

(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  
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/103994 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 67/00 (2006.01) C09J 167/00 (2006.01)  
C08G 18/42 (2006.01) C09J 175/06 (2006.01)  
C08K 3/00 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)  
C09D 167/00 (2006.01) B32B 27/40 (2006.01)  
C09D 175/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084440
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 24 日(24.12.2013)
- (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 2012-282597 2012 年 12 月 26 日(26.12.2012) JP  
特願 2013-001048 2013 年 1 月 8 日(08.01.2013) JP
- (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 5  
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 武田 博之(TAKEDA Hiroyuki); 〒2858668  
千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社  
総合研究所内 Chiba (JP). 加賀谷 浩之(KAGAYA  
Hiroyuki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 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 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合  
研究所内 Chiba (JP). 中嶋 道也(NAKASHIMA  
Michiya); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地  
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 宮野  
英和(MIYANO Hidekazu); 〒2858668 千葉県佐倉市

坂戸 6 3 1 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); 〒1010063  
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地ワ  
テラストワー 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, 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, 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, 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: POLYESTER RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, AND FILM

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物、接着剤、及びフィルム

(57) Abstract: The present invention is a polyester resin composition containing a polyester polyol with a glycerol backbone, and a curing agent. The polyester resin composition is characterized by containing at least 5 mass% of the glycerol backbone of the polyester polyol. The resin composition enables an adhesive with excellent adhesive strength to be provided. The adhesive acts as a gas barrier and vapor barrier properties, and can therefore be used to provide a film with gas barrier and vapor barrier properties.

(57) 要約: 本発明では、グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール、及び硬化剤を含有してなるポリエステル樹脂組成物であって、ポリエステルポリオールのグリセロール残基を、ポリエステル樹脂組成物中に 5 質量%以上含有することに特徴を有する。当該樹脂組成物は、接着性に優れる接着剤を提供することができ、当該接着剤はガスバリア性又は水蒸気バリア性を有することから、これを用いてガスバリア性又は水蒸気バリア性フィルムを提供することができる。



WO 2014/103994 A1

## 明 細 書

### 発明の名称： ポリエステル樹脂組成物、接着剤、及びフィルム 技術分野

[0001] 本発明は、接着力、ガスバリア性又は水蒸気バリア性に優れるフィルムを提供することができる樹脂組成物、及び該樹脂組成物を硬化させてなるガスバリア性又は水蒸気バリア性フィルム、及び該樹脂組成物をフィルム上で硬化させてなるガスバリア性又は水蒸気バリア性フィルム積層体に関する。

### 背景技術

[0002] 食品や飲料等の包装に代表的に用いられる包装材料は、様々な流通、冷蔵等の保存や加熱殺菌などの処理等から内容物を保護するため、強度や割れにくさ、耐レトルト性、耐熱性といった機能ばかりでなく、内容物を確認できるよう透明性に優れるなど多岐に渡る機能が要求されている。その一方で、ヒートシールにより袋を密閉する場合には、熱加工性に優れる無延伸のポリオレフィン類フィルムが必須であるが、無延伸ポリオレフィンフィルムには包装材料として不足している機能も多い。特に内容物の品質保持及び内容量保持という目的から高いバリア性が特に要求されている。このようなバリア包装材料は、通常、異種のポリマー材料、無機材料を積層させた複合フレキシブルフィルムとして用いられている。

[0003] バリア機能を多層フィルムに付与する際、内層（シーラント側）に用いる無延伸ポリオレフィンフィルム類にコーティングや蒸着によりバリア機能を付与することが困難である。そのため、外層側に用いている各種フィルム（ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）等のポリエステル系樹脂や、ポリアミド樹脂、延伸ポリオレフィン樹脂）にバリア機能を付与することが多い。

[0004] これらの外層側フィルムにコーティングによりバリア機能を付与する場合、バリアコーティング材料としては、耐レトルト性及びガス又は水蒸気バリア性の高い塩化ビニリデンが多用されてきたが、廃棄の焼成時にダイオキシ

ンが発生する等の問題がある。また、ポリビニルアルコール樹脂やエチレン-ポリビニルアルコール共重合体をバリアコーティング材料として用いた場合酸素バリア性は高いが、水蒸気バリア性が著しく低下する問題があった。また、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層をガス又は水蒸気バリア層として設けたフィルムは高価な上、柔軟性に乏しくクラック、ピンホールによりガス・水蒸気バリア性能がばらつく問題点がある。

[0005] 水蒸気バリア性を有するシートとしては、例えば特許文献1には、環状オレフィンを樹脂組成に含む水蒸気バリア性、耐衝撃性、剛性及び耐熱性に優れたシート及びそのシートで形成された容器が記載されている。

[0006] また、特許文献2には、塩化ビニリデン系共重合体を含有するフィルム又はシートである材料が記載されている。

[0007] トリシクロデカン骨格を有する材料に関しては、例えば特許文献3には、縮合型脂環式構造を有するマレイミド化合物を使用した例があり、得られるシール剤に水蒸気バリア性を付与できることが記載されている。

[0008] また、特許文献4には、透明無機蒸着フィルム用接着剤、アンカーコート剤として、ポリウレタンを開発し、ポリウレタン原料としてポリエステルポリオールを使用しており、グリコール成分としてトリシクロデカンジメタノールを使用することが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2001-316558号広報  
特許文献2：特開2011-212983号広報  
特許文献3：特開2006-176576号広報  
特許文献4：特開2006-213860号広報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明が解決しようとする課題は、酢酸エチル、メチルエチルケトン等へ

の汎用溶剤への溶解性を有し、バリア性として水蒸気バリア性に優れるポリエステル樹脂を主体とする水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物、及び該樹脂組成物をフィルムに塗布した水蒸気バリア材用フィルム、

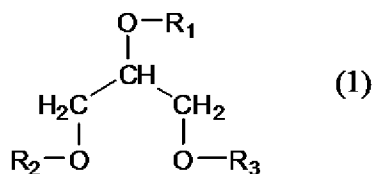
及び、酢酸エチル、メチルエチルケトン等への汎用溶剤への溶解性を有し、バリア性としてガスバリア性に優れるポリエステル樹脂を主体とするガスバリア材用ポリエステル樹脂組成物、及び該樹脂組成物をフィルムに塗布したガスバリアフィルムを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、グリセロールをポリエステル樹脂骨格の中心とし、且つその分岐鎖に特定の構造のポリエステル骨格を有するポリエステル樹脂と、これと反応しうる硬化剤とを含有するポリエステル樹脂組成物により、上記課題を解決した。

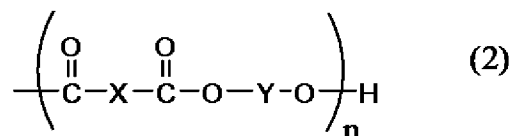
[0012] 即ち本発明は、一般式（１）で表されるグリセロール骨格を有するポリエステルポリオールと、これと反応しうる硬化剤とを含有するポリエステル樹脂組成物、及び層状無機化合物を含有するポリエステル樹脂組成物を提供する。

[0013] [化1]



[0014] （式（１）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、各々独立に、水素原子、又は一般式（２）

[0015] [化2]



[0016] （式（２）中、 $n$ は１～５の整数を表し、 $\text{X}$ は、置換基を有してもよい１，２－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，３－アントラキノンジイル基、及び２，３－アントラセンジイル基から成る群

から選ばれるアリーレン基、又は置換基を有してもよい 1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 3-アントラキノンジイル基、及び 2, 3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基の水素添加反応により得られる基を表し、Y は炭素原子数 2 ～ 6 のアルキレン基を表す) で表される基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$  のうち少なくとも一つは、一般式 (2) で表される基を表す。)

### 発明の効果

[0017] 本発明により酢酸エチル、メチルエチルケトン等への汎用溶剤への溶解性に優れ、且つガスバリア性又は水蒸気バリア性に優れるバリア材用ポリエステル樹脂組成物を提供できる。

[0018] また、本発明には前記水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物を硬化させてなる樹脂層で構成された水蒸気バリアフィルムも含まれる。このフィルムは、例えば、少なくとも前記水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物を硬化させてなる層と基材フィルム層とを有する水蒸気バリア複合フィルムであれば制限はない。

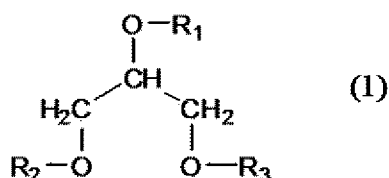
さらに、本発明には前記ガスバリア材用ポリエステル樹脂組成物を硬化させてなる樹脂層で構成されたガスバリアフィルムも含まれる。このフィルムは、例えば、少なくとも前記ガスバリア材用ポリエステル樹脂組成物を硬化させてなる層と基材フィルム層とを有するガスバリア複合フィルムであれば制限はない。

### 発明を実施するための形態

[0019] 即ち、本発明は、以下の各項目から構成される。

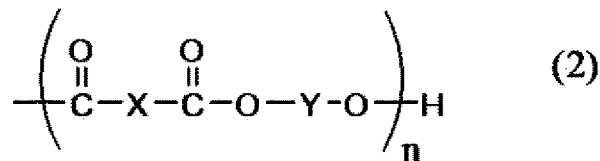
1. 一般式 (1) で表されるポリエステルポリオール、及び硬化剤を含有してなるポリエステル樹脂組成物、

[0020] [化3]



(式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、又は一般式(2)

[0021] [化4]



(式(2)中、 $n$ は1～5の整数を表し、 $X$ は、置換基を有してもよい1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 3-アントラキノンジイル基、及び2, 3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基、又は置換基を有してもよい1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 3-アントラキノンジイル基、及び2, 3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基の水素添加反応により得られる基を表し、 $Y$ は炭素原子数2～6のアルキレン基を表す)で表される基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも一つは、一般式(2)で表される基を表す。)

2. 前記一般式(1)で表されるポリエステルポリオールグリセロール残基を、ポリエステル樹脂組成物中に5質量%以上含有する1.に記載のポリエステル樹脂組成物、

3. 前記硬化剤がイソシアネート化合物である請求項1.又は2.に記載のポリエステル樹脂組成、

4. 前記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、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トルエンジイソシアネート若しくはキシレンジイソシアネートと分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコールとの反応生成物、又はトルエンジイソシアネート、キシ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、若しくはポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの水素添加反応により得られるイソシアネート化合物である3.に記載のポリエステル樹脂組成物、

5. 1.～4.の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を、バリア材用樹

脂組成物として用いるポリエステル樹脂組成物、

6. バリア材用樹脂組成物が、ガスバリア材用樹脂組成物である5. に記載のポリエステル樹脂組成物、

7. バリア材用樹脂組成物が、酸素バリア材用又は水蒸気バリア材用樹脂組成物である5. に記載のポリエステル樹脂組成物。

8. さらに層状無機化合物を含有する1. ～7. の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物、

9. 層状無機化合物が、層間が非イオン性であるか、或いは水に対して非膨潤性である8. に記載のポリエステル樹脂組成物、

10. 層状無機化合物が、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有するものである8. 又は9. に記載のポリエステル樹脂組成物、

11. ポリエステルポリオール、硬化剤、及び層状無機化合物の総質量を100質量部とした場合、層状無機化合物の含有量が5～50質量部である8. ～10. の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物、

12. 1. ～11. の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を硬化させるなるコーティング剤、

13. 1. ～11. の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を硬化させるなる接着剤、

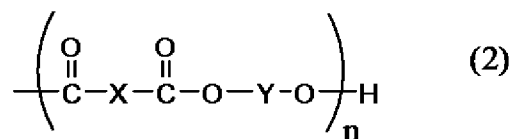
14. 1. ～11. の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を硬化させた樹脂層を有するフィルム。

なお、本発明において「バリア材」とはバリア性を有する材料であり、「ガスバリア材」とはガスに対するバリア性を有する材料を、「水蒸気バリア材」とは水蒸気に対するバリア性を有する材料をいう。ここで、水蒸気とは水の蒸気を指し、ガスは常温常圧で気体状物質を指し、ガスを例示すれば、酸素、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等を挙げることができる。また、ガスバリア材用樹脂組成物又は水蒸気バリア材用樹脂組成物は、ガスバリア材又は水蒸気バリア材に用いられる樹脂組成物をいう。

[0022] (グリセロール骨格を有するポリエステル樹脂組成物)

前記一般式（１）において、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子、又は一般式（２）

[0023] [化5]



[0024] （式（２）中、 $n$ は１～５の整数を表し、 $X$ は、置換基を有してもよい１，２－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，３－アントラキノンジイル基、及び２，３－アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基、又は置換基を有してもよい１，２－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，３－アントラキノンジイル基、及び２，３－アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基の水素添加反応により得られる基を表し、 $Y$ は炭素原子数２～６のアルキレン基を表す）で表される基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも一つは、一般式（２）で表される基を表す。）で表される基である。当該ポリエステルポリオールは、硬化剤を含有して、バリア材用ポリエステル樹脂組成物とすることができる。

また、前記式（２）中、 $n$ は１～５の整数を表し、 $X$ は、置換基を有してもよい１，２－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，３－アントラキノンジイル基、及び２，３－アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基の水素添加反応により得られる基を表し、 $Y$ は炭素原子数２～６のアルキレン基を表す。

[0025] 前記一般式（１）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の少なくとも１つは前記一般式（２）で表される基である必要がある。中でも、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ 全てが前記一般式（２）で表される基であることが好ましい。

[0026] また、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のいずれか１つが前記一般式（２）で表される基である化合物と、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のいずれか２つが前記一般式（２）で表される基である化合物と、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の全てが前記一般式（２）で表される基である化合物の、いずれか２つ以上の化合物が混合物となってもよい

。

[0027] Xは、1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 3-アントラキノンジイル基、及び2, 3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基、又は置換基を有していてもよい1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 3-アントラキノンジイル基、及び2, 3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基の水素添加反応により得られる基を表す。Xが置換基によって置換されている場合、1又は複数の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、X上の、遊離基とは異なる任意の炭素原子に結合している。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。

[0028] 前記一般式(2)において、Yは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、1, 5-ペンチレン基、3-メチル-1, 5-ペンチレン基、1, 6-ヘキシレン基、メチルペンチレン基、ジメチルブチレン基等の、炭素原子数2~6のアルキレン基を表す。Yは、中でも、プロピレン基、エチレン基が好ましくエチレン基が最も好ましい。

[0029] 前記一般式(1)で表されるグリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物は、グリセロールと、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、多価アルコール成分とを必須成分として反応させて得る。

[0030] 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、オルトフタル酸、ナフタレン2, 3-ジカ

ルボン酸、ナフタレン 1, 2-ジカルボン酸、アントラキノ 2, 3-ジカルボン酸、及び 2, 3-アントラセンカルボン酸の芳香環を水素添加したジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。これらの化合物は、芳香環又は芳香環を水素添加した脂環の任意の炭素原子に置換基を有していても良い。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。

[0031] また、多価アルコール成分としては炭素原子数 2～6 のアルキレンジオールが挙げられる。例えば、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、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等のジオールを例示することができる。

[0032] このような、前記一般式 (1) で表されるグリセロール (GLY) 骨格を有するポリエステル樹脂化合物としては、芳香族多価カルボン酸としてオルトフタル酸 (OPA) 無水物を用い、多価アルコールとしてエチレングリコール (EG) を用いたポリエステル樹脂 (GLY (OPAE G) m と略す、m は本発明のポリエステル樹脂に含まれるカッコ内の基の総数を表す。)、芳香族多価カルボン酸としてナフタレン 2, 3-ジカルボン酸 (ONA) を用い、多価アルコールとしてエチレングリコールを用いたポリエステル樹脂 (GLY (ONAE G) m と略す、m は前記と同義である。) 等を挙げることが出来る。芳香環を水素添加した多価カルボン酸としてオルトヘキサヒドロキシフタル酸 (HHOPA) 無水物を用い、多価アルコールとしてエチレングリコールを用いたポリエステル樹脂 (GLY (OHHPAE G) m と略す、m は前記と同義である。

[0033] なお本願においてグリセロール骨格の含有量は、本願の接着剤樹脂全固形

分の質量に対して、前記一般式（１）における $R_1 \sim R_3$ を除いた残基( $C_3H_5O_3=89.07$ )がどのくらい含まれるかを、式（a）を用いて計算する。

[0034] [数1]

$$\{[(P1 \text{ 分子中に含まれるグリセロール骨格モル数} \times 89.07 / P1 \text{ 分子中の数平均分子量})] \times P \text{ の使用重量} / \text{コーティング剤組成物固形分全重量}\} \times 100$$

式（a）

P：グリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物を表す。

本発明では、高いバリア性を発現するため、ポリエステル樹脂組成物中に5質量%以上のグリセロール残基を有することに特徴がある。

[0035] （バリア材用ポリエステル樹脂組成物固形分の質量算出方法）

バリア材用ポリエステル樹脂組成物の質量部から希釈溶剤質量、硬化剤に含まれる揮発成分質量、無機成分を除く質量を接着剤樹脂全固形分の質量とする。

一方、ポリエステル成分の原料であるアシル基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、アシル基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の芳香環を水素添加した脂環多価カルボン酸又はその無水物は、骨格が非対称構造である。従って、得られるポリエステルの分子鎖の回転抑制が生じると推定され、これによりバリア性に優れると推定している。また、この非対称構造に起因して基材密着性を阻害する結晶性が低いために酢酸エチルやメチルエチルケトン等の溶剤にも高い溶解性を示し且つバリア性に優れると推定される。

[0036] （多価アルコール）

本発明で使用するポリエステル樹脂化合物は、多価アルコールとして、炭素原子数2～6のアルキレンジオール以外の多価アルコール成分を、本発明の効果を損なわない範囲において共重合させてもよい。具体的には、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリトール、ジペンタエリスリトール、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、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール、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等の脂環族多価アルコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、ビフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルビフェノール等の芳香族多価フェノール、或いはこれらのエチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族を例示することができる。

[0037] (多価カルボン酸)

本発明のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分として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、又は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の芳香環を水素添加した脂環多価カルボン酸又はその無水物を必須とするが、本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。

[0038] 中でも、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。

[0039] 製造方法の具体的な例を示すと、原材料として用いるグリセロールと、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、多価アルコール成分を一括して仕込んだ後、攪拌混合しながら昇温し、脱水縮合反応させる。J I S - K 0 0 7 0 に記載の酸価測定法にて  $1 \text{ mg KOH} / \text{g}$  以下、同じく J I S - K 0 0 7 0 に記載の水酸基価測定方法にて得られる水酸基価  $Z \text{ mg KOH} / \text{g}$  が下記式 (b) の右辺の数値 ( $\text{mg KOH} / \text{g}$ ) の  $\pm 5\%$  以内に入るまで反応を継続することで目的とするポリエステル樹脂を得ることができる。

[0040] [数2]

$$Z = 3 / \left( (\text{水酸化カリウムの分子量}) \times 1000 \times M_n \right) \quad \text{式 (b)}$$

(式 (b) 中、 $M_n$  は所定の 3 官能ポリエステル樹脂の設定数平均分子量を表す)

[0041] 或いは、各々の原料を多段階に分けて反応させてもよい。また、反応温度にて揮発したジオール成分を追加しながら、水酸基価を  $\pm 5\%$  以内に入るように調製してもよい。

[0042] 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  $1 \sim 1000 \text{ ppm}$  用いられ、より好ましくは  $10 \sim 100 \text{ ppm}$  である。 $1 \text{ ppm}$  を下回ると触媒としての効果が得られにくく、 $1000 \text{ ppm}$  を上回ると後のウレタン化の反応を阻害する傾向がある。

[0043] 前記グリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物の数平均分子量は  $450 \sim 5000$  が好ましく、更に好ましくは  $450 \sim 2000$  の範囲である。

[0044] 硬化剤としては、後述のポリイソシアネートが最も好ましく、適度な反応

時間を付与でき、溶解性と水蒸気バリア能に特に優れる。この時のウレタン基濃度としては1.0～6.0 mmol/gの範囲が好ましい。

[0045] 本発明で使用するグリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物は、ガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。より好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が $70^{\circ}\text{C}$ よりも高すぎる場合、室温付近でのポリエステル樹脂の柔軟性が低くなることにより、基材への密着性が劣る傾向がある。一方 $-30^{\circ}\text{C}$ 寄りも低すぎる場合、常温付近でのポリエステル樹脂の分子運動が激しいことにより十分なバリア性が出ないおそれがある。

[0046] (硬化剤)

本発明で使用する硬化剤は、前記ポリエステル樹脂の水酸基と反応しうる硬化剤であれば特に限定はなく、ポリイソシアネートやエポキシ化合物等の公知の硬化剤を使用できる。中でも、接着性や耐レトルト性の観点から、ポリイソシアネートを使用することが好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族のジイソシアネート、2価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、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、水素添加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、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート或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、メタキシリレンアルコール、1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼン、1,4-ビスヒドロキシエチルベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、エリスリトール、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、メタキシリレンジアミンなどの低分子活性水素化合物およびそのアルキレンオキシド付加物、各種ポリエステル樹脂類、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アダクト体が挙げられる。

[0047] イソシアネート化合物としては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、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなそのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロルヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、*t*-ブタノール、*t*-ペンタノール、などの第3級アルコール類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、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。

[0048] また、本発明で用いるポリエステル樹脂の末端にカルボン酸が残存した場合には、エポキシ化合物を硬化剤として用いることが出来る。エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素添加ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、*p*-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル

、 1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、 1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、 1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

[0049] エポキシ化合物を硬化剤として用いる場合には、硬化を促進する目的で汎用公知のエポキシ硬化促進剤を本発明の目的であるバリア性が損なわれない範囲で適宜添加してもよい。

[0050] 中でも、硬化剤が前記ポリイソシアネートであることが好ましく、前記メタキシレン骨格を含むポリイソシアネートであると、ウレタン基の水素結合だけでなく芳香環同士の $\pi$ - $\pi$ スタッキングによってバリア性を向上させることが出来るという理由から好ましい。又、前記トルエン骨格を含むポリイソシアネートであっても同様の効果によりバリア性を向上させることが出来るという理由から好ましい。

[0051] 前記メタキシレン骨格又はトルエン骨格を含むポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネート若しくは 2, 4-トルエンジイソシアネート若しくは 2, 6-トルエンジイソシアネートの 3 量体、アミンとの反応により合成されるビュレット体、アルコールと反応してなるアダクト体があるが、3 量体、ビュレット体と比べ、ポリイソシアネートのドライラミネート接着剤に用いられる有機溶剤への溶解性が得られやすいという理由からアダクト体がより好ましい。アダクト体としては、上記の低分子活性水素化合物の中から適宜選択されるアルコールと反応してなるアダクト体を使用できるが、中でも、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリエタノールアミン、メタキシレンジアミンのエチレンオキシド付加物とのアダクト体が特に好ましい。

[0052] 前記グリセロール骨格を有するポリエステルポリオールと前記硬化剤とは、グリセロール骨格を有するポリエステルポリオールと硬化剤との割合がグリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物の水酸基と硬化剤の反応成分とが1／0.5～1／5（当量比）となるように配合することが好ましく、より好ましくは1／1～1／3である。該範囲を超えて硬化剤成分が過剰な場合、余剰な硬化剤成分が残留することで接着後に接着層からブリードアウトするおそれがあり、一方硬化剤成分が不足のばあいには接着強度不足のおそれがある。

[0053] 前記硬化剤は、その種類に応じて選択された公知の硬化剤或いは促進剤を併用することもできる。例えば接着促進剤としては、加水分解性アルコキシシラン化合物等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤は、各種フィルム材料に対する接着剤を向上させる意味でも好ましい。

[0054] （層状無機化合物）

本発明のバリア材用ポリエステル樹脂組成物は、層状無機化合物を含有してもよい。

本発明に用いられる層状無機化合物は、バリア性を高める効果を有する。また、バリア材用ポリエステル樹脂組成物がバリア性接着剤に用いられる場合には接着剤のラミネート強度を向上させる効果を有する。加えて、バリア材用ポリエステル樹脂組成物がバリア性コーティング剤に用いられる場合には、コーティング剤の耐ブロッキング特性を向上させる効果を有する。

[0055] 本発明で用いられる層状無機化合物は形状が板状であることによりラミネート強度とバリア性を向上させる特徴がある。このときこれら層状無機化合物は水に対して非膨潤性であることが好ましい。理由は、水蒸気は水が集合（即ちクラスター化）した部分を経路として透過する傾向があるため、水に対して膨潤性の層状無機化合物の添加では水蒸気バリア機能を低める恐れがあるためである。

[0056] 以上のように水に対して非膨潤性である理由により好ましく用いられる層状無機化合物としては、層電荷を持たない層状無機化合物では、カオリナイトー蛇紋族粘土鉱物（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）、パイロフィライトータルク族（パイロフィライト、タルク、ケロライ等）、各種金属水酸化物のうち層状構造を持つ水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化ニッケルのほか層状硫酸バリウム、ゼオライト、ポリリン酸アルミニウム、ベーマイト、ガラスフレーク、アルミニウムフレーク等を挙げることができる。

[0057] 一方、層電荷を持つ層状無機化合物のうち、層が負電荷を持つにも関わらず非膨潤性の化合物としてはカルシウムモンモリロナイトや、カリウムイオンを層間に持つ雲母系化合物類、例示すると白雲母、金雲母、セリサイト、マーガライト、テトラシリリックマイカ、テニオライト等が好ましく用いられる。また層が正電荷を持つ材料としてはハイドロタルサイト類が知られているが、これらの化合物も水膨潤性がないため好ましく用いられる。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。無機層状化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用される。

[0058] （層状無機化合物の平均粒径）

本発明での平均粒径とは、ある層状無機化合物の粒度分布を光散乱式測定装置で測定した場合の出現頻度が最も高い粒径を意味する。本発明で用いる層状無機化合物での平均粒径は特に限定はないが、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上である。平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であると、長辺の長さが短いことにより、水分子の迂回経路が長くなりバリア能を向上させにくい問題や接着力を向上させにくい問題がでる。平均粒径の大きい側は特に限定されない。塗工の方法により大きな層状無機化合物を含有すると塗工面にスジ等の欠陥が生じる場合は、好ましくは平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下の材料を用いると良い。

[0059] （層状無機化合物のアスペクト比）

本発明で使用される層状無機化合物のアスペクト比は水蒸気の迷路効果によるバリア能の向上のためには高い方が好ましい。具体的には10以上が好ましく、更に好ましくは50以上、最も好ましくは70以上である。中でも雲母系の化合物では、アスペクト比が100を超える材料も知られており特に好ましく用いられる。

[0060] 本発明ではポリエステルポリオール、硬化剤、及び層状無機化合物の総質量を100質量部とした場合、層状無機化合物の含有率はバリア能が向上するならば特に限定はないが、5～50質量部であることが好ましい。5質量部以下の場合にはバリア能が向上しにくく、50質量部以上では用途が接着剤の場合では塗工表面の粘着性が低下することによりラミネート操作がしにくくなったり、ラミネート強度が不十分になったりする可能性があるためである。無機化合物の含有率（配合物のPWC）は下記式（c）により求めることができる。

[0061] [数3]

$$\text{配合物のPWC (\%)} = \frac{\text{無機化合物の含有量 (固形分重量)}}{\text{(樹脂 (A) の含有量 (固形分重量) + ポリイソシアネートの含有量 (固形分重量) + 無機化合物の含有量 (固形分重量))}} \times 100 \quad (c)$$

[0062] （層状無機化合物の分散方法）

本発明で用いる層状無機化合物の分散方法としては公知の分散方法が利用できる。例えば、ディゾルバー、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、ダイノームル、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る。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用いてもよい。

[0063] 層状無機化合物の分散が不完全であると無機化合物の導入効果を十分に発

揮できない場合がある。より良い分散を達成する方法として以下の方法が好ましく用いられる。その方法は、層状無機化合物を予め水、又は水と有機溶媒からなる混合溶媒に分散させ、ポリエステルポリオールと均一混合した後、水、又は水と有機溶媒とを除去する方法である。本方法によりポリエステルポリオールと層状無機化合物との均一な良分散体を製造することができ、この分散体を硬化剤で硬化させることによりバリア性に優れたポリエステル樹脂組成物とすることができる。具体的にはポリエステルポリオールを加温により流動状態にし、ここに水、または水と有機溶剤との混合溶液に分散された層状無機化合物を導入し攪拌により均一混合し、攪拌しつつ加温温度を高める、もしくは減圧することにより、水及び有機溶剤を除去する。層状無機化合物の分散のために用いられる有機溶剤は、水と均一に混合するものであれば、特に制限はなく公知慣用の有機溶媒を挙げることができる。このような溶媒の例としてアルコール類メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類や、アセトン、2-ブタノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶媒の他テトラヒドロフラン等を挙げることができる。しかし沸点が高い有機溶媒を使用した場合、有機溶媒の除去が困難となる為、有機溶媒の沸点は200℃以下が好ましく、より好ましくは120℃以下である。

(その他の成分)

本発明のポリエステル樹脂組成物は、バリア性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、マイカ、タルク、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、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、フィラー、結晶核剤等が例示できる。

[0064] また、硬化塗膜の耐酸性を向上させる方法として公知の酸無水物を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。

[0065] また、必要に応じて、更に酸素捕捉機能を有する化合物等を添加してもよい。酸素捕捉機能を有する化合物としては、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。

[0066] また、塗布直後の各種フィルム材料に対する粘着性を向上させるために、必要に応じてキシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などの粘着付与剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の総量100質量部に対して0.01～5質量部の範囲が好ましい。

[0067] (水素添加反応)

本発明の特徴の一つは、本発明のポリエステルポリオールの有するアリーレン基、又は硬化剤として使用するイソシアネート化合物の有するアリーレン基の水素添加反応により得られる基を有する化合物を用いることにある。

ここで、水素添加反応は、公知慣用の方法を挙げることができる。

[0068] (ポリエステル樹脂組成物を硬化させてなるバリアフィルムの形態)

本発明のポリエステル樹脂組成物を硬化させてなるバリアフィルムは、ポリエステル樹脂組成物塗工液を基材となるフィルムに塗布、硬化させることによって得られる。塗工液は溶剤型又は無溶剤型のいずれの形態であってもよい。溶剤型の場合、溶剤はポリエステル樹脂及び硬化剤の製造時に反応媒体として使用され、更に塗装時に希釈剤として使用される。使用できる溶剤としては例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステ

ル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。特に本発明のポリエステル樹脂組成物はこれらのうち酢酸エチルやメチルエチルケトン溶剤への溶解性に優れることから、酢酸エチルやメチルエチルケトンを使用するのが好ましい。

[0069] 本発明のポリエステル樹脂の塗工方法としては特に限定はなく公知の方法で行えばよい。例えば、粘度が調整できる溶剤型の場合は、グラビアロール塗工方式等で塗布することが多い。また無溶剤型で、室温での粘度が高くグラビアロール塗工が適さない場合は、加温しながらロールコーターで塗工することもできる。ロールコーターを使用する場合は、本発明のバリア材用ポリエステル樹脂組成物の粘度が500～2500 mPa・s程度となるように室温～120℃程度まで加熱した状態で、塗工することが好ましい。

[0070] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、バリア材用ポリエステル樹脂組成物として、ポリマー、紙、金属などに対し、バリア性を必要とする各種用途のバリア材用ポリエステル樹脂組成物としても使用できる。

以下具体的用途の1つとしてフィルムラミネート用水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物について説明する。

[0071] 本発明のポリエステル樹脂組成物を硬化されてなる水蒸気バリアフィルムは、フィルムラミネート用水蒸気バリア性フィルムとして使用できる。

[0072] 本発明で使用する積層用のフィルムは、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、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：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：無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、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム等が挙げられる。これらは延伸処理を施してあってもよい。延伸処理方法としては、押出成膜法等で樹脂を溶融押出してシート状にした後、同時二軸延伸或いは逐次二軸延伸を行うことが一般的である。また逐次二軸延伸の場合は、はじめに縦延伸処理を行い、次に横延伸を行うことが一般的である。具体的にはロール間の速度差を利用した縦延伸とテンターを用いた横延伸を組み合わせる方法が多く用いられる。

[0073] また、フィルム表面には、膜切れやはじきなどの欠陥のない接着層が形成されるように必要に応じて火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理を施してもよい。

[0074] 前記熱可塑性樹脂フィルム的一方に本発明の水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物を塗布した後に乾燥工程、エージング工程を経ることで得られた本発明のポリエステル樹脂組成物を硬化させてなる水蒸気バリアフィルムを公知のドライラミネート接着剤を用いて、もう一方の熱可塑性樹脂フィルムを重ねてラミネーションにより貼り合わせることで、水蒸気バリア材用フィルムが得られる。ラミネーション方法には、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、押出しラミネーション等公知のラミネーションを用いることが可能である。ドライラミネーション方法は、具体的には、基材フィルム的一方に本発明の水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物をグラビアロール方式で塗工後、もう一方の基材フィルムを重ねてドライラミネーション（乾式積層法）により貼り合わせる。ラミネートロールの温度は室温～60℃程度が好ましい。またノンソルベントラミネーションは基材フィルムに予め室温～120℃程度に加熱しておいた本発明のバリア材用ポリエステル樹脂組成物を室温～120℃程度に加熱したロールコーターなどのロールにより塗布後、直ちにその表面に新たなフィルム材料を貼り合わせることでラミネートフィルムを得ることができる。ラミネート圧力は、10～300kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

[0075] 押出しラミネート法の場合には、基材フィルムに接着補助剤（アンカーコ

ート剤)として本発明の水蒸気バリア材用ポリエステル樹脂組成物の有機溶剤溶液をグラビアロールなどのロールにより塗布し、室温～140℃で溶剤の乾燥、硬化反応を行なった後に、押出し機により溶融させたポリマー材料をラミネートすることによりラミネートフィルムを得ることができる。溶融させるポリマー材料としては低密度ポリエチレン樹脂や直線状低密度ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂などのポリオレフィン系樹脂が好ましい。

[0076] また、本発明の水蒸気バリア材用フィルムは、作製後エージングを行うことが好ましい。エージング条件は、硬化剤としてポリイソシアネートを使用する場合であれば、室温～80℃で、12～240時間の間であり、この間に、ポリエステル樹脂と硬化剤とが反応し、接着強度が生じる。

ガスバリア材用樹脂組成物についても、前記説明と同様にして用いることができる。

[0077] 本発明では、さらに高いバリア機能を付与するために、必要に応じてアルミニウム等の金属、或いはシリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したフィルムを併用してもよい。

[0078] 本発明のバリア材用ポリエステル樹脂組成物は、同種又は異種の複数の樹脂フィルムを接着してなる積層フィルム用のバリア材用ポリエステル樹脂組成物として好ましく使用できる。樹脂フィルムは、目的に応じて適宜選択すればよいが、例えば包装材として使用する際は、最外層をPET、OPP、ポリアミドから選ばれた熱可塑性樹脂フィルムを使用し、最内層を無延伸ポリプロピレン(以下CPPと略す)、低密度ポリエチレンフィルム(以下LLDPEと略す)から選ばれる熱可塑性樹脂フィルムを使用した2層からなる複合フィルム、或いは、例えばPET、ポリアミド、OPPから選ばれた最外層を形成する熱可塑性樹脂フィルムと、OPP、PET、ポリアミドから選ばれた中間層を形成する熱可塑性樹脂フィルム、CPP、LLDPEから選ばれた最内層を形成する熱可塑性樹脂フィルムを使用した3層からなる複合フィルム、さらに、例えばOPP、PET、ポリアミドから選ばれた最

外層を形成する熱可塑性樹脂フィルムと、PET、ナイロンから選ばれた第1中間層を形成する熱可塑性フィルムとPET、ポリアミドから選ばれた第2中間層を形成する熱可塑性フィルム、LLDPE、CPPから選ばれた最内層を形成する熱可塑性樹脂フィルムを使用した4層からなる複合フィルムは、酸素及び水蒸気バリア性フィルムとして、食品包装材として好ましく使用できる。このように本発明のバリア材用ポリエステル樹脂組成物の用途はPET／CPPフィルムには限定されずに広く用いることができる。

[0079] 本発明のバリア材用ポリエステル樹脂組成物は高いガスバリア性又は水蒸気バリア性を有する事を特徴としていることから、当該バリア材用ポリエステル樹脂組成物により形成されるラミネートフィルムは、PVCコート層やポリビニルアルコール（PVA）コート層、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）フィルム層、メタキシリレンアジパミドフィルム層、アルミナやシリカなどを蒸着した無機蒸着フィルム層などの一般に使用されているバリア性材料を使用することなく非常に高いレベルのガスバリア性又は水蒸気バリア性が発現する。また、これら従来のバリア性材料とシーラント材料とを貼り合わせるバリア材用ポリエステル樹脂組成物として併用することにより、得られるフィルムのガスバリア性又は水蒸気バリア性を著しく向上させることもできる。

## 実施例

[0080] 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」「%」は質量規準である。

[0081] （製造例1）グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY（oPAEG）1」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを92.09部、無水フタル酸148.1部、エチレングリコール64.57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1mg 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284のポリエステル樹脂「GLY (oPAEG) 1」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、 $89.07 / 284.26 = 31.33\%$ であった。

[0082] (製造例2) グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY (oPAEG) 2」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを92.09部、無水フタル酸296.2部、エチレングリコール124.1部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.05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1mg 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476.43のポリエステル樹脂「GLY (oPAEG) 2」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、18.69%であった。

[0083] (製造例3) グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY (oPAEG) 3」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを92.09部、無水フタル酸444.36部、エチレングリコール186.21部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.07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1mg 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668.60のポリエステル樹脂「GLY (oPAEG) 3」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、13.32%であった。

[0084] (製造例4) グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY (oPAEG) 6」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを92.09部、無水フタル酸888.72部、エチレングリコール372部、及びチタニウムテトライソプロポキシド

0. 13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1mg 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1245.10のポリエステル樹脂「GLY(oPAEG)6」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、7.15%であった。

[0085] (製造例5) グリセロールと2,3-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY(oNAEG)2」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを92.09部、無水2,3-ナフタレンジカルボン酸396.34部、エチレングリコール124.14部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.06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1mg 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592.59のポリエステル樹脂「GLY(oNAEG)2」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、15.03%であった。

[0086] (製造例6) オルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「EGoPA」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸396.34部、エチレングリコール173.73部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.05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1mg 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600のポリエステル樹脂「oPAEG」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、0.0%であった。

[0087] (製造例7) グリセロールとイソフタル酸とエチレングリコールポリエステル樹脂「GLY(iPAEG)3」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエス

テル反応容器に、グリセロールを92.09部、イソフタル酸498.39部、エチレングリコール186.21部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.07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1mg 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668.6のポリエステル樹脂「GLY(iPAEG)3」を得た。このポリエステル樹脂が有するグリセロールの質量%は、13.32%であった。

[0088] (製造例8) トリメチロールプロパンとオルトフタル酸無水とエチレングリコールからなるポリエステルポリオール「TMP(oPAEG)3」製造方法

製造例3におけるグリセロール92.09の代わりにトリメチロールプロパン134.17部へ置き換えた以外は製造例3と同様にして、数平均分子量710.68ポリエステルポリオール「TMP(oPAEG)3」を得た。

このポリエステルポリオールが有するグリセロールの質量%は0.0%であった。

[0089] (製造例9) トリメチロールプロパンとオルトフタル酸無水とエチレングリコールからなるポリエステルポリオール「TMP(oPAEG)6」製造方法

製造例4におけるグリセロール92.09部の代わりにトリメチロールプロパン134.17部へ置き換えた以外は製造例4と同様にして、数平均分子量1287.18のポリエステルポリオール「TMP(oPAEG)6」を得た。

このポリエステルポリオールが有するグリセロールの質量%は0.0%であった。

[0090] (製造例10) グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY3oPA4EG2」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエス

テル反応容器に、グリセロールを276.27部、無水フタル酸592.4部、エチレングリコール130.2部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.09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1mg 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920.89のポリエステル樹脂「GLY3oPA4EG2」を得た。このポリエステル樹脂は1分子あたり平均3つのグリセロールを有するので、この樹脂が有するグリセロール質量%は、 $(89.07 \times 3) / 920.89 = 29.02\%$ であった。

[0091] (製造例11) グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY3oPA7EG5」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを276.27部、無水フタル酸1036.84部、エチレングリコール325.87部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.16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1mg 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1497.46のポリエステル樹脂「GLY3oPA7EG5」を得た。このポリエステル樹脂は1分子あたり平均3つのグリセロールを有するので、この樹脂が有するグリセロール質量%は、 $(89.07 \times 3) / 1497.46 = 17.84\%$ であった。

[0092] (製造例12) グリセロールとオルトフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY5oPA8EG4」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを460.45部、無水フタル酸1185部、エチレングリコール260.09部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.19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1mg 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1749.70のポリエ

ステル樹脂「GLY5oPA8EG4」を得た。このポリエステル樹脂は1分子あたり平均3つのグリセロールを有するので、この樹脂が有するグリセロール質量%は、 $(89.07 \times 5) / 1749.70 = 25.45\%$ であった。

[0093] (製造例13) グリセロールとヘキサヒドロフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY3oHHPA4EG2」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを276.27部、無水ヘキサヒドロフタル酸616.64部、エチレングリコール130.2部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.19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1mg 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945.05のポリエステル樹脂「GLY3oHHPA4EG2」を得た。このポリエステル樹脂は1分子あたり平均3つのグリセロールを有するので、この樹脂が有するグリセロール質量%は、 $(89.07 \times 3) / 945.05 = 28.27\%$ であった。

[0094] (製造例14) グリセロールと4-メチルヘキサヒドロフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂「GLY3oMHPA4EG2」製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、グリセロールを276.27部、無水4-メチルヘキサヒドロフタル酸672.76部、エチレングリコール130.2部、及びチタニウムテトライソプロポキシド0.19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1mg 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1001.17のポリエステル樹脂「GLY3oMHPA4EG2」を得た。このポリエステル樹脂は1分子あたり平均3つのグリセロールを有するので、この樹脂が有するグリセロール質量%は、 $(89.07 \times 3) / 100$

1. 17 = 26.53%であった。

[0095] (製造例15) 1, 3-ビス {ビス- [2-ヒドロキシエチル] アミノメチル} ベンゼンとXDIとのアダクト体の製造方法

攪拌機、窒素ガス導入管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート790.36部を入れて70℃に加熱しながら攪拌した。

前記1, 3-ビス {ビス- [2-ヒドロキシエチル] アミノメチル} ベンゼン312.40部を1時間かけて滴下した。滴下後3時間70℃で攪拌を続け、あらかじめ水分量を1000ppmまで脱水したメチルエチルケトン473部を加えて攪拌し、室温まで徐冷後100メッシュの真鍮製の金網にて中に浮いたゲル物を分離し、メタキシレンジアミンにエチレンオキシドが4モル付加した化合物のXDIアダクト体を得た。JIS-K-6910にしたがって求めた上記アダクト体溶液の不揮発分は70.0%、JIS-K1603に従って求めたNCO%は9.6%であった。

[0096] (製造例16)

トリメチロールプロパンと2, 6-トリレンジイソシアネートとのアダクト体の製造

攪拌機、窒素ガス導入管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器に2, 6-トリレンジイソシアネート522.48部を入れて70℃に加熱しながら攪拌した。

トリメチロールプロパン134.17部を1時間かけて滴下した。滴下後3時間70℃で攪拌を続け、あらかじめ水分量を1000ppmまで脱水したメチルエチルケトン284部を加えて攪拌し、室温まで徐冷後100メッシュの真鍮製の金網にて中に浮いたゲル物を分離し、トリメチロールプロパンと2, 6-トリレンジイソシアネートとのアダクト体を得た。JIS-K-6910にしたがって求めた上記アダクト体溶液の不揮発分は70.0%、JIS-K1603に従って求めたNCO%は13.40%であった。

[0097] (硬化剤a)

三井化学製「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%）と三井化学製「タケネート500」（メタキシリレンジイソシアネート不揮発分>99%, NCO% 44.6%）を50/50（質量比）の割合で混合し硬化剤aとした。

硬化剤aの不揮発分は、87.5%、NCO% 28.05%である。

[0098]（硬化剤b）

三井化学製「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%）を硬化剤bとした。

[0099]（硬化剤c）

製造例16にて合成したトリメチロールプロパンと2,6-トリレンジイソシアネートとのアダクト体（不揮発分は70.0%、NCO%は9.4%）を硬化剤cとした。

[0100]（硬化剤d）

製造例15にて合成した1,3-ビス{ビス-[2-ヒドロキシエチル]アミノメチル}ベンゼンとXD1とのアダクト体（不揮発分70%、NCO%9.6%）を硬化剤dとした。

（硬化剤e）

三井化学製「タケネートD-120N」（水素添加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%）を硬化剤eとした。

（硬化剤f）

三井化学製「コスモネートNBD1」（ノルボルネンジイソシアネート 不揮発成分 100% NCO% 40.8%）を硬化剤fとした。

（硬化剤g）

BASF INOACポリウレタン製「ルプラネートM1」（ジフェニルメタンジイソシアネート 不揮発成分 100% NCO% 33.3%）を硬

化剤 g とした。

(硬化剤 h)

住友バイエルウレタン製「スミジュール 44V20L」(ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート 不揮発成分 100% NCO% 31.5%) を硬化剤 h とした。

(硬化剤 i)

Byer 製「Desmodur W」(水添ジフェニルメタンジイソシアネート 不揮発成分 100% NCO% 31.8%) を硬化剤 i とした。

(硬化剤 j)

三井化学製「タケネート 500」(キシリレンジイソシアネート 不揮発成分 100% NCO% 44.7%) を硬化剤 j とした。

(硬化剤 k)

三井化学製「タケネート 600」(水添キシリレンジイソシアネート 不揮発成分 100% NCO% 43.2%) を硬化剤 k とした。

[0101] (実施例 1～20、比較例 1～4 のポリエステル樹脂塗工液の製造方法)

前記製造方法で得たポリエステルポリオールをメチルエチルケトンで希釈して、不揮発分 50% の樹脂溶液を得、更に硬化剤 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k を表 1 と 2、表 5 に示す様に配合し、後述の塗工方法で使用するポリエステル樹脂塗工液を得た。

[0102] (塗工方法)

ポリエステル樹脂塗工液を、バーコーターを用いて、塗布量  $5.0 \text{ g/m}^2$  (固形分) となるように厚さ  $12 \mu\text{m}$  の PET フィルム (東洋紡績 (株) 製「E-5100」) に塗布し、温度  $70^\circ\text{C}$  に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、次いで、この複合フィルムを  $40^\circ\text{C}/3$  日間かけて硬化させ、本発明のバリアフィルムを得た。

[0103] (ラミネート方法 1)

ポリエステル樹脂塗工液を、バーコーターを用いて、塗布量  $5.0 \text{ g/m}^2$  (固形分) となるように厚さ  $12 \mu\text{m}$  の PET フィルム (東洋紡績 (株) 製

「E-5100」)に塗布し、温度70℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、次いで、この複合フィルムと未延伸PPフィルム(東レフィルム加工株式会社製「ZK-93KM」)を温度40℃、圧力0.4MPa、ラミネート速度40m/minにてドライラミネートして、PET/ポリエステル樹脂組成物/CPPI積層体を得た。

[0104] (ラミネート方法2)

ポリエステル樹脂塗工液を、バーコーターを用いて、塗布量5.0g/m<sup>2</sup>(固形分)となるように厚さ15μmのナイロン(Ny)フィルム(ユニチカ(株)製「エンブレムON-BC」)に塗布し、温度70℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、次いで、この複合フィルムと未延伸LLDPEフィルム(東セロ社製TUX-HC 60μ)を温度40℃、圧力0.4MPa、ラミネート速度40m/minにてドライラミネートして、Ny/ポリエステル樹脂組成物/LLDPE積層体を得た。

[0105] (ラミネート方法3)

ポリエステル樹脂塗工液を、バーコーターを用いて、塗布量5.0g/m<sup>2</sup>(固形分)となるように厚さ12μmのPETフィルム(東洋紡績(株)製「E-5100」)に塗布し、温度70℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、次いで、この複合フィルムと厚さ15μmのナイロン(Ny)フィルム(ユニチカ(株)製「エンブレムON-BC」)を温度40℃、圧力0.4MPa、ラミネート速度40m/minにてドライラミネートして、PET/ポリエステル樹脂組成物/Ny積層体を得た。

[0106] (ラミネート強度測定)

実施例にある積層体を作製後、40℃にて72時間硬化させた後にJISK6854に準じる方法を用い、180°剥離試験にて200mm/minの剥離速度でラミネート強度を測定した。強度の単位はN/15mmである。

[0107] (酸素透過率)

エージングが終了した水蒸気バリア性フィルムを、モコン社製酸素透過率

測定装置OX-TRAN 2/21MHを用いてJIS-K7126（等圧法）に準じ、23℃、0%RHおよび90%RHの雰囲気下で測定した。

また、ポリエステル樹脂組成物を硬化させた樹脂塗膜単体の酸素バリア性はバリア性積層フィルム、PETフィルムおよびナイロンフィルムの測定結果より、式（d）を用いて計算した。測定結果については塗布量5 g/m<sup>2</sup>の透過率として換算した。

[0108] [数4]

$$1/P = 1/P_1 + 1/P_2 + 1/P_3 \quad (d)$$

P : バリア性積層フィルムの酸素透過率

P<sub>1</sub> : 塗膜単体の酸素透過率

P<sub>2</sub> : 12 μm PETフィルムの酸素透過率（0%RH : 130 cc/m<sup>2</sup>・24時間・atm、90%RH : 100 cc/m<sup>2</sup>・24時間・atmとして計算）

P<sub>3</sub> : 15 μm ナイロンフィルムの水蒸気透過率（0%RH : 50 cc/m<sup>2</sup>・24時間・atm、90%RH : 74 cc/m<sup>2</sup>・24時間・atmとして計算）

[0109] （水蒸気透過率）

エージングが終了した積層フィルムを、水蒸気透過度試験法 伝導度法「ISO-15106-3」に準じ、Illinois社製測定装置を用いて40℃、90%RHの雰囲気下で評価を行った。なおRHとは、湿度を表す。

また、ポリエステル樹脂組成物を硬化させた樹脂塗膜単体の水蒸気バリア性は水蒸気バリア性積層フィルム、PETフィルムおよびナイロンフィルムの測定結果より、式（d）を用いて計算した。測定結果については塗布量5 g/m<sup>2</sup>の透過率として換算した。

[0110] [数5]

$$1/P = 1/P_1 + 1/P_2 + 1/P_3 \quad (d)$$

P : 水蒸気バリア性積層フィルムの水蒸気透過率

P 1 : 塗膜単体の水蒸気透過率

P 2 :  $12\ \mu\text{m}$  PET フィルムの水蒸気透過率 ( $46\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ として計算)

P 3 :  $15\ \mu\text{m}$  ナイロンフィルムの水蒸気透過率 ( $260\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ として計算)

[0111] (参考数値)

厚さ  $12\ \mu\text{m}$  の PET (2軸延伸ポリエチレンテレフタレート) フィルム (東洋紡績 (株) 製 E-5100) の水蒸気透過率を測定し、フィルム厚み  $5\ \text{g}/\text{m}^2$  の透過率として換算した。

結果を表3と4及び表6に示す。

[0112] [表1]

|                                                               | 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  |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GLY(oPAEG) 1                                                  | 100    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG) 2                                                  |        | 100    |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG) 3                                                  |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG) 6                                                  |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oNAEG) 2                                                  |        |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |
| GLY3oPA4EG2                                                   |        |        |        |        |        | 100    |        |        |        |        |
| GLY3oPA7EG5                                                   |        |        |        |        |        |        | 100    |        |        |        |
| GLY5oPA8EG4                                                   |        |        |        |        |        |        |        | 100    |        |        |
| GLY <del>o</del> HPAEG                                        |        |        |        |        |        |        |        |        | 100    |        |
| GLY <del>o</del> MHPAEG                                       |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 100    |
| 硬化剤 a                                                         | 157.84 | 94.25  | 67.17  | 36.06  | 77.85  |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 b                                                         |        |        |        |        |        | 177.2  | 209.2  | 265.5  | 270.3  | 241.6  |
| 硬化剤 c                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 d                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 e                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 f                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 g                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 h                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 i                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 j                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 k                                                         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| メチルエチルケトン (希釈溶剤)                                              | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 組成物計 (部)                                                      | 357.84 | 294.25 | 267.17 | 236.06 | 277.85 | 377.2  | 409.2  | 465.5  | 470.3  | 441.6  |
| 硬化性樹脂質量 (部)                                                   | 238.11 | 182.47 | 158.78 | 131.55 | 168.12 | 232.90 | 256.90 | 299.13 | 302.73 | 281.20 |
| 硬化性樹脂に含まれるグリセロール残基 ( $=\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) 含有量% | 13.16  | 10.25  | 8.39   | 5.44   | 9.19   | 12.46  | 6.94   | 8.51   | 9.33   | 9.43   |

[0113]

[表2]

|                                                                        | 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  | 実施例18  | 実施例19  | 実施例20  |
|------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GLY(oPAEG) 1                                                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG) 2                                                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG) 3                                                           | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| GLY(oPAEG) 6                                                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oNAEG) 2                                                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY3oPA4EG2                                                            |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY3oPA7EG5                                                            |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY5oPA8EG4                                                            |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY <sub>o</sub> HPAEG                                                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY <sub>o</sub> MHPAEG                                                |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 a                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 b                                                                  | 164.17 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 c                                                                  |        | 140.66 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 d                                                                  |        |        | 161.91 |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 e                                                                  |        |        |        | 171.63 |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 f                                                                  |        |        |        |        | 64.78  |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 g                                                                  |        |        |        |        |        | 79.34  |        |        |        |        |
| 硬化剤 h                                                                  |        |        |        |        |        |        | 83.9   |        |        |        |
| 硬化剤 i                                                                  |        |        |        |        |        |        |        | 83.12  |        |        |
| 硬化剤 j                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        | 59.12  |        |
| 硬化剤 k                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 61.18  |
| メチルエチルケトン (希釈溶剤)                                                       | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 組成物計(部)                                                                | 364.17 | 340.66 | 361.91 | 371.63 | 264.78 | 279.34 | 283.9  | 283.12 | 259.12 | 261.18 |
| 硬化性樹脂質量(部)                                                             | 223.13 | 198.46 | 196.13 | 220.14 | 164.78 | 179.34 | 183.90 | 183.12 | 159.12 | 161.18 |
| 硬化性樹脂に含まれるグリセロール残基(=C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )含有量% | 5.98   | 6.71   | 6.24   | 6.05   | 8.08   | 7.43   | 7.24   | 7.27   | 8.37   | 8.26   |

[0114] [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  |
|------------------------------------------------------------------------|------|------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ポリエステル樹脂硬化膜量5g/m <sup>2</sup> の水蒸気透過率40℃90%(g/m <sup>2</sup> ・day)     | 24   | 36   | 45     | 60     | 39   | 36     | 34     | 37     | 45     | 38     |
| ポリエステル樹脂硬化膜量5g/m <sup>2</sup> の酸素透過率23℃0%(cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)  | 15   | 22   | 35     | 41     | 10   | 41     | 42     | 34     | 69     | 54     |
| ポリエステル樹脂硬化膜量5g/m <sup>2</sup> の酸素透過率23℃90%(cc/m <sup>2</sup> ・day・atm) | 9    | 13   | 23     | 32     | 6    | 36     | 39     | 29     | 43     | 40     |
| ラミネート強度[N/15mm]<br>PET/硬化樹脂組成物/CPP                                     | 2.5  | 4    | F(5.6) | F(6.8) | 1.9  | F(6.0) | F(6.6) | F(6.2) | F(6.8) | F(6.0) |
| ラミネート強度[N/15mm]<br>Ny/硬化樹脂組成物/LLDPE                                    | 2    | 4.6  | 4.9    | F(7.4) | 2.3  | F(7.4) | F(7.9) | F(7.6) | F(7.9) | F(7.7) |

[0115]

[表4]

|                                                                         | 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  | 実施例18  | 実施例19  | 実施例20  |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ポリエステル樹脂硬化膜量5g/m <sup>2</sup> の水蒸気透過率40℃90% (g/m <sup>2</sup> ・day)     | 49     | 52     | 41     | 56     | 52     | 48     | 45     | 50     | 37     | 44     |
| ポリエステル樹脂硬化膜量5g/m <sup>2</sup> の酸素透過率23℃0% (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)  | 31     | 35     | 25     | 68     | 63     | 39     | 36     | 59     | 33     | 48     |
| ポリエステル樹脂硬化膜量5g/m <sup>2</sup> の酸素透過率23℃90% (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm) | 20     | 23     | 16     | 49     | 45     | 33     | 28     | 46     | 24     | 41     |
| ラミネート強度 [N/15mm]<br>PET/硬化樹脂組成物/CPP                                     | F(6.2) | F(6.2) | F(6.0) | F(6.8) | F(6.6) | F(6.8) | F(6.6) | F(6.8) | F(6.6) | F(6.0) |
| ラミネート強度 [N/15mm]<br>Ny/硬化樹脂組成物/LLDPE                                    | F(7.9) | F(7.7) | F(7.9) | F(7.9) | F(7.7) | F(7.9) | F(7.9) | F(7.9) | F(7.4) | F(7.6) |

[0116] [表5]

|                                                                            | 比較例1   | 比較例2   | 比較例3   | 比較例4   | 参考数値 |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|
| TMP(oPAEG)3                                                                | 100    |        |        |        | —    |
| TMP(oPAEG)6                                                                |        | 100    |        |        | —    |
| EGoPA 600                                                                  |        |        | 100    |        | —    |
| GLY(iPAEG)3                                                                |        |        |        | 100    | —    |
| 硬化剤 a                                                                      | 63.15  | 34.87  | 49.87  | 67.17  | —    |
| メチルエチルケトン<br>(希釈溶剤)                                                        | 100    | 100    | 100    | 100    | —    |
| 組成物計(部)                                                                    | 263.15 | 234.87 | 249.87 | 267.17 | —    |
| 硬化性樹脂質量(部)                                                                 | 155.26 | 130.51 | 143.64 | 158.78 | —    |
| 硬化性樹脂に含まれるグリセロール残基<br>(=C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )含有量% | 0      | 0      | 0      | 8.39   | 0    |

[0117]

[表6]

|                                                                                                                                      | 比較例1 | 比較例2   | 比較例3   | 比較例4 | 参考数値 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|--------|------|------|
| ポリエステル樹脂硬化膜量 $5\text{g}/\text{m}^2$ の水蒸気透過率<br>$40^\circ\text{C}90\%$<br>( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )                  | 153  | 186    | 190    | *    | 110※ |
| ポリエステル樹脂硬化膜量 $5\text{g}/\text{m}^2$ の酸素透過率<br>$23^\circ\text{C}0\%$<br>( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )  | 58   | 73     | 108    | *    | 312※ |
| ポリエステル樹脂硬化膜量 $5\text{g}/\text{m}^2$ の酸素透過率<br>$23^\circ\text{C}90\%$<br>( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) | 71   | 65     | 45     | *    | 240※ |
| ラミネート強度<br>[N/15mm]<br>PET/硬化樹脂組成物/CPP                                                                                               | 3    | F(5.7) | F(6.0) | *    | —    |
| ラミネート強度<br>[N/15mm]<br>Ny/硬化樹脂組成物/LLDPE                                                                                              | 2    | F(7.4) | F(7.9) | *    | —    |

[0118] \*：メチルエチルケトン、酢酸エチルに溶解しなかった。

[0119] この結果、実施例1～20の樹脂組成物を硬化させた樹脂層 $5\text{g}/\text{m}^2$ 厚みは、いずれも水蒸気透過率が $60\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下と $12\mu\text{m}$ 延伸PETフィルムの $110\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ を大きく下回った。

また、実施例1～20の樹脂組成物を硬化させた樹脂層 $5\text{g}/\text{m}^2$ 厚みは、いずれも酸素透過率（ $23^\circ\text{C}0\%\text{RH}$ ）が $70\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、酸素透過率（ $23^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ ）が $50\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下と $12\mu\text{m}$ 延伸PETフィルムの $240\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ を大きく下回った。

[0120] 実施例1～20の樹脂組成物を硬化させた樹脂をドライラミネート用接着剤としてPETフィルムとCPPフィルム、若しくはナイロン（Ny）フィルムとLLDPEフィルムを張り合わせた所、接着性能を発揮し、特に実施例4、実施例6～20の樹脂組成物を硬化させた樹脂接着剤はフィルム破断

となる非常に良好な接着性を発揮した。

一方、比較例 1～3 はグリセロールを含まないために水蒸気透過率は 153～190 g/m<sup>2</sup>・day に留まった。更に、比較例 4 ではポリエステル樹脂のフタル酸をイソフタル酸に変えたところ、溶剤溶解性が失われ、フィルムに塗布できなかった。

[0121] 次に、層状無機化合物を含有する場合の実施形態について説明する。

以下に層状無機化合物 A～E として各実施例で用いた層状無機化合物を記す。

(層状無機化合物 A)

・BARRISURF HX (IMERYS 社製、カオリン／非膨潤性、層間非イオン性、板状、平均粒径／1.5 μm、アスペクト比／約 50)

(層状無機化合物 B)

・MICRO ACE K-1 (日本タルク社製、タルク／非膨潤性、層間非イオン性、板状、平均粒径 8 μm、アスペクト比／約 20)

(層状無機化合物 C)

・PDM-10BY (トピー工業社製、合成マイカ／非膨潤性、板状、平均粒径 12.8 μm、アスペクト比／約 70)

(層状無機化合物 D)

・HM6025 (HENGHAO 社製、天然マイカ／非膨潤性、板状、平均粒径 10 μm、アスペクト比 100 以上)

(層状無機化合物 E)

・STABACE HT-7 (堺化学製、ハイドロタルサイト／層間陰イオン性、板状、平均粒径／0.6 μm、アスペクト比／約 25)

[0122] 以下に比較例 4 で用いた無機化合物として層状ではない無機化合物 F を記す。

(非層状無機化合物 F)

・#5 (堺化学製、酸化亜鉛微粒子、球状、平均粒径 5 μm、アスペクト比、板状でない為 1 程度と推定)

[0123] (無機化合物の分散方法；実施例 21～31、比較例 8)

攪拌機を備えた容器に前記製造例により製造したポリエステルポリオール樹脂を仕込み、90℃で加熱攪拌しポリエステルポリオールが十分に流動性を保つ状態とした。攪拌しながら層状無機化合物 A～E または、非層状無機化合物 F を後述の表 7、表 11 に示した配合で添加し、90℃で均一となるまで攪拌した。これを冷却することで無機化合物をポリエステルポリオールに分散させた分散体を得た。

[0124] (実施例 21～31、比較例 8 のポリエステルポリオール樹脂塗工液の製造方法)

無機化合物を含有するポリエステルポリオール樹脂塗工液として、前記方法で無機化合物を分散させたポリエステルポリオール/無機化合物分散体をメチルエチルケトンで希釈して、ポリエステルポリオール/無機化合物分散体溶液を得た。更に硬化剤を表 7 に示す様に配合し、後述の塗工方法で使用するポリエステルポリオール樹脂塗工液を得た。

[0125] (参考例 1～11、比較例 5～7 のポリエステルポリオール樹脂塗工液の製造方法)

無機化合物を含有しないポリエステルポリオール樹脂塗工液として、前記製造方法で得たポリエステルポリオールをメチルエチルケトンで希釈して、不揮発分 50% の樹脂溶液を得、更に硬化剤を表 9、表 11 に示す様に配合し、後述の塗工方法で使用するポリエステルポリオール樹脂塗工液を得た。

[0126] (塗工方法)

ポリエステルポリオール樹脂塗工液を、バーコーターを用いて、塗布量 5.0 g/m<sup>2</sup> (固形分) となるように厚さ 12 μm の PET フィルム (東洋紡績 (株) 製「E-5100」) に塗布し、温度 70℃ に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、この複合フィルムと厚さ 15 μm のナイロン (Ny) フィルム (ユニチカ (株) 製「エンブレム ON-BC」) を温度 40℃、圧力 0.4 MPa、ラミネート速度 40 m/min にてドライラミネートしてこの複合フィルムとを 40℃/3 日間かけて硬化させ、PET/ポ

リエステルポリオール樹脂組成物／N y 積層体を得た。

[0127] (ラミネート強度の測定方法)

エージングが終了した積層フィルムを、塗工方向と平行に15mm幅に切断し、PETフィルムとCPPフィルムとの間及び、NyフィルムとLLDPEフィルムとの間を、(株)オリエンテック製テンシロン万能試験機を用いて、雰囲気温度25℃、剥離速度を300mm/分に設定し、180度剥離方法で剥離した際の引っ張り強度をラミネート強度とした。ラミネート強度の単位はN/15mmとした。

以上の実施例での配合を表7、評価結果を表8に、参考例での配合を表9、評価結果を表10に、比較例での配合を表11、評価結果を表12に示す。

[0128] [表7]

|                                                                        | 実施例21  | 実施例22  | 実施例23  | 実施例24  | 実施例25  | 実施例26  | 実施例27  | 実施例28  | 実施例29  | 実施例30  | 実施例31  |
|------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GLY(oPAEG)1                                                            | 100    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG)3                                                            |        | 100    |        |        |        |        | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| GLY(oPAEG)6                                                            |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oNAEG)2                                                            |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY3oPA7EG5                                                            |        |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |
| GLYoHHPAEG                                                             |        |        |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 a                                                                  | 157.84 | 67.17  | 36.06  | 77.85  |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 b                                                                  |        |        |        |        | 209.2  | 270.3  | 164.17 |        |        |        |        |
| 硬化剤 c                                                                  |        |        |        |        |        |        |        | 140.66 |        |        |        |
| 硬化剤 e                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        | 171.63 |        |        |
| 硬化剤 h                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 83.9   |        |
| 硬化剤 j                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 83.12  |
| 層状無機化合物A                                                               | 18     | 50     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 層状無機化合物B                                                               |        |        | 25     | 50     |        |        |        |        |        |        |        |
| 層状無機化合物C                                                               |        |        |        |        | 20     | 60     |        |        |        |        |        |
| 層状無機化合物D                                                               |        |        |        |        |        |        | 12     | 50     | 100    |        |        |
| 層状無機化合物E                                                               |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 80     | 50     |
| メチルエチルケトン(希釈剤)                                                         | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 組成物計(部)                                                                | 375.84 | 317.17 | 261.06 | 327.85 | 429.2  | 530.3  | 376.17 | 390.66 | 471.63 | 363.9  | 333.12 |
| 硬化性樹脂質量(部)                                                             | 238.11 | 158.78 | 131.55 | 168.12 | 256.90 | 302.73 | 223.13 | 198.46 | 220.14 | 183.90 | 183.12 |
| 硬化性樹脂に含まれるグリセロール残基(=C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )含有量% | 13.16  | 8.39   | 5.44   | 8.94   | 6.94   | 9.33   | 5.98   | 6.71   | 6.05   | 7.24   | 7.27   |
| 硬化性樹脂に含まれる無機化合物の含有率%                                                   | 7.0    | 23.9   | 16.0   | 22.9   | 7.2    | 16.5   | 5.1    | 24.3   | 30.4   | 43.5   | 21.4   |

[0129]

[表8]

|                                                                                    | 実施例21 | 実施例22  | 実施例23  | 実施例24 | 実施例25  | 実施例26  | 実施例27  | 実施例28  | 実施例29  | 実施例30  | 実施例31  |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ポリエステル樹脂硬化膜量<br>5g/m <sup>2</sup> の水蒸気透過率<br>40℃90%<br>(g/m <sup>2</sup> ・day)     | 18    | 27     | 36     | 18    | 19     | 19     | 35     | 23     | 19     | 20     | 28     |
| ポリエステル樹脂硬化膜量<br>5g/m <sup>2</sup> の酸素透過率<br>23℃0%<br>(cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)  | 10    | 19     | 23     | 7     | 25     | 31     | 23     | 15     | 21     | 18     | 30     |
| ポリエステル樹脂硬化膜量<br>5g/m <sup>2</sup> の酸素透過率<br>23℃90%<br>(cc/m <sup>2</sup> ・day・atm) | 7     | 12     | 18     | 4     | 22     | 21     | 15     | 10     | 15     | 15     | 25     |
| ラミネート強度<br>[N/15mm]<br>PET/硬化樹脂組成物/PP                                              | 4     | F(7.0) | F(6.8) | 2.3   | F(7.2) | F(7.5) | F(6.9) | F(6.6) | F(6.9) | F(6.6) | F(7.1) |
| ラミネート強度<br>[N/15mm]<br>Ny/硬化樹脂組成物/LLDPE                                            | 3     | 5.5    | F(7.4) | 3.5   | F(8.2) | F(8.5) | F(8.9) | F(8.0) | F(8.1) | F(7.9) | F(8.3) |

[0130] [表9]

|                                                                        | 参考例1   | 参考例2   | 参考例3   | 参考例4   | 参考例5   | 参考例6   | 参考例7   | 参考例8   | 参考例9   | 参考例10  | 参考例11  |
|------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| GLY(oPAEG)1                                                            | 100    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oPAEG)3                                                            |        | 100    |        |        |        |        | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| GLY(oPAEG)6                                                            |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY(oNAEG)2                                                            |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |        |
| GLY3oPA7EG5                                                            |        |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |        |
| GLYoHHPAEG                                                             |        |        |        |        |        | 100    |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 a                                                                  | 157.84 | 67.17  | 36.06  | 77.85  |        |        |        |        |        |        |        |
| 硬化剤 b                                                                  |        |        |        |        | 209.2  | 270.3  | 164.17 |        |        |        |        |
| 硬化剤 c                                                                  |        |        |        |        |        |        |        | 140.66 |        |        |        |
| 硬化剤 e                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        | 171.63 |        |        |
| 硬化剤 h                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 83.9   |        |
| 硬化剤 j                                                                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 83.12  |
| メチルエチルケトン (希釈溶剤)                                                       | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 組成物計(部)                                                                | 357.84 | 267.17 | 236.06 | 277.85 | 409.2  | 470.3  | 364.17 | 340.66 | 371.63 | 283.9  | 283.12 |
| 硬化性樹脂質量(部)                                                             | 238.11 | 158.78 | 131.55 | 168.12 | 256.90 | 302.73 | 223.13 | 198.46 | 220.14 | 183.90 | 183.12 |
| 硬化性樹脂に含まれるグリセロール残基(-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )含有量% | 13.16  | 8.39   | 5.44   | 8.94   | 6.94   | 9.33   | 5.98   | 6.71   | 6.05   | 7.24   | 7.27   |

[0131]

[表10]

|                                                                                                | 参考例1 | 参考例2   | 参考例3   | 参考例4 | 参考例5   | 参考例6   | 参考例7   | 参考例8   | 参考例9   | 参考例10  | 参考例11  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ポリエステル<br>樹脂硬化膜量<br>5g/m <sup>2</sup> の水蒸気<br>透過率<br>40℃90%<br>(g/m <sup>2</sup> ・day)         | 24   | 45     | 60     | 39   | 34     | 45     | 49     | 52     | 56     | 45     | 50     |
| ポリエステル<br>樹脂硬化膜量<br>5g/m <sup>2</sup> の酸素透<br>過率<br>23℃0%<br>(cc/m <sup>2</sup> ・day・<br>atm)  | 15   | 35     | 41     | 10   | 42     | 69     | 31     | 35     | 68     | 36     | 59     |
| ポリエステル<br>樹脂硬化膜量<br>5g/m <sup>2</sup> の酸素透<br>過率<br>23℃90%<br>(cc/m <sup>2</sup> ・day・<br>atm) | 9    | 23     | 32     | 6    | 39     | 43     | 20     | 23     | 49     | 28     | 46     |
| ラミネート強<br>度<br>[N/15mm]<br>PET/硬化樹脂<br>組成物/CPP                                                 | 2.5  | F(5.6) | F(6.8) | 1.9  | F(6.6) | F(6.8) | F(6.2) | F(6.2) | F(6.8) | F(6.6) | F(6.8) |
| ラミネート強<br>度<br>[N/15mm]<br>Ny/硬化樹脂組<br>成物/LLDPE                                                | 2    | 4.9    | F(7.4) | 2.3  | F(7.9) | F(7.9) | F(7.9) | F(7.7) | F(7.9) | F(7.9) | F(7.9) |

[0132] [表11]

|                                                                                | 比較例5   | 比較例6   | 比較例7   | 比較例8   |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| TMP(oPAEG)3                                                                    | 100    |        |        |        |
| EGoPA 600                                                                      |        | 100    |        |        |
| GLY(iPAEG)3                                                                    |        |        | 100    |        |
| GLY(oPAEG)3                                                                    |        |        |        | 100    |
| 硬化剤 a                                                                          | 63.15  | 49.87  | 67.17  | 67.17  |
| 非層状無機化合物 F                                                                     |        |        |        | 50     |
| メチルエチルケトン<br>(希釈溶剤)                                                            | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 組成物計(部)                                                                        | 263.15 | 249.87 | 267.17 | 267.17 |
| 硬化性樹脂質量(部)                                                                     | 155.26 | 143.64 | 158.78 | 158.78 |
| 硬化性樹脂に含まれ<br>るグリセロール残基<br>(=C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> )含有量% | 0      | 0      | 8.39   | 8.39   |
| 硬化性樹脂に含まれ<br>る無機化合物の<br>含有率%                                                   | 0      | 0      | 0      | 23.9   |

[0133]

[表12]

|                                                                                                                                          | 比較例5 | 比較例6   | 比較例7 | 比較例8 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|------|------|
| ポリエステル樹脂硬化膜<br>量 $5\text{g}/\text{m}^2$ の水蒸気透過率<br>$40^\circ\text{C}90\%$<br>( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )                  | 153  | 190    | 測定不可 | 51   |
| ポリエステル樹脂硬化膜<br>量 $5\text{g}/\text{m}^2$ の酸素透過率<br>$23^\circ\text{C}0\%$<br>( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )  | 58   | 108    | 測定不可 | 35   |
| ポリエステル樹脂硬化膜<br>量 $5\text{g}/\text{m}^2$ の酸素透過率<br>$23^\circ\text{C}90\%$<br>( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) | 71   | 45     | 測定不可 | 25   |
| ラミネート強度<br>[N/15mm]<br>PET/硬化樹脂組成物<br>/CPP                                                                                               | 3    | F(6.0) | 測定不可 | 1.5  |
| ラミネート強度<br>[N/15mm]<br>Ny/硬化樹脂組成物<br>/LLDPE                                                                                              | 2    | F(7.9) | 測定不可 | 1.2  |

[0134] この結果、実施例21～31の層状無機化合物を5～44質量%を有するグリセリン骨格含有ポリエステルポリオール樹脂組成物は、塗布量 $5\text{g}/\text{m}^2$ 相当の厚み接着剤層で、いずれも水蒸気透過率が $36\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下と $12\mu\text{m}$ 延伸PETフィルムの $110\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ を大きく下回り良好な水蒸気バリア機能を示した。

また、同実施例では、いずれも酸素透過率( $23^\circ\text{C}0\%\text{RH}$ )が $31\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、酸素透過率( $23^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ )が $25\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下と $12\mu\text{m}$ 延伸PETフィルムの $240\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ を大きく下回る優れた酸素バリア機能も有した。更に、実施例21～31の樹脂組成物を硬化させた樹脂をドライラミネート用接着剤としてPETフィルムとCPPフィルム、若しくはナイロン(Ny)フィルムとLLDPEフィルムを張り合わせた所、良好なラミネート性能を発揮した。

これら水蒸気透過率、酸素透過率、接着性能とも、樹脂組成は同様である

が層状無機化合物を含まない参考例 1 ～ 11 のポリエステルポリオール樹脂組成物に比べ優れる結果を示した。

- [0135] 一方、比較例 5、6 はグリセロールを含まないために水蒸気透過率は 153 ～ 190 g / m<sup>2</sup> · d a y に留まった。更に、比較例 7 ではポリエステルポリオール樹脂のフタル酸をイソフタル酸に変えたところ、溶剤溶解性が失われ、フィルムに塗布できず評価不能であった。加えて、層状ではない無機化合物を添加した比較例 8 では水蒸気透過率、酸素透過率の低下（即ちバリア向上）が見られなかった上、ラミネート強度が無機化合物の添加前に比べ半分以上に低下する結果となった。

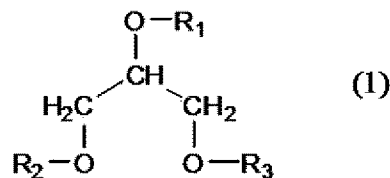
### 産業上の利用可能性

- [0136] 本発明のバリア材用樹脂組成物は、ガス、又は水蒸気バリア性を有するので、前記包装材用のフィルムラミネート用プライマーやラミネート用接着剤の他、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材や接着剤や封止剤、建築材料用コーティング材や接着剤、工業材料用コーティング材や接着剤や封止材、前記バリア性を所望される用途であれば好適に使用できる。

## 請求の範囲

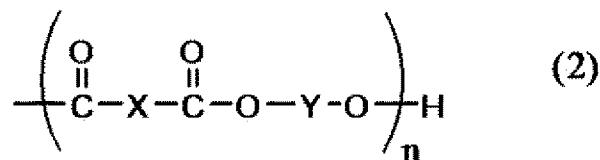
[請求項1] 一般式（１）で表されるポリエステルポリオール、及び硬化剤を含有してなるポリエステル樹脂組成物。

[化1]



（式（１）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、各々独立に、水素原子、又は一般式（２）

[化2]



（式（２）中、 $n$ は１～５の整数を表し、 $\text{X}$ は、置換基を有してもよい１，２－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，３－アントラキノンジイル基、及び２，３－アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基、又は置換基を有してもよい１，２－フェニレン基、１，２－ナフチレン基、２，３－ナフチレン基、２，３－アントラキノンジイル基、及び２，３－アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基の水素添加反応により得られる基を表し、 $\text{Y}$ は炭素原子数２～６のアルキレン基を表す）で表される基を表す。但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうち少なくとも一つは、一般式（２）で表される基を表す。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表されるポリエステルポリオールのグリセロール残基を、ポリエステル樹脂組成物中に５質量％以上含有する請求項１に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項3] 前記硬化剤がイソシアネート化合物である請求項１又は２に記載の

ポリエステル樹脂組成物。

- [請求項4] 前記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、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トルエンジイソシアネート若しくはキシレンジイソシアネートと分子内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコールとの反応生成物、又はトルエンジイソシアネート、キシ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、若しくはポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの水素添加反応により得られるイソシアネート化合物である請求項3に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を、バリア材用樹脂組成物として用いるポリエステル樹脂組成物。
- [請求項6] バリア材用樹脂組成物が、ガスバリア材用樹脂組成物である請求項5に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項7] バリア材用樹脂組成物が、酸素バリア材用又は水蒸気バリア材用樹脂組成物である請求項5に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項8] さらに層状無機化合物を含有する請求項1～7の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項9] 層状無機化合物が、水に対して非膨潤性である請求項8に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項10] 層状無機化合物が、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を含有するものである請求項8又は9に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項11] ポリエステルポリオール、硬化剤、及び層状無機化合物の総質量を100質量部とした場合、層状無機化合物の含有量が5～50質量部である請求項8～10の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項1～11の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を硬化させてなるコーティング剤。
- [請求項13] 請求項1～11の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を硬化さ

せてなる接着剤。

[請求項14]      請求項1～11の何れかに記載のポリエステル樹脂組成物を硬化させた樹脂層を有するフィルム。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084440

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/06(2006.01)i, C09J167/00(2006.01)i, C09J175/06(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(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)

C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10, B32B27/00-27/42

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS/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<br>Y    | DD 78100 A1 (Hans-Ulrich Schimpfle, Joachim Jonsch),<br>05 December 1970 (05.12.1970),<br>claims; [Beispiel 4], [Beispiel 6]; column 3,<br>lines 27 to 30<br>(Family: none)                             | 1-6, 12-14<br>7-11    |
| X<br>Y    | DD 113923 A1 (Horst Heinrich, Gerd Muller-Hagen, Michael Reichelt, Helmut Romanowski),<br>05 July 1975 (05.07.1975),<br>claims; [Ausführungsbeispiel 1] to<br>[Ausführungsbeispiel 5]<br>(Family: none) | 1-6, 12-14<br>7-11    |

☒ 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  
01 April, 2014 (01.04.14)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/084440

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | GB 2034726 A (Imperial Chemical Industries Ltd.),<br>11 June 1980 (11.06.1980),<br>claims; examples 1 to 3; specification, page 2,<br>left column, lines 16 to 36<br>(Family: none)                                                                  | 1-6, 12-14<br>7-11    |
| X<br>Y    | JP 63-6013 A (Bayer AG.),<br>12 January 1988 (12.01.1988),<br>claims; table 1, example no.8; page 7, upper<br>left column, lines 14 to 19<br>& US 4757097 A & EP 250967 A2                                                                           | 1-6, 12-14<br>7-11    |
| X<br>Y    | WO 2011/162160 A1 (DIC Corp.),<br>29 December 2011 (29.12.2011),<br>claims; preparation example 19; paragraph<br>[0070]<br>& US 2013/0158186 A1 & EP 2583824 A1                                                                                      | 1-14<br>7-11          |
| P, X      | WO 2013/005767 A1 (DIC Corp.),<br>10 January 2013 (10.01.2013),<br>claims; examples; paragraph [0084]<br>& JP 2013-14722 A                                                                                                                           | 1-14                  |
| P, X      | WO 2013/027609 A1 (DIC Corp.),<br>28 February 2013 (28.02.2013),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                               | 1-14                  |
| P, X      | WO 2013/097057 A1 (DIC CORP.),<br>04 July 2013 (04.07.2013),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                                   | 1-14                  |
| A         | RU 2074216 C1 (Nauchno-issledovatel'skij<br>institut polimernykh materialov),<br>27 February 1997 (27.02.1997),<br>claims<br>(Family: none)                                                                                                          | 1-14                  |
| A         | WO 2006/022431 A1 (Independent Administrative<br>Institution National Institute for Materials<br>Science),<br>02 March 2006 (02.03.2006),<br>Background Art; Problems that the Invention is<br>to solve<br>& US 2007/0259992 A1 & DE 112005002057 T5 | 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. C08L67/00(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C09D167/00(2006.01)i, C09D175/06(2006.01)i, C09J167/00(2006.01)i, C09J175/06(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/40(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. C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10, B32B27/00-27/42                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                       |                                                       |             |
| 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<br>日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年<br>日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年<br>日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                       |                                                       |             |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                       |                                                       |             |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                        |             |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | DD 78100 A1 (Hans-Ulrich Schimpfle, Joachim Jonsch) 1970.12.05, 特許請求の範囲, [Beispiel 4], [Beispiel 6], 第3欄第27～30行等 (ファミリーなし)                                            | 1-6, 12-14<br>7-11                                    |             |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | DD 113923 A1 (Horst Heinrich, Gerd Muller-Hagen, Michael Reichelt, Helmut Romanowski) 1975.07.05, 特許請求の範囲, [Ausführungsbeispiel 1]～[Ausführungsbeispiel 5]等 (ファミリーなし) | 1-6, 12-14<br>7-11                                    |             |
| <input checked="" 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                       |                                                       |             |
| 国際調査を完了した日<br>0 1 . 0 4 . 2 0 1 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                       | 国際調査報告の発送日<br>1 5 . 0 4 . 2 0 1 4                     |             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>前田 孝泰<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J 9 4 5 6 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                     |                    |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号     |
| X<br>Y                | GB 2034726 A (Imperial Chemical Industries Limited) 1980.06.11,<br>特許請求の範囲, [Example 1]～[Example 3], 明細書第2頁左欄第16～<br>36行等 (ファミリーなし) | 1-6, 12-14<br>7-11 |
| X<br>Y                | JP 63-6013 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1988.01.12,<br>特許請求の範囲, [第1表]の実施例番号[8], 第7頁左上欄第14～19行<br>等 & US 4757097 A & EP 250967 A2           | 1-6, 12-14<br>7-11 |
| X<br>Y                | WO 2011/162160 A1 (D I C株式会社) 2011.12.29, 請求の範囲, [製<br>造例19], [0070]等 & US 2013/0158186 A1 & EP 2583824 A1                          | 1-14<br>7-11       |
| P X                   | WO 2013/005767 A1 (D I C株式会社) 2013.01.10, 請求の範囲, 実<br>施例欄, [0084]等 & JP 2013-14722 A                                                | 1-14               |
| P X                   | WO 2013/027609 A1 (D I C株式会社) 2013.02.28, 請求の範囲, 実<br>施例欄等 (ファミリーなし)                                                                | 1-14               |
| P X                   | WO 2013/097057 A1 (DIC CORPORATION) 2013.07.04, claims, examples<br>(ファミリーなし)                                                       | 1-14               |
| A                     | RU 2074216 C1 (Nauchno-issledovatel'skij institut polimernykh<br>materialov) 1997.02.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                          | 1-14               |
| A                     | WO 2006/022431 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2006.03.02,<br>[背景技術]欄, [発明が解決しようとする課題]欄<br>& US 2007/0259992 A1 & DE 112005002057 T5           | 1-14               |