

(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
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104041 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 167/02 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 175/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085341
- (22) 国際出願日: 2015年12月17日(17.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中嶋 道也 (NAKASHIMA Michiya); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 武田 博之 (TAKEDA Hiroyuki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 林 正憲 (HAYASHI Masanori); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 甲斐 英知 (KAI Hidetomo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 久保田 和臣 (KUBOTA Kazuomi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 秋葉 久美子 (AKIBA Kumiko); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATING MATERIAL FOR PROTECTING VAPOR-DEPOSITION-COATED SURFACE, AND GAS-BARRIER FILM

(54) 発明の名称: 蒸着面保護用コーティング材、及びガスバリア性フィルム

(57) Abstract: The present invention provides a coating material with which various kinds of vapor-deposition-coated films are easily overcoated because the coating material is of the organic solvent type (nonaqueous type) and which can greatly improve the gas-barrier function of the vapor-deposition-coated films. Furthermore, the present invention addresses the problem of providing: a gas-barrier film obtained by applying the coating material to a vapor-deposition-coated surface; and a packaging material comprising the film. This problem is solved with a coating material for protecting the vapor-deposition-coated surface of a vapor-deposition-coated film, the coating material comprising a polyester obtained by condensation-polymerizing a polyhydric alcohol ingredient with a polycarboxylic acid ingredient that comprises at least one of ortho-orientation aromatic dicarboxylic acids and anhydrides thereof.

(57) 要約: 本発明では、有機溶媒系 (非水系) のため各種蒸着フィルムへのオーバーコートが容易で、且つ蒸着フィルムのガスバリア機能を大幅に向上させることができるコーティング材を提供することにある。加えて、該コーティング材を蒸着面に塗布したガスバリア性フィルム、および該フィルムからなる包装材を提供することを課題とする。本課題は、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含む多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルを含有する、蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材により解決される。



WO 2017/104041 A1

明 細 書

発明の名称：

蒸着面保護用コーティング材、及びガスバリア性フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、蒸着面保護用コーティング材、及びそれを用いたガスバリア性フィルムに関する。

背景技術

[0002] 食品や飲料等の包装材料は、内容物の保護のため水蒸気、酸素バリア等のガスバリア性が求められることが多い。包装材料にガスバリアを付与する方法はガスバリアコーティングを延伸フィルムに施す方法や、ガスバリア性の樹脂を共押し出しにより多層フィルム中の層に設けるなどの方法が広く用いられているが、中でもフィルムへの蒸着法は、ガスの種類によらずに容易にバリア機能を付与できる優れた方法である。

[0003] 蒸着を行うフィルムとしては延伸フィルムと、未延伸フィルムとがあり、特にアルミニウム等の金属蒸着フィルムでは、これら両種類の基材がよく使用されている。しかし、蒸着層の厚みは一般に10～50nmと薄いため、ピンホールが生じやすく、ガスバリア機能が安定しないことがある。特に、基材フィルムが未延伸フィルムの場合では延伸フィルムに比べて、フィルムが伸びやすいこと、および基材フィルム自体のガスバリア性が乏しい事により特にガスバリアが不安定である。そのため、安定したガスバリア性を必要とする包装には、未延伸フィルムに蒸着したフィルムは使用しにくい。一方、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層をガスバリア層として設けた透明蒸着フィルムは蒸着層が金属に比べて脆いため、未延伸フィルムでは殆ど量産化されていない。そのため、寸法安定性が高い延伸フィルムへの蒸着が主体であるが、依然としてクラック、ピンホールによりバリア性能がばらつく問題点がある。

[0004] 以上のガスバリアが不安定な問題の解決のため、蒸着層をオーバーコート層

により保護することが、特に透明蒸着では広く行われている。この理由は、透明蒸着は一般的に脆い金属酸化物層をフィルム上に設置するため、オーバーコート層がないとバリア性能が安定しないためである。透明蒸着へのオーバーコート技術は、例えば、特許文献1、特許文献2には無機酸化物層、いわゆる透明蒸着層上に、水溶性高分子並びに、(a) 1種以上の金属アルコキシド、(b) 1種以上の金属アルコキシドの加水分解物、または(c) 塩化錫の少なくとも1つ以上を含む水溶液、あるいは、水／アルコール混合溶液を主成分とするガスバリア被覆液を塗布してなるガスバリア被覆層を持つ透明ガスバリア積層体について記載されている。この技術で用いられるオーバーコート層は一般に水溶性高分子を用いているため塗工乾燥性がわるい上、反応制御が困難なゾルゲルプロセスを含むためオーバーコート液の反応管理、再利用が困難などの、オーバーコートプロセスが煩雑な問題がある。

[0005] 一方、アルミニウム等の金属蒸着層は、透明蒸着に較べて曲げへの追随性が良好である金属層であるため、透明蒸着に較べるとオーバーコート層が設置されているケースが少ない。しかし、金属蒸着層でもピンホール等が一定割合で存在しているためこれらを基点としてバリア性能が悪くなることがある。またこのような現象は特に耐熱性やフィルムの寸法安定性が劣るために生じるため、この解決のために特許文献3では、基材層が少なくとも2層からなり、ポリプロピレンからなる樹脂組成物Aと、ノルボルネンとエチレンの共重合体からなる環状ポリオレフィン系高分子とポリオレフィンの混合物である樹脂組成物Bとを積層した構成からなる該基材層の上に、アルミ蒸着層を設けた無延伸アルミ蒸着フィルムが例示されている。本方法は耐熱性、寸法安定性がポリプロピレン単独よりも高い、環状ポリオレフィン系高分子を含むフィルム基材上に蒸着することでバリア性等の安定性を付与している。しかし本方法は、基材フィルムとして2層構成のフィルムを用いる必要があるため、製法が煩雑で高コスト化する問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-101505号公報

特許文献2：特開2012-250470号公報

特許文献3：特開2011-224921号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 発明が解決しようとする課題は、有機溶媒系（非水系）のため各種蒸着フィルムへのオーバーコートが容易で、且つ蒸着フィルムのガスバリア機能を大幅に向上させることができるコーティング材を提供することにある。加えて、該コーティング材を蒸着面に塗布したガスバリア性フィルム、および該フィルムからなる包装材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含む多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルを含有する、蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材を見出すことにより前記課題を解決した。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、各種蒸着フィルムでの酸素バリア性及び水蒸気バリア性の向上能力に優れたバリア性フィルムを提供することが可能な、該バリア性フィルムが有する蒸着フィルムの蒸着面保護用非水系コーティング材を提供することができる。

[0010] また、本発明のコーティン材を蒸着面保護用に用いることにより、接着剤等により多層の積層体としなくても、優れたバリア特性を有することから、特に食品包装用として有用なバリア性フィルムを低コスト、且つ環境対応可能な形態で提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明では、蒸着面保護用コーティング材の成分として、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含む多価カルボン酸成分

と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルを含有する。

[0012] 即ち、本発明は以下の項目から構成される。

1. オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含む多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルを含有する、蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
2. ポリエステルにおいて、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の、多価カルボン酸全成分に対する含有率が70～100質量%である、1. に記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
3. オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物が、オルトフタル酸またはその無水物、ナフタレン2, 3-ジカルボン酸またはその無水物、ナフタレン1, 2-ジカルボン酸またはその無水物、アントラキノン2, 3-ジカルボン酸またはその無水物、2, 3-アントラセンジカルボン酸またはその無水物、及びアントラキノン2, 3-ジカルボン酸から成る群から選ばれる少なくとも1つの多価カルボン酸またはその無水物である1. 又は2. に記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
4. 多価アルコール成分が、3価アルコールと2価アルコールを含有するものであり、3価アルコールと2価アルコールのモル比率(%)が $3\text{価アルコール} / (2\text{価アルコール} + 3\text{価アルコール}) = 50 / 100 \sim 100 / 100$ である、1. ～3. の何れかに記載の蒸着面保護用コーティング材、
5. 前記多価アルコール成分が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1, 3-ビスヒドロキシエチルベンゼン、トリシクロデカンジメタノール、グリセロール、トリメチロールエタン、及びトリメチロールプロパンからなる群から選ばれる1. ～4. の何れかに記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
6. ポリエステルのガラス転移点が15℃以上である、1. ～5. の何れかに記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
7. 前記ポリエステルとポリイソシアネート化合物との反応物を含有する、

1. ～ 6. の何れかに記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
8. 前記ポリイソシアネート化合物が、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのヌレート体、トルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、及びトルエンジイソシアネートのヌレート体から選ばれる、7. に記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材、
9. 1. ～ 8. の何れかに記載の蒸着面保護用コーティング材を蒸着フィルムの蒸着面側にコーティングした、ガスバリア性フィルム、
10. 蒸着フィルムがアルミニウム蒸着フィルムである、9. に記載のガスバリア性フィルム、
11. 蒸着フィルムが透明蒸着フィルムである、9. に記載のガスバリア性フィルム、
12. 蒸着フィルムが未延伸フィルムである、9. に記載のガスバリア性フィルム、
13. 9. ～ 12. の何れかに記載のガスバリア性フィルムを用いた包装材料、
14. 11. に記載のバリア性フィルムを用いたレトルト用包装材料。

[0013] [ポリエステル]

本発明でコーティング材として用いるポリエステルは、多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合することにより製造される。ポリエステルの分子量としては、コーティング材として十分な膜の靱性や塗工適性、溶媒溶解性が付与できるのであれば特に制限はないが数平均分子量で1000～50000、さらに好ましくは、1500～30000である。ポリエステル末端の官能基としても特に制限はなく、アルコール末端でも、カルボン酸末端でも、これらの両方を持っても良い。但し、イソシアネート系硬化剤を併用する場合には、アルコール末端が主体であるポリエステルポリオールとする必要がある。

[0014] [ポリエステルのガラス転移温度 (T_g)]

本発明で用いるポリエステルの T_g は 15°C 以上である必要がある。これ以上温度が低いと、樹脂がコーティング操作後に粘着性を持ち、ブロッキングを生じやすくなり、コーティング後の巻き取り操作がしにくくなるためである。 T_g が 15°C 以下になるとブロッキング防止材の添加によっても巻き芯付近の圧力が高い状況下でもブロッキング防止対応が困難になるためである。 T_g のより好ましい温度は 18°C 以上、さらに好ましくは 25°C 以上である。

[0015] 本発明で用いるポリエステルは、多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分とを重縮合して用いる。

[多価カルボン酸成分]

本発明の多価カルボン酸成分は、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含むことに特徴を有する。

カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、オルトフタル酸又はその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸又はその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸又はその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸又はその無水物、及び2,3-アントラセンカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していてもよい。該置換基としては、クロロ基、ブロモ基、メチル基、エチル基、 i -プロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、 N -エチルカルバモイル基、フェニル基又はナフチル基等が挙げられる。また、これらのポリカルボン酸全成分に対する使用率が70~100質量%であるポリエステルポリオールであると、バリア性の向上効果が高い上に、コーティング材として必須の溶媒溶解性に優れることから特に好ましい。

[0016] 本発明では発明の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハ

ク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、不飽和結合含有多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等を、脂環族多価カルボン酸としては1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェン酸及びその無水物、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物或いはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の多塩基酸を単独で或いは二種以上の混合物で使用する事ができる。中でも、有機溶剤溶解性とガスバリア性の観点からコハク酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタル酸、ジフェン酸が好ましい。

[0017] [多価アルコール成分]

本発明で用いる多価アルコール成分はガスバリア補填の性能を示すポリエステルを合成することができれば特に限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、及び1, 3-ビスヒドロキシエチルベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む多価アルコール成分を含有することが好ましい。中でも、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、及び1, 3-ビスヒドロキシエチルベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む2価アルコールである多価アルコール成分、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコールである多価アルコール成分を含有することが好ましい。

[0018] また、本発明においてはポリエステルポリオール（A）が、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物と、多価アルコールとの反応物であって、多価アルコールが含有する3価アルコールと2価アルコールのモル比率（%）が3価アルコール／（2価アルコール+3価アルコール）＝50／100～100／100であることが好ましい。

3価アルコールのモル比率は、前記比率より少ないと、酸素バリア性、もしくは、水蒸気バリア性が不充分であったり、耐ブロッキング性が乏しくなって好ましくない。

前記多価アルコールは特に制限なく使用が可能であるが、2価アルコールとしては、酸素原子間の炭素原子数が少ないほど、分子鎖が過剰に柔軟にならずに、酸素透過しにくいと推定されることから、エチレングリコールを主成分として使用することが特に好ましく、3価アルコールとしては、2価アルコールと同様の理由により、酸素原子間の炭素原子数が少ない、グリセロールやトリメチロールエタンを好ましく用いることができる。

[0019] 本発明では前述の多価アルコール成分を用いることが好ましいが、このほか、本発明の効果を損なわない範囲において、他の多価アルコール成分を共重合させてもよい。具体的には、ジオールとしては1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールが、三価以上のアルコールとしては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等があげられる。特に、三価のアルコールの内、グリセロール及び、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートを併用したポリエステルは、分岐構造に由来して架橋密度も適度に高いことにより有機溶媒溶解性が良好な上、バリア機能も優れており、特に好ましく用いられる。

[0020] 本発明のポリエステルを得る反応に用いられる触媒としては、モノブチル酸化錫、ジブチル酸化錫等錫系触媒、テトライソプロピルーチタネート、テトラブチルーチタネート等のチタン系触媒、テトラブチルジルコネート等のジルコニア系触媒等の酸触媒が挙げられる。エステル反応に対する活性が高い、テトライソプロピルーチタネート、テトラブチルーチタネート等の上記チタン系触媒と上記ジルコニア触媒を組み合わせる用いることが好ましい。前記触媒量は、使用する反応原料全質量に対して1～1000ppm用いられ、より好ましくは10～100ppmである。1ppmを下回ると触媒としての効果が得られにくく、1000ppmを上回るとイソシアネート硬化剤を用いる場合にウレタン化反応を阻害する問題が生じる場合がある。

[0021] [コーティング材としてポリエステルのみを用いた場合の特徴]

本発明では、コーティング材にポリエステル単独を用いてもよいし、ポリエステルと反応する硬化剤を添加しても良い。ポリエステル単独をコーティング材として用いた場合は、利点として単純なオーバーコートワニスとして例えば、塗工液の増粘の恐れがなく塗工製造の管理が容易、コーティング液を希釈再利用可能であり、加えて硬化工程（いわゆるエージング工程）が不要である点が例示できる。このとき、使用するポリエステルの末端は、ポリオールでもポリカルボン酸でも、この両者の混合物であっても問題なく用いることができる。その一方で、コーティング層の樹脂が直鎖であるため耐熱性や、耐摩耗性が十分ではない場合や、ボイルやレトルト包装に使用しにくい問題が生じる場合がある。

[0022] [コーティング材として硬化剤を併用した場合の特徴]

一方、コーティング層に硬化剤を用いる場合にはフィルムへのコーティングであるためフィルムの耐熱性の観点からイソシアネート硬化系が好ましく、この場合にはコーティング材の樹脂成分がポリエステルポリオールである必要がある。一方、エポキシ系化合物を硬化剤として用いる場合にはポリエステルポリカルボン酸である必要がある。これらの場合ではコーティング層

が架橋系になるため耐熱性や、耐摩耗性、剛性が向上する利点がある。従って、ボイルやレトルト包装にも使用しやすい。その一方で硬化剤を混合した後では液を再利用できない、塗工後に硬化（エージング）工程が必須になる問題点もある。

[0023] 従って、本発明のコーティング剤の使用の際の硬化剤の有無は、これらの利点、欠点を踏まえた上で適宜決定すると良い。

[0024] [ポリイソシアネート化合物]

本発明のコーティング材は、前述の通りポリイソシアネート化合物を含有してもよい。本発明で用いられるポリイソシアネート化合物は、ポリエステルが水酸基を有する場合、少なくとも一部が反応し、ウレタン構造を作ることによって樹脂成分として高極性化し、ポリマー鎖間を凝集させることでガスバリア機能を更に強化できる。また、コーティング材の樹脂が直鎖型の樹脂である場合に、3価以上のポリイソシアネートで架橋することで、耐熱性や、耐摩耗性を付与することができる。本発明で用いられるポリイソシアネート化合物としてはジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネート、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよいが、骨格の一部に芳香族環、または脂肪族環を含有するとガスバリア向上機能の観点から好ましい。たとえば、芳香族環を持つイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、脂肪族環を持つイソシアネートとしては、水素化キシリレンジイソシアネート、水素化トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルンジイソシアネート、あるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などと反応させて得られる末端イソシアネート

基含有化合物が挙げられる。

[0025] [ポリイソシアネート化合物の3官能化部分の構造]

ラミネート用接着剤の主成分である直鎖型のポリオールの硬化剤としては3官能のポリイソシアネートが広く用いられている。これらの3官能化のための分岐構造を付与する骨格としては、アロファネート、ヌレート、ビュレット、アダクト体が挙げられる。本発明ではいずれの3官能化部分の構造をもつポリイソシアネートを用いてもよいが、中でもヌレート骨格はコーティング塗膜に乾燥後の粘着性がでにくくコーティング材に適しているため特に好ましく用いられる。

[0026] (ブロックイソシアネート)

また、芳香族環、脂肪族環を含有しているポリイソシアネート化合物であれば、ブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えば芳香族を含有しているものであれば、フェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

[0027] [ポリエステルポリウレタン型コーティング材]

本発明のコーティング材では、ポリエステルとポリイソシアネート化合物とは、ガスバリアコーティング材料としての諸特性を満たせば、2液混合型として使用してもよいし、予めポリエステルとポリイソシアネート化合物とを反応させた、ポリエステルポリウレタンを予め合成した上で使用してもよい。

[0028] (コーティングに用いる溶媒)

本発明で用いるコーティング材は、速乾燥性や水蒸気バリア機能も補填する観点から非水系であり、有機溶媒を主成分とする必要がある。また、主成分であるポリエステルを溶解させる必要がある。加えて、残留溶媒や即乾燥性の観点から沸点が100℃以下である方が好ましい。好ましく用いられる溶媒としては、エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ケトン系溶媒としては、アセトン、4-ブタノン、エーテル系としてはテトラヒドロフラン、脂肪族系溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、芳香族系溶媒としてはトルエン等を例示することができる。アルコール系溶媒や水を混合しても差し支えないが、イソシアネート化合物を硬化剤として併用する場合はこれらを含むことに注意を要する。

[0029] [コーティング材への添加材]

(板状無機化合物)

本発明のコーティング剤用樹脂組成物では、板状無機化合物を含有させてもよい。

本発明に板状無機化合物が用いられる場合には、粘着性の低減によるコーティング後の巻き取り適性の向上とガスバリア性を向上させる効果を有する。

[0030] 板状無機化合物を併用した場合には形状が板状であることによりバリア性が向上する特徴がある。板状無機化合物の層間の電荷はバリア性に直接大きく影響しないが、樹脂組成物に対する分散性が、イオン性無機化合物、或いは水に対して膨潤性無機化合物では大幅に劣り、添加量を増加させると樹脂組成物の増粘やチキソ性となることより塗工適性が課題となる。これに対して、無電荷(非イオン性)、或いは水に対して非膨潤性の場合は、添加量を増加させても、増粘やチキソ性となり難く塗工適性が確保できる。本発明で 사용되는板状無機化合物としては、例えば、板状無機化合物としては、例えば、含水ケイ酸塩(フィロケイ酸塩鉱物等)、カオリナイト-蛇紋族粘土鉱物(ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト等、アンチゴライト、クリソタイル等)、パイロフィライト-タルク族(パイロフィライト、タルク、ケロライ等)、スメクタイト族粘土鉱物(モン

モリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト等)、バーミキュライト族粘土鉱物(バーミキュライト等)、雲母又はマイカ族粘土鉱物(白雲母、金雲母等の雲母、マーガライト、テトラシリリックマイカ、テニオライト等)、緑泥石族(クッケアイト、スドーアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト等)、ハイドロタルサイト、板状硫酸バリウム、ベーマイト、ポリリン酸アルミニウム等が挙げられる。これらの鉱物は天然粘土鉱物であっても合成粘土鉱物であってもよい。板状無機化合物は単独又は二種以上組み合わせて使用される。これら板状無機化合物のアスペクト比、コーティング材内での含有率、粒子径、粒径分布としては、バリア向上機能や、耐ブロッキング適性が付与できていれば特に制限はない。

[0031] 本発明で使用する板状無機化合物を、ポリエステルを主成分とするコーティング材に分散させる方法としては公知の分散方法が利用できる。例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントコンディショナー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマット、ナノミル、SCミル、ナノマイザー等を挙げることができ、更により好ましくは、高い剪断力を発生させることのできる機器として、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー、二本ロール、三本ロール等が上げられる。これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせて用いてもよい。

[0032] (酸無水物)

本発明では、コーティング材層の耐酸性を向上させる方法として公知の酸無水物を添加剤として併用することもできる。酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、コハク酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドラフタル酸無水物、テトラプロムフタル酸無水物、テトラクロルフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノテトラカルボン酸無水物、2, 3, 6, 7-ナフタリンテトラカルボン酸2無水物、5-(2,

5-オキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、スチレン無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。これらの酸無水物の原料として非石油由来成分が含有されていると、非石油由来成分比率を高くできることから好ましい。こうした化合物の例としてコハク酸無水物が挙げられる。

[0033] (ガス捕捉成分)

また、必要に応じて、更にガス捕捉機能を有する材料を添加してもよい。酸素捕捉機能を有する材料としては、例えば、ヒンダードフェノール類、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙げられる。水蒸気補足機能を有する材料としては、シリカゲル、ゼオライト、活性炭、炭酸カルシウム等の材料を挙げることができる。これら以外にも遮断したい対象ガスの捕捉成分を添加することができる。

[0034] (その他の成分)

本発明のコーティング材は、ガスバリア補助機能を損なわない範囲で、各種の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機充填剤、無機材料を用いる場合には分散剤、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等）、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、レベリング剤、スリップ向上剤等が例示できる。

[0035] [蒸着フィルム]

本発明のコーティング材は、蒸着フィルムが持つガスバリア性を大幅に向上させるために使用する。そのためコーティング材を塗布する対象としては各種蒸着フィルムを用いる。本材料をコーティングしたフィルムは、通常の蒸着フィルムよりも更にガスバリア性に優れるため、ハイガスバリアフィルムとして使用できる。

[0036] (蒸着層の種類)

本発明で用いるコーティング材が塗布される蒸着フィルムの蒸着層の種類としては、ガスバリア性を付与できるものであれば特に限定されない。現在包装用に広く用いられている金属蒸着、または金属酸化物蒸着が好適に例示される。

[0037] 金属蒸着としては各種金属が例示できるが、特に安価で広く用いられているアルミニウムが好ましい。また、金属酸化物としては、酸化アルミニウム (AlO_x)、酸化ケイ素 (SiO_x) が、汎用性が高い材料として好ましく例示される。これ以外にも各種有機化合物、無機化合物を蒸着したフィルムや、複数種の材料を蒸着したものを用いても良い。蒸着方法としては特に制限はなく物理的蒸着法である真空蒸着法や、化学的蒸着法であるCVD法が例示できる。蒸着層の厚みは蒸着層単独でも一定のガスバリア機能が発現できこれにコーティング層が設置されることでさらに高バリアフィルムとできれば特に制限はない。しかし、あまりに蒸着層が薄いとガスバリアに対する蒸着層の寄与が少なくなり本発明のコーティングを用いても十分なガスバリア機能が発現できなくなり、厚すぎても一定厚み以上ではバリア向上機能が少ないため、好ましくは3～70nmさらに好ましくは5～60nmである。また、これら蒸着フィルムには蒸着の保護として、オーバーコートやアンダーコートが予め施されていても、施されていなくても用いることができる。しかし特に、コーティング層が無い蒸着フィルムでは、本発明のコーティングのバリア向上機能を十分に発揮することができるため好ましく用いられる。

また、本発明のコーティング材を塗布した透明蒸着フィルムは、レトルト用包装材料として、好適に用いることができる。

[0038] (フィルムの種類)

本発明でのコーティング材を使用するフィルムは、特に限定はなく、所望の用途に応じた熱可塑性樹脂フィルムを適宜選択することができる。例えば食品包装用としては、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム

、ポリエチレンフィルム（LLDPE：リニア低密度ポリエチレンフィルム、HDPE：高密度ポリエチレンフィルム）やポリプロピレンフィルム（CPP：未延伸ポリプロピレンフィルム、OPP：二軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム、シクロオレフィンコポリマフィルム等が挙げられる。これらのフィルムには延伸処理があっても、無くても好ましく用いることができる。延伸処理をほどこしているフィルム類は寸法安定性、剛性よりコーティング操作が容易で使いやすい利点がある。また、未延伸フィルムでは逆に基材の寸法安定性、剛性、耐熱性が劣るため蒸着層が欠陥を多く持ちガスバリアが安定しないことが多いので、本発明のコーティング材を用いることで、バリア機能の強化に大きな効果をだせる利点がある。

[0039] [コーティングを行う部分]

本発明では、コーティングを蒸着面側に施す必要がある。これは、本発明のコーティング材が蒸着のピンホールやクラック等の欠陥部分を効率よく穴埋めすることにより、極めて優れたバリア向上機能を付与するためである。コーティング材が蒸着面の逆側のフィルム面に設置された場合はこのような補強効果を付与することはできずバリアの向上効果が限定的となる。

[0040] 本発明では、さらに高いバリア機能を付与するためにポリビニルアルコールや、エチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等のガスバリア層を含有するバリア性フィルムを併用して、より高いバリア機能を付与しても良い。

[0041] [コーティング方法]

本発明のコーティング材のコーティング方法としては、蒸着フィルムの蒸着面にコーティングができるのであれば特に制限はない。具体的な方法としては、コールコート、グラビアコート等の各種コーティング方法を例示することができる。また、コーティングに用いる装置についても特に限定はない。

[0042] [コーティング膜厚]

本発明のコーティング材を塗布する膜厚は特に制限はない。しかし、本発明のコーティング材は蒸着欠陥をふさぐことでガスバリアの補強効果を高める。そのため、コーティング膜厚は蒸着欠陥さえ塞ぐことができれば厚い必要がなく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上あればバリア向上効果を出すことができる。好ましい厚み範囲としては、コーティング欠陥が生じにくいことと、乾燥性とのバランスより好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $0.3\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

[0043] [コーティングが使用される層構成]

本発明のコーティングが用いられる層構成としては、以下の構成が想定される。いずれも、蒸着層直上にコーティングされることにより良好なバリア機能を付与することができる。使用方法は単層でも、ラミネート等の多層化をおこなっても良い。

1) アルミ等の金属蒸着延伸フィルムを用いた構成としては、

- ・ コーティング/インキ/蒸着延伸フィルム/ラミネート接着剤/シーラントフィルム

2) 酸化アルミニウム等の透明蒸着延伸フィルムを用いた場合、

- ・ 透明蒸着延伸フィルム/コーティング/インキ/ラミネート接着剤/シーラントフィルム

3) アルミ等の金属蒸着未延伸フィルムを用いた構成としては

- ・ 延伸フィルム/インキ/ラミネート接着剤/コーティング/金属蒸着未延伸フィルム

コーティング/インキ/金属蒸着未延伸フィルム

4) 酸化アルミニウム等の透明蒸着未延伸フィルムを用いた場合

- ・ 延伸フィルム/インキ/ラミネート接着剤/コーティング/透明蒸着未延伸フィルム

コーティング/インキ/透明蒸着未延伸フィルム

いずれの層構成も、フィルム層が2層以下で、インキ層の印刷を施した高ガ

スバリアのフィルムを提供することができる。特に金属または透明蒸着未延伸フィルムを用いた場合には、単層の高バリアフィルムを提供することができる。

[0044] (透過を遮断できるガス成分種類)

本発明の蒸着面保護用コーティング材を利用したガスバリア用フィルムが遮断できるガスとしては、酸素、水蒸気その他、二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガス、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール成分、フェノール、クレゾール等のフェノール類その他、低分子化合物からなる香気成分類、例えば、醤油、ソース、味噌、レモネン、メントール、サリチル酸メチル、コーヒー、ココアシャンプー、リンス、等の香り成分を例示することができる。

実施例

[0045] 次に、本発明を、実施例及び比較例により具体的に説明をする。例中断りのない限り、「部」「%」は質量基準である。

[0046] (製造例1) 無水フタル酸とエチレングリコールとからなるポリエステルポリオールEGOPA1800の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸148.1部、エチレングリコール75.1部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が2mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量1800のポリエステルポリオールを得た。

[0047] (製造例2) 無水フタル酸とエチレングリコールとからなるポリエステルポリオールEGOPA3000の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸148.1部、エチレングリコール72.1部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価

が10mg KOH/g以下になったところで減圧下100torrにて加熱を継続し、酸価が3mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量3000のポリエステルポリオールを得た。

[0048] (製造例3) 無水フタル酸とエチレングリコールとからなるポリエステルポリカルボン酸のEGOPA3000Aの製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸157.8部、エチレングリコール67.7部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が35～40の範囲となったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量3000のポリエステルポリカルボン酸を得た。

[0049] (製造例4) 無水フタル酸と1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼンとからなるポリエステルポリオール1,3-BHEBOPA1500の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸148.1部、1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼン270部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.04部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が2mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量1500のポリエステルポリオールを得た。

[0050] (製造例5) 無水フタル酸とネオペンチルグリコールとエチレングリコールとからなるポリエステルポリオール NPGOPA2000の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸148.1部、ネオペンチルグリコール105部、エチレングリコール7.2部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が2mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量2000のポリエステルポリオールを得た。

[0051] (製造例6) 無水フタル酸、コハク酸、とエチレングリコールとからなるポリエステルポリオール EGOPASuA1800の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸103部、コハク酸 30部、エチレングリコール75.3部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.02部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が2mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量1800のポリエステルポリオールを得た。

[0052] (製造例7) ナフタレン2,3-ジカルボン酸無水物とエチレングリコールとからなるポリエステルポリオール EGON A2000の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、ナフタレン2,3-ジカルボン酸無水物198.2部、エチレングリコール76.1部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が2mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量2000のポリエステルポリオールを得た。

[0053] (製造例8) 無水フタル酸と1,4-シクロヘキサジメタノールとからなるポリエステルポリオール CHDMOPA2000の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸148.1部、1,4-シクロヘキサジメタノール172.3部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が2mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量2000のポリエステルポリオールを得た。

[0054] (製造例9) トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと、エチレングリコールと無水フタル酸からなるポリエステルポリオール THEI2EG4OPA5-1400の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸841部、エチレングリコール270部、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート522.5部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.21部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が10mg KOH/g以下になったところで減圧下100 torrにて加熱を継続し、酸価が1mg KOH/g以下でエステル化反応を終了し、数平均分子量1400のポリエステルポリオールを得た。

[0055]（製造例10）グリセロールと、エチレングリコールと無水フタル酸からなるポリエステルポリオールGly 7EG5 oPA 11-2400の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸1850部、エチレングリコール352.4部、グリセロール731.9部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.34部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が10mg KOH/g以下になったところで減圧下100 torrにて加熱を継続し、酸価が2mg KOH/g以下でエステル化反応を終了し、数平均分子量2300のポリエステルポリオールを得た。

[0056]（製造例11）テレフタル酸とエチレングリコールとからなるポリエステルポリオールEG tPA 1500の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、テレフタル酸166.12部、エチレングリコール77.4部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を260℃に保持した。260度で1時間保持した後、250度まで温度を下げて加熱を継続する。酸価が10mg KOH/g以下になったところで減圧下100 torrにて加熱を継続し、酸価が2mg KOH/gでエステル化反応を終了し数平均分子量1500のポリエステルポリオールを得た。

[0057] (製造例 1 2)

コハク酸とエチレングリコールとからなるポリエステルポリオール E G S u A 1 8 0 0 の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水コハク酸 1 0 0 . 7 部、エチレングリコール 7 3 . 9 部及びチタニウムテトライソプロポキシド 0 . 0 0 7 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 °C を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 °C に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量 1 8 0 0 のポリエステルポリオールを得た。

[0058] (製造例 1 3) イソフタル酸、セバシン酸とエチレングリコール、ネオペンチルグリコールとからなるポリエステルポリオール E G n P G i P A S b A 1 5 0 0 の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、エチレングリコール 1 6 . 3 部、ネオペンチルグリコール 2 7 . 3 部、イソフタル酸 5 0 . 5 部、セバシン酸 2 0 . 5 部、及びチタニウムテトライソプロポキシド 0 . 0 3 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 °C を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 °C に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量 1 5 0 0 のポリエステルポリオールを得た。

[0059] 製造例 1 ~ 1 0 で得られた実施例用のポリエステルの原料モノマー組成、樹脂の数平均分子量、原料モノマー中のオルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の多価カルボン酸全成分に対する含有率（オルト配向芳香環含有率（質量％）と称する）と、後述の方法（評価方法（４））で測定したガラス転移点（°C）を表 1 に示す。

[0060] 製造例 1 1 ~ 1 3 で得られた比較例用のポリエステルの原料モノマー組成、樹脂の数平均分子量、原料モノマー中のオルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の多価カルボン酸全成分に対する含有率（オルト配向芳香環含有率（質量％）と称する）と、後述の方法（評価方法（４））で測定したガ

ラス転移点（℃）を表2に示す。

[0061] [表1]

組成(部)		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
数平均分子量		1800	3000	1800	1500	2000	1800	2000	2000	1400	2300
酸成分	無水フタル酸	148.1	148.1	157.8	148.1	148.1	103		148.1	841	1850
	コハク酸						30				
	ナフタレン2, 3-ジカルボン酸無水物							198.2			
	エチレングリコール	75.1	72.1	67.7		7.2	75.3	76.1		270	352.4
アルコール成分	1, 3-ビスヒドロキシベンゼン				270						
	ネオペンチルグリコール					105					
	1, 4-シクロヘキサジメタノール								172.3		
	トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアレート									522.5	
	グリセロール										731.9
ガラス転移温度（℃）		16	23	25	30	32	29	35	40	32	29
オルト配向芳香環含有率（質量%）		100	100	100	100	100	77	100	100	100	100

[0062] [表2]

組成(部)		製造例11	製造例12	製造例13
数平均分子量		1500	1800	1500
酸成分	無水フタル酸			
	イソフタル酸			50.5
	テレフタル酸	166.12		
	コハク酸		100.7	
	セバシン酸			20.5
アルコール成分	エチレングリコール	77.4	73.9	16.3
	ネオペンチルグリコール			27.3
ガラス転移温度（℃）		65	70	-20
オルト配向芳香環含有率（質量%）		0	0	0

[0063] （実施例1～7：ポリエステル単独のコーティング液の調整）

実施例1～7では、製造例1～7で合成したポリエステルを酢酸エチルまたは2-ブタノンに表3の配合で添加し、常温でスターラーで攪拌した。いずれのポリエステル共溶媒に完全に溶解したコーティング液を調整することができた。

得られたコーティング材を、表3のフィルム欄に記した蒸着フィルムの蒸着面側にバーコーター#6番で塗工し、ドライヤで80℃の熱風により溶媒を揮発させた後、100℃設定の乾燥機中に30秒間設置した。いずれの実施

例でも均一なコーティング塗膜が得られた。こうして得られた、オーバーコートが施された蒸着フィルムを後述の各種評価（酸素透過率測定、水蒸気透過率測定、塗膜乾燥特性）に供した。ここで得られたフィルムではコーティング面の塗膜乾燥性が良好でタック感（粘着性）は見られず、ロールでの取り扱いが容易と想定された。

[0064]（実施例 8～10：ポリエステルにイソシアネート系硬化剤を併用したコーティング液の調整）

実施例 8～10 では、製造例 8～10 で合成したポリエステルを酢酸エチルまたは 2-ブタノンに表 3 の硬化剤を除いた配合で添加し、常温でスターラーで攪拌した。いずれのポリエステル共溶媒に完全に溶解した溶液を調整することができた。得られた溶液に引き続き表 3 の配合で硬化剤を添加し、常温でスターラーで攪拌し均一のコーティング液を調整した。

得られたコーティング材を、表 3 フィルム欄に記した蒸着フィルムの蒸着面側にバーコーター # 6 番で塗工し、ドライヤで 80℃の熱風により溶媒を揮発させた後、100℃設定の乾燥機中に 30 秒間設置した。いずれの実施例でも均一なコーティング塗膜が得られた。この時点で後述の塗膜乾燥性を評価したところ、各フィルムとも実施例 1～7 同様にコーティング面の塗膜乾燥性が良好でタック感（粘着性）は見られなかった。従ってこの状態でロールでの巻き取りを行っても問題がないと想定された。これを、さらに 40℃で 3 日間エージングすることで、硬化剤の反応を促進させたオーバーコートが施された蒸着フィルムを得た。これらを後述の各種評価（酸素透過率測定、水蒸気透過率測定）に供した。

[0065]（比較例 1，2：ポリエステル単独のコーティング液の調整）

比較例 1，2 では製造例 11，12 で合成したポリエステルを 2-ブタノンに表 3 の配合で添加し、常温でスターラーで攪拌した。いずれのポリエステル共溶媒に溶解せず、コーティングに好適に用いられる 2-ブタノンではコーティング液を調整することができなかった。また、別途酢酸エチルへの溶解も試みたが溶解せずコーティング液を調整することができなかった。従っ

て蒸着フィルムへのコーティング操作はできなかった。

[0066] (比較例3：ポリエステルにイソシアネート系硬化剤を併用したコーティング液の調整)

比較例3では製造例13で合成したポリエステルを酢酸エチルに表4の硬化剤を除いた配合で添加し、常温でスターラーで攪拌した。ここで使用したポリエステルは溶媒に完全に溶解した溶液を調整できた。得られた溶液に引き続き表3の配合で硬化剤を添加し、常温でスターラーで攪拌し均一のコーティング液を調整した。

得られたコーティング材を、表4に記した蒸着フィルムの蒸着面側にバーコーター#6番で塗工し、ドライヤーで80℃の熱風により溶媒を揮発させた後、100℃設定の乾燥機中に30秒間設置した。ここでは均一なコーティング塗膜が得られた。ここで得られたフィルムでは実施例とは異なりコーティング面の塗膜乾燥性が不良でタック感(粘着性)が残存し、ロールで巻き取った場合には裏移りが懸念された。これを、さらに40℃で3日間加熱することで、硬化剤の反応を促進させることで、オーバーコートが施された蒸着フィルムを得た。これを後述の各種評価(酸素透過率測定、水蒸気透過率測定)に供した。

[0067] (参考例1～4)

本発明のオーバーコートのガスバリアへの効果を明確化するため、参考例として各実施例、比較例に使用した蒸着フィルムの未処状態(即ち本発明のコーティング前)の酸素透過率、水蒸気透過率を測定して記した。

[0068] (使用フィルム)

以上の実施例、比較例、参考例で使用したフィルムは以下の通りである。
いずれの蒸着フィルムともオーバーコートは施されていない。

延伸蒸着フィルム

・透明蒸着PET：バリアロックS1011HG(東レフィルム加工(株)製)

・アルミ蒸着PET：1510(東レフィルム加工(株)製)

未延伸蒸着フィルム

- ・アルミ蒸着CPP：2203#25（東レフィルム加工（株）製）
- ・アルミ蒸着LLDPE：TUX-F#30（三井化学東セロ（株）製）

[0069]（使用硬化剤）

以上の実施例8～10、比較例3のいずれかで用いた硬化剤は以下の通りである。

- ・D-110N：三井化学（株）製「タケネートD-110N」（メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、不揮発成分75.0%、NCO%11.5%、溶媒酢酸エチル）
- ・D-262T：三井化学（株）製「タケネートD-262T」（トルレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、不揮発成分50.0%、NCO%7.5%、溶媒酢酸エチル）
- ・MR-400：日本ポリウレタン（株）製、「ミリオネートMR-400」ポリメリック4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、不揮発成分100%、NCO%30%）

[0070]（評価方法）

（1）酸素透過率

各種実施例、比較例で得られたフィルム及び、参考例として未処理の蒸着フィルムを、モコン社製酸素透過率測定装置OX-TRAN2/21MHを用いてJIS-K7126（等圧法）に準じ、23℃90%RHの雰囲気下で測定した。なお、RHは湿度を示す。

[0071]（2）水蒸気透過率

各種実施例、比較例で得られたフィルム及び、参考例として未処理の蒸着フィルムを、Illinois社製水蒸気透過率測定装置7002を用いて、伝導度法「ISO-15106-3」に準じ、40℃90%RHの雰囲気下で測定した。

[0072]（3）塗膜乾燥特性

各種実施例、比較例で得られたフィルムを70℃設定のドライヤで乾燥さ

せ、100℃設定の乾燥機に30秒間さらに乾燥させた直後の状態を指で触ることによる官能試験で比較した。粘着性が残存しない場合は○、粘着性が残存した場合は×とした。この時点で粘着性が残存した場合には乾燥後にロールに巻いた状態で取り扱えない懸念があることを示す。

[0073] (4) ガラス転移温度 (T_g)

各種製造例で得られたポリエステルを示差走査熱量測定装置 (DSC-60A) により-50℃~100℃の温度範囲で熱流量を検出することでガラス転移温度 (T_g) の測定を行った。

[0074] 各実施例での結果を表3に、各比較例での結果を表4に示した。表では使用したポリエステル、溶媒、硬化剤の種類及び量を記した。これらに加えて、ガラス転移温度以外の各種評価結果を記した。また、表5に参考例として各種蒸着フィルム単独 (オーバーコート無し) での酸素透過率、水蒸気透過率の結果を示した。

[0075] [表3]

		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	実施例8	実施例9	実施例10
ポリエステル	EGoPA1800	50									
	EGoPA3000		50								
	EGoPA3000A			50							
	1,3-BHEBoPA1500				50						
	NPGoPA2000					50					
	EGoPASuA1800						50				
	EGoNA2000							50			
	CHDMoPA2000								45		
	THEI2EG4oPA5-1400									45	
硬化剤	Gly7EG5oPA11-2300										45
	D-110N								6.7		
	D-262I									6.7	
溶媒	MR-400										5
	酢酸エチル	50	50		50	50	50	50	48.3		
フィルム	2-ブタノン			50						48.3	50
	透明蒸着PET	○				○					
	アルミ蒸着PET		○				○				
	アルミ蒸着CPP			○				○		○	
	アルミ蒸着LLDPE				○				○		○
酸素透過率 (cc/m ² ·day·atm@90%RH)		1.1	0.5	2.1	4.1	0.9	0.3	1.2	0.9	0.5	0.8
水蒸気透過率 (g/m ² ·day)		1.3	1.1	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	0.8	0.9	0.7
筆膜乾燥特性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0076]

[表4]

		比較例1	比較例2	比較例3
ポリエステル	EGtPA1500	50		
	EGSuA1500		50	
	EGoPA600			
	EGnPGiPASbA1500			45
硬化剤	D-110N			6.7
溶媒	酢酸エチル			48.3
	2-ブタノン	50	50	
フィルム	アルミ蒸着CPP			○
酸素透過率	(cc/m ² ・day・atm@90%RH)	評価不可	評価不可	42
水蒸気透過率	(g/m ² ・day)	評価不可	評価不可	1.6
塗膜乾燥特性		評価不可	評価不可	×

[0077] [表5]

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
フィルム	透明蒸着PET	○			
	アルミ蒸着PET		○		
	アルミ蒸着CPP			○	
	アルミ蒸着LLDPE				○
酸素透過率	(cc/m ² ・day・atm@90%RH)	16	2.5	70	280
水蒸気透過率	(g/m ² ・day)	4.6	2.5	2.1	1.9

[0078] 以上、表3の実施例1～7に示されたオルト配向芳香環を含有するポリエステルを含有するコーティング材は、表5のコーティングを施されていない蒸着フィルムと比べ、酸素、水蒸気とも低い透過率を示しバリア機能を向上させるコーティング材として優れた特性を示した。また、実施例8～10に示した、同ポリエステルポリオールと各種ポリイソシアネートと混合後、エージングにより反応させた2液硬化型のコーティング材料でも、実施例1～7と同様に優れたバリア機能の向上特性を示した。また、これらいずれのコーティング材とも溶媒系コーティング材特有の優れた乾燥性を示した。

[0079] その一方、表4の比較例1～2で示された本発明での必須構造とは異なるポリエステルポリオールを用いたポリエステルでは汎用溶媒に対する溶解性に乏しく、コーティング材として取り扱うことができなかった。また、同じく本発明の必須構造を持たない比較例3ではガスバリアの向上は乏しかった上、乾燥後に粘着性が残存し、ブロッキング等の問題がでる可能性が強く示唆された。

[0080] さらに、多価アルコール含まれる、2価或いは3価アルコールの比率を検討した結果を以下に示す。

(製造例14)

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸1364部、エチレングリコール332.6部、グリセロール462.6部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.22部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持した。酸価が20mgKOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量2020のポリエステルポリオールを得た。

その他、製造例15～18は、以下の表6の組成に従って製造例14と同様にして行った。

[0081] [表6]

			製造例 14	製造例 15	製造例 16	製造例 17	製造例 18
組 成 (部)	酸	無水フタル酸	1364	1214	592.5	682.2	962.8
	アルコール	エチレングリコール	332.6	205.5		136.4	62
		ネオペンチルグリコール					208.2
		グリセロール	462.6	580.6	368.4		
		トリメチロールエタン				352.1	601
	触媒	Ti(O-iPr) ₄	0.22	0.20		0.12	0.17
		ラウリン酸ジブチルスズ			0.29		
酸価 (mgKOH/g)			16	15	47	11	19
水酸基価 (mgKOH/g)			206	223	269	188	272
ガラス転位温度 (℃)			28	30	27	27	40
数平均分子量			2020	3020	2140	2540	2310
全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%			50.0%	75.5%	100.0%	60.9%	66.7%

[0082] (実施例11)

製造例14で合成したポリエステルを2-ブタノンに表6の硬化剤を除いた配合で添加し、常温にてスターラーで攪拌し溶媒に溶解した溶液を調製した。得られた溶液に引き続き表6の配合で硬化剤を添加し、常温にてスターラー

で攪拌し均一のコーティング液を調製した。

得られたコーティング液を、透明蒸着PETフィルム（バリアロックス1011HG、東レフィルム加工株式会社製）の蒸着面側にバーコーター#2番で塗工し、120℃設定の乾燥機中に30秒間設置し、得られた塗膜のブロッキング試験を行った。

また、乾燥機から取り出したコーティング塗膜を、さらに40℃で3日間エージングすることで、硬化剤の反応を促進させたオーバーコートが施された蒸着フィルムを得た。これを各種評価（酸素透過率測定、水蒸気透過率測定）に供した。

[0083] （ドライラミネートおよびレトルト試験方法）

次に、上記オーバーコートが施されたエージング後のフィルムと未延伸PPフィルム（ZK-93KM、東レフィルム加工株式会社製）を接着剤（ディックドライLX703/KR90、DIC株式会社製）を使用してドライラミネートし、40℃で3日間エージングすることで、透明蒸着PETフィルム／オーバーコート層／接着剤層／未延伸PPフィルムの構成を有する積層体を得た。この積層体の酸素透過率を測定した。

[0084] 更に、上記積層体を150mm×200mmの大きさのパウチに製袋し、内容物として蒸留水250gを充填密封した。作製したパウチを121℃、30分間の蒸気レトルト殺菌処理をした後、酸素透過率を測定した。

[0085] （実施例12～実施例17）

表6で示す配合を用いた以外は、実施例11と同様にしてコーティング液を調製し、透明蒸着PETフィルムに塗工した。実施例11と同様の乾燥およびエージングを行い、得られたフィルムをブロッキング試験、各種評価（酸素透過率測定、水蒸気透過率測定）に供した。

[0086] 次に、実施例11と同様の方法で、オーバーコートが施されたエージング後のフィルムと未延伸PPフィルムを接着剤を使用してドライラミネートし、透明蒸着PETフィルム／オーバーコート層／接着剤層／未延伸PPフィルムの構成を有する積層体を得た。この積層体の酸素透過率を測定した。

更に、実施例 1 1 同様、上記積層体を 1 5 0 m m × 2 0 0 m m の大きさのパウチに製袋し、内容物として蒸留水 2 5 0 g を充填密封した。作製したパウチを 1 2 1 °C、3 0 分間の蒸気レトルト殺菌処理をした後、酸素透過率を測定した

[0087] (実施例 1 8)

製造例 1 4 で合成したポリエステルを 2-ブタノンに表 8 の硬化剤を除いた配合で添加し、常温にてスターラーで攪拌し溶媒に完全に溶解した溶液を調製することができた。得られた溶液に引き続き表 8 の配合で硬化剤を添加し、常温にてスターラーで攪拌し均一のコーティング液を調製した。

得られたコーティング液を、アルミ蒸着 C P P フィルム (V M - C P P 2 2 0 3、東レフィルム加工株式会社製) の蒸着面側にバーコーター # 4 番で塗工し、ドライヤーで 8 0 °C の熱風により溶媒を揮発させ、得られた塗膜のブロッキング試験を行った。また、溶媒揮発後の塗膜を、さらに 4 0 °C で 3 日間エージングすることで、硬化剤の反応を促進させたオーバーコートが施された蒸着フィルムを得た。このフィルムの酸素透過率を測定した。

[0088] (実施例 1 9 ~ 実施例 2 4)

表 8 で示す配合を用いた以外は、実施例 1 8 と同様にしてコーティング液を調製し、アルミ蒸着 C P P フィルムに塗工した。実施例 1 8 と同様の乾燥およびエージングを行い、得られたフィルムのブロッキング試験、酸素透過率測定を行った。

以上の結果を表 7 及び 8 に示す。

[0089]

[表7]

			全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
配合	ポリエステル	製造例1	50.0%	15.5	12.5					
		製造例2	75.5%			12.7				10.7
		製造例3	100.0%				10.7			
		製造例4	60.9%					10.7		
		製造例5	66.7%						10.7	
	硬化剤	D-110N		9.5	12.5		14.8		14.3	12.8
		T-1890								1.5
		KW75				12.3				
		D204EA						14.3		
	NCO/OH %			60	100	100	100	100	100	100
	溶剤	2-ブタノン		75	75	75	75	75	75	75
フィルム物性	フィルム	透明蒸着PET		○	○	○	○	○	○	○
		アルミ蒸着CPP		-	-	-	-	-	-	-
	酸素透過率 (cc/m ² ・day・atm@0%RH)			0.6	0.6	0.7	0.7	1.3	0.8	0.9
	酸素透過率 (cc/m ² ・day・atm@90%RH)			0.4	0.3	0.5	0.3	0.9	0.4	0.3
	水蒸気透過率 (g/m ² ・day)			0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
	耐ブロッキング性			○	○	○	◎	◎	○	◎
	酸素透過率 (cc/m ² ・day・atm@90%RH)	レトルト試験前		0.4	0.3	0.5	0.3	0.9	0.4	0.3
		レトルト試験後		0.6	0.5	0.7	0.5	1.2	0.4	0.4

[0090] [表8]

			全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
配合	ポリエステル	製造例1	50.0%	15.5	12.5					
		製造例2	75.5%			12.7				10.7
		製造例3	100.0%				10.7			
		製造例4	60.9%					10.7		
		製造例5	66.7%						10.7	
	硬化剤	D-110N		9.5	12.5		14.8		14.3	12.8
		T-1890								1.5
		KW75				12.3				
		D204EA						14.3		
	NCO/OH %			60	100	100	100	100	100	100
	溶剤	2-ブタノン		75	75	75	75	75	75	75
フィルム物性	フィルム	透明蒸着PET		-	-	-	-	-	-	-
		アルミ蒸着CPP		○	○	○	○	○	○	○
	酸素透過率 (cc/m ² ・day・atm@0%RH)			1.3	1.4	1.7	1.7	1.6	1.0	0.7
	酸素透過率 (cc/m ² ・day・atm@90%RH)			1.0	1.0	1.4	1.3	1.3	0.8	0.5
	耐ブロッキング性			○	○	○	◎	◎	○	◎

[0091] <硬化剤>

・ D-110N : 三井化学 (株) 製「タケネートD-110N (NB)」 (メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、不揮発成分 : 75%、NCO% : 11.5%、溶媒 : 酢酸エチル)

・ T-1890 : EVONIC 社製「VESTANATT-1890/100」(イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、不揮発成分 : 100% を酢酸エチルで希釈し、不揮発成分 : 70%、NCO% : 12.1% に調製したもの)

・ D204EA : 三井化学 (株) 製「タケネート D204EA-1」(トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、不揮発成分 : 50%、NCO% : 、溶剤 : 酢酸エチル)

・ KW-75 : DIC 株式会社製「ディックドライ KW75」(トルレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、不揮発成分 75%、NCO% : 11.5%、溶媒酢酸エチル)

上記の酸素透過率、水蒸気透過率、及びガラス転移温度 (T_g) は前記と同様の方法で評価した。

[0092] (5) ブロッキング試験

ポリエステル樹脂が塗工されたガスバリア性フィルムを 6 cm × 18 cm の大きさに切出し、塗工面を内側にして三つ折りした後、40℃ 雰囲気下荷重 2 kg / cm² をかけ、24 時間後に剥がす操作を行い、コート面とフィルム裏面が剥離するか否かで評価した。

◎ : 剥離音の発生、剥離帯電、フィルムの汚れいずれもなし

○ : 剥離音の発生がなく、剥離帯電がややあり、フィルムの汚れなし

× : 剥離音の発生、剥離帯電、フィルムの汚れのいずれか一つ以上が激しくあり

[0093] 実施例 11 ~ 24 により、本発明のコーティング材において、多価アルコール成分が、3 価アルコールと 2 価アルコールを含有するものであり、3 価アルコールと 2 価アルコールのモル比率 (%) が 3 価アルコール / (2 価アルコール + 3 価アルコール) = 50 / 100 ~ 100 / 100 の場合には、酸素バリア性及び水蒸気バリア性の向上能力に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れたバリア性フィルムを提供することができることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明のコーティング材は、蒸着フィルムに対する水蒸気、酸素のバリア性を有するので、各種包装材料に加えて、例えば太陽電池用保護フィルム用の接着剤や表示素子用水蒸気バリア性基板のコーティング剤等の電子材料用コーティング剤、建築材料用コーティング剤、工業材料用コーティング等、水蒸気、酸素のガスバリア性の強化を所望される用途であれば好適に使用できる。特に、未延伸蒸着フィルムでの酸素バリア向上効果が極めて高いため、未延伸蒸着フィルムに適応した場合には、蒸着面にインキを印刷した後に本発明のオーバーコートを施すことにより、延伸フィルムを用いない単層バリアフィルムとして極めて安価な高バリア性の包装とすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含む多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルを含有する、蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項2] ポリエステルにおいて、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の、多価カルボン酸全成分に対する含有率が70～100質量%である、請求項1に記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項3] オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物が、オルトフタル酸またはその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸またはその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、2,3-アントラセンジカルボン酸またはその無水物、及びアントラキノン2,3-ジカルボン酸から成る群から選ばれる少なくとも1つの多価カルボン酸またはその無水物である請求項1又は2に記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項4] 多価アルコール成分が、3価アルコールと2価アルコールを含有するものであり、3価アルコールと2価アルコールのモル比率(%)が $3\text{価アルコール} / (2\text{価アルコール} + 3\text{価アルコール}) = 50 / 100 \sim 100 / 100$ である、請求項1～3の何れかに記載の蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項5] 前記多価アルコール成分が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼン、トリシクロデカンジメタノール、グリセロール、トリメチロールエタン、及びトリメチロールプロパンからなる群から選ばれる請求項1～4の何れかに記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。

- [請求項6] ポリエステルのガラス転移点が15℃以上である、請求項1～5の何れかに記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項7] 前記ポリエステルとポリイソシアネート化合物との反応物を含有する、請求項1～6の何れかに記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項8] 前記ポリイソシアネート化合物が、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのヌレート体、トルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、及びトルエンジイソシアネートのヌレート体から選ばれる、請求項7に記載の蒸着フィルムの蒸着面保護用コーティング材。
- [請求項9] 請求項1～8の何れかに記載の蒸着面保護用コーティング材を蒸着フィルムの蒸着面側にコーティングした、ガスバリア性フィルム。
- [請求項10] 蒸着フィルムがアルミニウム蒸着フィルムである、請求項9に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項11] 蒸着フィルムが透明蒸着フィルムである、請求項9に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項12] 蒸着フィルムが未延伸フィルムである、請求項9に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項13] 請求項9～12の何れかに記載のガスバリア性フィルムを用いた包装材料。
- [請求項14] 請求項11に記載のバリア性フィルムを用いたレトルト用包装材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D167/02(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C09D175/06(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)

C09D1/00-C09D201/10, B05D1/00-B05D7/26, B32B1/00-B32B43/00, B65D1/00-B65D90/66

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-001636 A (Unitika Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; 0014, 0018, 0022, 0028, 0032, 0033, 0048, 0049 (Family: none)	1-3, 5-10, 13 1-14
Y	JP 2015-110755 A (DIC Corp.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims; 0027, 0028, 0031, 0067, 0068, 0076 (Family: none)	1-14
Y	JP 10-71663 A (Toyo Metallizing Co., Ltd.), 17 March 1998 (17.03.1998), claims; 0023, 0039 (Family: none)	1-14

☒ 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
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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/JP2015/085341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 48-55925 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 06 August 1973 (06.08.1973), claims; page 3, upper left to lower left; page 4, lower left; page 6, upper left; examples (Family: none)	1-14
Y	JP 2013-129735 A (DIC Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; examples (Family: none)	1-14
Y	JP 2014-133797 A (DIC Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2009-6508 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), (Family: none)	1-14
E,X	JP 2016-6140 A (DIC Corp.), 14 January 2016 (14.01.2016), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D167/02(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i,
B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C09D175/06(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. C09D1/00~C09D201/10, B05D1/00~B05D7/26, B32B1/00~B32B43/00, B65D1/00~B65D90/66

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 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

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	J P 2 0 1 2 - 0 0 1 6 3 6 A (ユニチカ株式会社)	1 ~ 3, 5 ~ 1 0, 1 3
Y	2 0 1 2 . 0 1 . 0 5, 特許請求の範囲, 0014, 0018, 0022, 0028, 0032, 0033, 0048, 0049, (ファミリーなし)	1 ~ 1 4

☑ 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

0 4 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 6

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)

安 藤 達 也

4 Z

9 2 8 5

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

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	J P 2015-110755 A (D I C株式会社) 2015. 06. 18, 特許請求の範囲, 0027, 0028, 0031, 0067, 0068, 0076, (ファミリーなし)	1 ~ 14
Y	J P 10-71663 A (東洋メタライジング株式会社) 1998. 03. 17, 特許請求の範囲, 0023, 0039, (ファミリーなし)	1 ~ 14
Y	J P 48-55925 A (三菱レイヨン株式会社) 1973. 08. 06, 特許請求の範囲, P. 3 左上~P. 3 左下, P. 4 左下, P. 6 左上, 実施例, (ファミリーなし)	1 ~ 14
Y	J P 2013-129735 A (D I C株式会社) 2013. 07. 04, 特許請求の範囲, 実施例, (ファミリーなし)	1 ~ 14
Y	J P 2014-133797 A (D I C株式会社) 2014. 07. 24, 特許請求の範囲, 実施例, (ファミリーなし)	1 ~ 14
A	J P 2009-6508 A (住友精化株式会社) 2009. 01. 15, (ファミリーなし)	1 ~ 14
E, X	J P 2016-6140 A (D I C株式会社) 2016. 01. 14, 全文, (ファミリーなし)	1 ~ 14