K	0.02	6/4	白濁	1000	20	30	a	20	a
実施例 4	A-4	3.3	Ca	0.2	Na	0.02	6/4	白濁	1000	20	30	a	20	a
実施例 5	A-5	3.3	Zn	0.2	Na	0.02	4/6	白濁	1000	20	25	a	15	a
実施例 6	A-6	3.5	Zn	0.3	Na	0.02	6/4	白濁	2000	50	30	a	20	a
実施例 7	A-7	3.5	Zn	0.3	Na	0.02	9/1	白濁	700	50	40	a	30	a
比較例 1	A-8	3.3	Zn	0.2	-	-	10/0	無色 透明	10 以下*1	0	100	c	80	c
比較例 2	A-9	3.3	-	-	Na	0.2	7.4/2.6	無色 透明	10 以下*1	0	40	a	30	a

*1: 検出限界以下

[0164] <ガスバリア性積層体(C)>

(i) ガスバリア性積層体(C)の作成

実施例 8

- [0165] ウレタン系ドライミネート用接着剤(大日本インキ化学株式会社製ドライミネート、アンカーコート兼用接着剤:デックドライTM LX-747)10gにイソシアネート系ドライミネート用硬化剤((大日本インキ化学株式会社製ドライミネート、アンカーコート兼用硬化剤:TM KX-75)1.5g、酢酸エチル(和光純薬製試薬)185gを添加して、30分間攪拌を行い、アンカーコート溶液を調製した。
- [0166] 厚みが12 μ mのPETのコロナ処理面に、メイヤーバーを用いて、上記アンカーコート溶液を塗工し、90℃で30秒間乾燥して、厚みが0.1 μ mのアンカーコート層を得た。
- [0167] 続けて、実施例1で得られたコーティング液A-1をアンカーコート層面に、メイヤーバーを用いて、塗工し、90℃30秒間乾燥して、0.3 μ mの亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(ガスバリア層(a))を得た。
- [0168] 以上のようにして、PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m)/亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)のガスバリア性積層体(C):C-1を得た。

実施例 9

- [0169] 実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、実施例2で得られたコーティング液A-2を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-2を得た。

実施例 10

- [0170] 実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、実施例3で得られたコーティング液A-3を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-3を得た。

実施例 11

- [0171] 実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、実施例4で得られたコーティング液A-4を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-4を得た。

実施例 12

- [0172] 実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、実施例5で得られたコーティング液A-5を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-5を得た。

実施例 13

- [0173] 実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、実施例6で得られたコーティング液A-6を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-6を得た。

実施例 14

- [0174] 実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、実施例7で得られたコーティング液A-7を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-7を得た。

- [0175] 〔比較例3〕

実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、比較例1で得られたコーティング液A-8を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-8を得た。

- [0176] 〔比較例4〕

実施例1で得られたコーティング液A-1に代えて、比較例2で得られたコーティング液A-9を用いた以外は、実施例8と同様にしてガスバリア性積層体(C):C-9を得た。

- [0177] (ii) ガスバリア性積層体(C)の評価

上記ガスバリア性積層体(C)の評価として、冷水に浸漬前後の酸素透過度および耐水性を表2に示す。

- [0178] なお、ガスバリア性積層体(C)の評価は以下のように行った。

- [0179] (1):酸素透過度測定、耐水性の評価

MOCON社製酸素透過度試験器OX-TRAN 2/20(以下、「酸素透過度試験器」とも記す。)を用いて、30℃、両側相対湿度0%の条件で、得られたガスバリア性積層体(C)の酸素透過度を測定した。

[0180] また、得られたガスバリア性積層体(C)を温度20℃の冷水に1秒間浸漬し、取り出したものをガスバリア性積層体試料として酸素透過度を測定し、その測定値に基づいてガスバリア性積層体(C)の耐水性を評価した。得られた酸素透過度の測定値が $50\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 未満の場合をa、 $50\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以上の場合をbとした。

[0181] 耐水性が良好であれば、冷水への浸漬前後で酸素透過度は変化しないが、耐水性が不良であれば冷水への浸漬後に酸素透過度が大きく増加する。

[0182] [表2]

表 2

	ガスバリア 積層体(C)	ガスバリア性積層体(C)の構成		ガスバリア積層体(C) の性状		
		構成	コーティング 液(A)	酸素透過度 ^{*2}		耐水性
				冷水に 浸漬前	冷水に 浸漬後	
実施例 8	C-1	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-1	20	20	a
実施例 9	C-2	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-2	20	20	a
実施例 10	C-3	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /カリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-3	20	20	a
実施例 11	C-4	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /ナトリウム-カルシウム部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-4	20	20	a
実施例 12	C-5	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-5	20	20	a
実施例 13	C-6	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-6	20	20	a
実施例 14	C-7	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-7	20	20	a
比較例 3	C-8	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-8	25	25	a
比較例 4	C-9	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) /ナトリウム部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)	A-9	25	1800	b

^{*2}:測定条件 30°C、相対湿度 0%、単位 [cm³(STP)/m²・day・MPa]

[0183] <ガスバリア性積層体(D)>

(i) ガスバリア性積層体(D)の作成

実施例 15

[0184] 実施例8で得られた、ガスバリア性積層体C-1 (PET (12 μ m) / アンカーコート層 (0.1 μ m) / 亜鉛部分中和ポリアクリル酸層 (0.3 μ m)) の亜鉛部分中和ポリアクリル酸層面に、酸化亜鉛微粒子トルエン分散液 ((住友大阪セメント株式会社製、酸化亜鉛分散塗料ZR133、多価金属化合物および添加剤の含有量: 33重量%、粒子径: 0.01~0.03 μ m) コーティング液(B)) を、メイヤーバーで塗工し、温度90℃で30秒間乾燥して、厚みが0.5 μ mの酸化亜鉛微粒子含有層(多価金属化合物を含有する層(b))を得た。

[0185] 以上のようにして、PET (12 μ m) / アンカーコート層 (0.1 μ m) / 亜鉛部分中和ポリアクリル酸層 (0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層 (0.5 μ m) のガスバリア性積層体(D): D-1を得た。

実施例 16

[0186] 実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、実施例9で得られたガスバリア性積層体C-2を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D): D-2を得た。

実施例 17

[0187] 実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、実施例10で得られたガスバリア性積層体C-3を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D): D-3を得た。

実施例 18

[0188] 実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、実施例11で得られたガスバリア性積層体C-4を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D): D-4を得た。

実施例 19

[0189] 実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、実施例12で得られたガス

バリア性積層体C-5を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D):D-5を得た。

実施例 20

[0190] 実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、実施例13で得られたガスバリア性積層体C-6を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D):D-6を得た。

実施例 21

[0191] 実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、実施例14で得られたガスバリア性積層体C-7を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D):D-7を得た。

[0192] [比較例5]

実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、比較例3で得られたガスバリア性積層体C-8を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D):D-8を得た。

[0193] [比較例6]

実施例8で得られたガスバリア性積層体C-1に代えて、比較例4で得られたガスバリア性積層体C-9を用いた以外は実施例15と同様にしてガスバリア性積層体(D):D-9を得た。

[0194] (ii) ガスバリア性積層体(D)の評価

ガスバリア性積層体(D)の評価として、冷水に浸漬後の外観、冷水に浸漬前後の酸素透過度、耐水性、調湿処理後の酸素透過度を表3に示す。

[0195] なお、ガスバリア性積層体(D)の評価は以下のように行った。

[0196] (1):酸素透過度測定、耐水性の評価

酸素透過度試験器を用いて、30℃両側相対湿度0%の条件で、作成したガスバリア性積層体(D)の酸素透過度を測定した。

[0197] 得られたガスバリア性積層体(D)を温度20℃の冷水に3分間浸漬し、取り出したものを目視により観察し、透明な場合を良好、白く不透明な場合を白化とした。ガスバリア層に耐水性が無い場合には白化し、耐水性がある場合には透明性が保たれる。ま

たガスバリア性積層体の酸素透過度を測定し、その測定値に基づいてガスバリア性積層体(D)の耐水性を評価した。得られた酸素透過度の測定値が $50\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 未満の場合をa、 $50\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以上の場合をbとした。

[0198] 耐水性が良好であれば、冷水への浸漬前後で酸素透過度は変化しないが、耐水性が不良であれば冷水への浸漬後に酸素透過度が大きく増加する。

また、ガスバリア性積層体(D)を温度 30°C 、相対湿度80%条件下で24時間、調湿処理を行ったものをガスバリア性積層体試料として、 30°C 、両側相対湿度80%の条件で酸素透過度を測定した。

[0199] [表3]

表 3

ガスバリア性積層体(D)の性状				ガスバリア性積層体(D)の構成				ガスバリア性積層体(D)の性状			
ガスバリア性積層体(D)	構成	ガスバリア性積層体(C)	冷水に浸漬後の外観	酸素透過度*3		耐水性	酸素透過度*4 調湿 処理後				
				冷水に浸漬前	冷水に浸漬後						
実施例 15	D-1	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
実施例 16	D-2	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
実施例 17	D-3	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /カリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
実施例 18	D-4	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /ナトリウム-カルシウム部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
実施例 19	D-5	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
実施例 20	D-6	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
実施例 21	D-7	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	20	20	a	1				
比較例 5	D-8	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	良好	25	25	a	3				
比較例 6	D-9	PET(12μm)/アンカーコート層(0.1μm) /ナトリウム部分中和ポリアクリル酸層(0.3μm) /酸化亜鉛微粒子含有層(0.5μm)	白化	25	600	b	3				

*3: 測定条件: 30°C、相対湿度 0%、単位 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$]*4: 測定条件: 30°C、相対湿度 80%、単位 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$]

[0200] <プラスチックフィルムが積層されているガスバリア性積層体(D)>

(i) プラスチックフィルムが積層されているガスバリア性積層体(D)の作成

実施例 22

[0201] ウレタン系ドライミネート用接着剤(大日本インキ化学株式会社製ドライミネート、アンカーコート兼用接着剤:ディックドライTM LX-747)10gにイソシアネート系ドライミネート用硬化剤((大日本インキ化学株式会社製ドライミネート、アンカーコート兼用硬化剤:TM KX-75)1.5g、酢酸エチル(和光純薬製試薬)185gを添加して、30分間攪拌を行い、ドライミネート用接着剤溶液を調製した。

[0202] 実施例15で得られた、ガスバリア性積層体D-1(PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m)/亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)/酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m))の酸化亜鉛微粒子含有層面に、上記ドライミネート用接着剤溶液をメイヤーバーで塗工した後に、厚さが60 μ mのポリプロピレンフィルム(以下、「CPP」とも示す。)(東レフィルム加工株式会社製未延伸ポリプロピレンフィルム:ZK93FM)をラミネートした。

[0203] 以上のようにして、PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m)/亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m)/酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/接着剤(2 μ m)/CPP(60 μ m)のCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-1(CPP積層)を得た。

実施例 23

[0204] 実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、実施例16で得られたガスバリア性積層体D-2を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-2(CPP積層)を得た。

実施例 24

[0205] 実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、実施例17で得られたガスバリア性積層体D-3を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-3(CPP積層)を得た。

実施例 25

[0206] 実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、実施例18で得られたガスバリア性積層体D-4を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されてい

るガスバリア性積層体(D):D-4(CPP積層)を得た。

実施例 26

- [0207] 実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、実施例19で得られたガスバリア性積層体D-5を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-5(CPP積層)を得た。

実施例 27

- [0208] 実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、実施例20で得られたガスバリア性積層体D-6を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-6(CPP積層)を得た。

実施例 28

- [0209] 実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、実施例21で得られたガスバリア性積層体D-7を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-7(CPP積層)を得た。

- [0210] [比較例7]

実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、比較例5で得られたガスバリア性積層体D-8を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-8(CPP積層)を得た。

- [0211] [比較例8]

実施例15で得られたガスバリア性積層体D-1に代えて、比較例6で得られたガスバリア性積層体D-9を用いた以外は実施例22と同様にしてCPPが積層されているガスバリア性積層体(D):D-9(CPP積層)を得た。

- [0212] (ii)プラスチックフィルムが積層されているガスバリア性積層体(D)の評価

プラスチックフィルムが積層されているガスバリア性積層体(D)の評価として、90℃熱水中に1時間浸漬した後の酸素透過度を表4に示す。

- [0213] なお、プラスチックフィルムが積層されているガスバリア性積層体(D)の評価は、以下のように行った。

- [0214] (1):酸素透過度測定

CPPが積層されているガスバリア性積層体(D)を90℃の水中で1時間浸漬し、取り

出したものをガスバリア性積層体試料として、酸素透過度試験器を用いて、30℃、両側相対湿度80%の条件で酸素透過度を測定した。

[0215] [表4]

表 4

	プラスチックフィルムが積層されている ガスバリア性積層体(D)の構成		プラスチックフィルムが積層されている ガスバリア性積層体(D)の性状
	構成	ガスバリア性 積層体(D)	
実施例 22	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / 亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-1	1
実施例 23	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-2	1
実施例 24	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / カリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-3	1
実施例 25	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / ナトリウム-カルシウム部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-4	1
実施例 26	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-5	1
実施例 27	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-6	1
実施例 28	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / ナトリウム-亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-7	1
比較例 7	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / 亜鉛部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-8	3
比較例 8	PET(12 μ m)/アンカーコート層(0.1 μ m) / ナトリウム部分中和ポリアクリル酸層(0.3 μ m) / 酸化亜鉛微粒子含有層(0.5 μ m)/ 接着剤(2 μ m)/ CPP(60 μ m)	D-9	5

*5:測定条件:30°C、相対湿度 80%、単位 [cm³(STP)/m²・day・MPa]

請求の範囲

- [1] 水と有機溶媒との混合溶媒中に、溶解された多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体と、多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体の分散粒子とを含有し、
該多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体100重量%あたり、5～80重量%が分散粒子として存在することを特徴とするコーティング液(A)。
- [2] 前記分散粒子の平均粒子径が500～4000nmであることを特徴とする請求項1に記載のコーティング液(A)。
- [3] ポリプロピレン樹脂(ポリプロピレンホモポリマー無延伸フィルム 融点158～162℃、密度0.88～0.92g/cm³)に対する $\theta/2$ 法で測定した接触角が70°以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のコーティング液(A)。
- [4] 前記多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と、該ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.05～0.30化学当量の多価金属化合物とを反応してなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のコーティング液(A)。
- [5] 前記多価金属部分中和ポリカルボン酸系重合体が、ポリカルボン酸系重合体と、該ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.01～0.35化学当量のアルカリ金属化合物と、前記ポリカルボン酸系重合体中のカルボキシル基に対して0.05～0.75化学当量の多価金属化合物とを反応してなる(ただし、アルカリ金属化合物と多価金属化合物との合計が1.00化学当量を超えない)ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のコーティング液(A)。
- [6] 前記ポリカルボン酸系重合体が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、およびイタコン酸の中から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体からなる(共)重合体、または該(共)重合体の混合物であることを特徴とする請求項4または5に記載のコーティング液(A)。
- [7] 前記多価金属化合物が、カルシウム化合物または亜鉛化合物であることを特徴とする請求項4に記載のコーティング液(A)。
- [8] 前記アルカリ金属化合物が、カリウム化合物またはナトリウム化合物であり、前記多価金属化合物が、カルシウム化合物または亜鉛化合物であることを特徴とする請求

項5に記載のコーティング液(A)。

- [9] 前記有機溶媒が炭素数1～5の低級アルコールおよび炭素数3～5の低級ケトンからなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒であり、
前記混合溶媒中に、水が20～95重量%の量で存在し、該有機溶媒が80～5重量%の量で存在する(ただし、水と有機溶媒との合計を100重量%とする)ことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のコーティング液(A)。
- [10] 支持体の少なくとも片面に、請求項1～9のいずれかに記載のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)を有することを特徴とするガスバリア性積層体。
- [11] 支持体の少なくとも片面に、請求項1～9のいずれかに記載のコーティング液(A)から形成されるガスバリア層(a)と、多価金属化合物を含有する層(b)とが、互いに接触した積層単位を有することを特徴とするガスバリア性積層体。
- [12] 前記多価金属化合物を含有する層(b)が多価金属化合物を含有するコーティング液(B)から形成されることを特徴とする請求項11に記載のガスバリア性積層体。
- [13] 請求項10～12のいずれかに記載のガスバリア性積層体が、フィルム、シート、ボトル、カップおよびトレイからなる群から選択されるいずれかの形態にあることを特徴とするガスバリア性成形体。
- [14] 支持体の少なくとも片面に、請求項1～9のいずれかに記載のコーティング液(A)を塗工した後に乾燥させて、ガスバリア層(a)を形成することを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法。
- [15] 支持体の少なくとも片面に、請求項1～9のいずれかに記載のコーティング液(A)を塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)を形成し、次いで多価金属化合物を含有するコーティング液(B)をガスバリア層(a)に塗工した後に乾燥させてガスバリア層(a)上に多価金属化合物を含有する層(b)を形成することを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D135/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D133/02(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)

C09D135/00, B32B27/30, C08J7/04, C09D5/02, C09D133/02

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y	WO 2006/057177 A1 (Kureha Corp.), 01 June, 2006 (01.06.06), Claims; Par. Nos. [0028] to [0029], [0033], [0036] to [0038], [0081] (Family: none)	1-15
Y	JP 2006-225551 A (Unitika Ltd.), 31 August, 2006 (31.08.06), Claims; Par. Nos. [0027] to [0028], [0036] (Family: none)	1-15

☒ 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
21 November, 2007 (21.11.07)

Date of mailing of the international search report
04 December, 2007 (04.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069022

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 2003/091317 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims; page 17, line 15 to page 18, line 6; page 18, line 19 to page 19, line 23; page 27, line 16 to page 29, line 3; page 34, lines 6 to 20 & AU 2003235098 A1 & KR 2004104614 A & US 2005/0131162 A1 & EP 1561774 A1 & CN 1646609 A & JP 2003-587870 A	1-15
A	WO 2004/108815 A2 (Solvay), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; page 22, lines 1 to 7; page 22, lines 23 to 31 & US 2004/0031672 A1 & CN 1475840 A & JP 2007-501894 A	1-15
A	JP 2002-338821 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0041], [0049] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D135/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D133/02(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 (I P C))

Int.Cl. C09D135/00, B32B27/30, C08J7/04, C09D5/02, C09D133/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
Y	WO 2 0 0 6 / 0 5 7 1 7 7 A 1 (株式会社クレハ) 2 0 0 6 . 0 6 . 0 1 , 特許請求の範囲, [0 0 2 8] ~ [0 0 2 9] , [0 0 3 3] , [0 0 3 6] ~ [0 0 3 8] , [0 0 8 1] (ファミリーなし)	1-15
Y	J P 2 0 0 6 - 2 2 5 5 5 1 A (ユニチカ株式会社) 2 0 0 6 . 0 8 . 3 1 , 特許請求の範囲, 【 0 0 2 7 】 ~ 【 0 0 2 8 】 , 【 0 0 3 6 】 (ファミリーなし)	1-15

☒ 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

2 1 . 1 1 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

天野 宏樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 2 7 2

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2 0 0 3 / 0 9 1 3 1 7 A 1 (呉羽化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 1 1 . 0 6 , 特許請求の範囲, 第 1 7 頁 1 5 行 ~ 第 1 8 頁 6 行, 第 1 8 頁 1 9 行 ~ 第 1 9 頁 2 3 行, 第 2 7 頁 1 6 行 ~ 第 2 9 頁 3 行, 第 3 4 頁 6 ~ 2 0 行 & AU 2 0 0 3 2 3 5 0 9 8 A 1 & KR 2 0 0 4 1 0 4 6 1 4 A & US 2 0 0 5 / 0 1 3 1 1 6 2 A 1 & EP 1 5 6 1 7 7 4 A 1 & CN 1 6 4 6 6 0 9 A & J P 2 0 0 3 - 5 8 7 8 7 0 A	1-15
A	WO 2 0 0 4 / 1 0 8 8 1 5 A 2 (ソルヴェイ) 2 0 0 4 . 1 2 . 1 6 , 特許請求の範囲, 第 2 2 頁 1 ~ 7 行, 第 2 2 頁 2 3 ~ 3 1 行 & US 2 0 0 4 / 0 0 3 1 6 7 2 A 1 & CN 1 4 7 5 8 4 0 A & J P 2 0 0 7 - 5 0 1 8 9 4 A	1-15
A	J P 2 0 0 2 - 3 3 8 8 2 1 A (三井化学株式会社) 2 0 0 2 . 1 1 . 2 7 , 特許請求の範囲, 【 0 0 4 1 】 , 【 0 0 4 9 】 (ファミリーなし)	1-15