

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6532469号
(P6532469)

(45) 発行日 令和1年6月19日 (2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日 (2019.5.31)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 7/04 (2006.01)	C O 8 J 7/04 E
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
C O 9 D 133/00 (2006.01)	C O 9 D 133/00
C O 9 D 5/00 (2006.01)	C O 9 D 5/00 D
請求項の数 16 (全 24 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-541171 (P2016-541171)	(73) 特許権者	510173292
(86) (22) 出願日	平成26年12月19日 (2014.12.19)		トーレ・フィルムズ・ヨーロッパ
(65) 公表番号	特表2017-510666 (P2017-510666A)		フランス国 サン モーリス ド ペノ
(43) 公表日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		エフーO1700、ブラス ダルメニイ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/053467	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02015/092329		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成29年12月6日 (2017.12.6)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	1363002	(74) 代理人	100101373
(32) 優先日	平成25年12月19日 (2013.12.19)		弁理士 竹内 茂雄
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリマーフィルムを被覆するための組成物、被覆方法、及び得られる複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーフィルムの下塗り層として用いられる被覆組成物であって：

・アクリル及び／又はメタクリルポリマーの全重量に対して少なくとも50重量%のゲル含量を有し、高度に架橋されたラテックスの形態である、少なくとも1種類のアクリル及び／又はメタクリルポリマー；

・少なくとも1種類の架橋剤；

・スルホニルオキシ基を有する少なくとも1種類の水溶性又は水分散性ポリエステル；
を含み、

前記架橋剤は、高度に架橋されたアクリル及び／又はメタクリルポリマーに加えられ、
粒子の形態の前記ポリマーの界面架橋を可能にし、

前記アクリル及び／又はメタクリルポリマーは、アクリル及び／又はメタクリルモノマーの全重量を基準として、60重量%未満の部分的に親水性のモノマーを含む、前記被覆組成物。

【請求項 2】

アクリル及び／又はメタクリルポリマーが水相中に分散しているポリマー粒子の形態である、請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 3】

架橋剤がアミンベースの樹脂、好ましくはメラミンアルデヒド、ベンゾグアナミンアルデヒド、又はその誘導体である、請求項 1 及び 2 のいずれかに記載の被覆組成物。

10

20

【請求項 4】

架橋剤に対するアクリル及び／又はメタクリルポリマーの重量基準の割合（重量／重量）が、 $95/5 \sim 70/30$ の間、より好ましくは $90/10 \sim 75/25$ の間、更により好ましくは $85/15 \sim 80/20$ の間である、請求項 1～3 のいずれかに記載の被覆組成物。

【請求項 5】

スルホニルオキシ基を有する水溶性又は水分散性ポリエステル含量が、アクリル及び／又はメタクリルポリマーの乾燥重量に対して $2 \sim 30$ 重量%の間、より好ましくは $5 \sim 20$ 重量%の間、更により好ましくは $8 \sim 12$ 重量%の間である、請求項 1～4 のいずれかに記載の被覆組成物。

10

【請求項 6】

以下の：

（a）基材を与え；
（b）場合によっては、基材の物理的表面处理を行い；
（c）基材の少なくとも 1 つの面を、請求項 1～5 のいずれかに記載の被覆組成物で被覆し；そして

（d）被覆を架橋して下塗り層を得て、ここで、下塗り層の中で、高度に架橋されたアクリル及び／又はメタクリルポリマーが粒子の形態で界面架橋され、下塗り層の表面における遊離酸官能基の残留レベルは、下塗り層中に含まれるポリマーの全重量に対して少なくとも 5 重量%である；

20

工程を実施することを特徴とする、下塗り層の少なくとも 1 つの層で基材を被覆する方法。

【請求項 7】

基材が、ポリエステルフィルム、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルムであり、その厚さは、好ましくは $150 \mu\text{m}$ （マイクロメートル）以下、より好ましくは $4 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の間、より好ましくは $4 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の間、更により好ましくは $4 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ の間である、請求項 6 に記載の被覆方法。

【請求項 8】

基材上に得られる下塗り層が、 200 nm （ナノメートル）以下、より好ましくは $40 \text{ nm} \sim 120 \text{ nm}$ の間、より好ましくは $50 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の間、更により好ましくは $60 \text{ nm} \sim 90 \text{ nm}$ の間の厚さ E を有する、請求項 6 及び 7 のいずれかに記載の被覆方法。

30

【請求項 9】

基材の被覆をインラインで行う、請求項 6～8 のいずれかに記載の被覆方法。

【請求項 10】

請求項 6～9 のいずれかに記載の方法によって得られる下塗り層で被覆された基材の上に、下塗り層と反応させることができる被覆を施すことから構成される工程を含む、複合材料の製造方法。

【請求項 11】

被覆が、

40

・少なくとも 1 種類の金属及び／又は少なくとも 1 種類の金属酸化物の少なくとも 1 つの層；

・少なくとも 1 つのインクの層；及び

・少なくとも 1 つの接着剤の層；

から選択され；

好ましくは、被覆は少なくとも 1 種類の金属、特にアルミニウムの少なくとも 1 つの層から構成される、請求項 10 に記載の複合材料の製造方法。

【請求項 12】

請求項 10 又は請求項 11 に記載の方法によって得られる複合材料。

【請求項 13】

50

被覆が、少なくとも１種類の金属及び／又は少なくとも１種類の金属酸化物の少なくとも１つの層であり、 $1\text{ cc}/\text{m}^2/\text{日}$ 以下の酸素及び水蒸気透過速度を有する、請求項１２に記載の複合材料。

【請求項１４】

被覆が、少なくとも１種類の金属及び／又は少なくとも１種類の金属酸化物の少なくとも１つの層であり、湿潤及び乾燥条件下での被覆の接着力は少なくとも $500\text{ g F}/38\text{ mm}$ である、請求項１２又は１３のいずれかに記載の複合材料。

【請求項１５】

基材が、部分的に、基材それ自体、及び／又は被覆基材、及び／又は被覆され下塗り層が施された基材に由来するリサイクル製品を含む、請求項１２～１４のいずれかに記載の複合材料。

10

【請求項１６】

請求項１２～１５のいずれかに記載の複合材料、或いは請求項１０又は１１のいずれかに記載の方法の結果として得られる複合材料を含むことを特徴とする、食品及び非食品包装材、グラフィックアート用のフィルム又はシート、装飾用のフィルム又はシート、基材保護用のフィルム又はシート、並びに建築部門において断熱及び湿気に対する保護のためのフィルム又はシートからなる群から選択される物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

20

本発明の技術分野は、プラスチックフィルム、特にポリエステルフィルムの分野である。より正確には、本発明は、ポリマーフィルムを被覆して、一方ではフィルムと最終被覆の間の接着性を向上させ、他方では良好なバリア特性を有する被覆フィルムを与えることを可能にすることを目的とする組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

プラスチックフィルム、特にポリエステルフィルムは、熱安定性、寸法安定性、耐化学薬品性、及び比較的高い表面エネルギーに関するそれらの優れた特性で周知である。これらは非常に強靱な材料であり、特に種々の被覆のための基材として需要がある。基材としてプラスチックフィルム及び被覆を含む複合材料は、包装、特に食品包装；基材の保護；グラフィックアート用、例えば印刷又は描画のためのフィルム又はシート；及び金属化フィルムなどの数多くの用途を有する。

30

【０００３】

しかしながら、これらの複合材料は、かかる基材、特にポリエステルフィルムと、それらの被覆の間の不十分な接着性を有し、これによりそれらの使用が非効率及び／又は信頼できず、したがって好適でないものになるという欠点を有する。これらの接着性の問題は、複合材料が高い応力にかけられる際に特に顕著である。例えば、食品部門においては、包装は、高温充填、低温殺菌、及び滅菌のためのプロセスにおいて高湿及び高温の条件にかけられる可能性がある。これらの状況においては、金属被覆はPETフィルムに適切に接着しないことが知られている。この接着性の欠落又は損失は、期待される酸素及び水蒸気に対するバリア効果が失われ、これによって食品内容物の品質悪化が引き起こされ、健康リスクがもたらされることを意味する。

40

【０００４】

過去において、基材とその被覆の間の結合のこの問題を解決する試みにおいて幾つかの解決策が提案されている。而して、フィルムの表面上の物理的処理（火炎処理、コロナ放電、研磨処理）、又は物理化学的処理（酸による処理、化学官能基のグラフト）が試験されている。これらの種々の処理は多くの欠点を有しているので、中間被覆を施すことが好ましかった。

【０００５】

この中間被覆（一般に下塗り層とも呼ばれる）は、一方で基材への良好な接着性を有し

50

、他方では被覆への良好な接着性を有するように設計されている。この被覆を製造するための数多くのポリマー又はコポリマーが提案されている。特許US - 2794742、US - 2627088、及びFR - 1428831においては、結合プライマーとして最も好適なポリマーはアクリルポリマーであると述べられている。この下塗り層は、有機溶液又は水性エマルジョンで被覆することによって基材に施される。これらのアクリルポリマーを使用することの1つの欠点は、アクリルベースの被覆の形成は、最終被覆のそれぞれのタイプ、及びしたがって実現しうる最良の接着性を有する被覆フィルムのそれぞれの使用に適合させなければならないことである。これは、製造者が一団の種々の溶液を所有する必要があることを意味する。したがって、可能な限り汎用性があり、被覆組成物をそれぞれの最終被覆に適合させる工程を除外することを可能にする、その基材への最終被覆の接着性を向上させる被覆が求められている。特許出願EP - 0260203において、この問題に対する解決策が提案されている。この特許出願においては、少なくとも1種類の芳香族ジカルボン酸及び少なくとも1種類の脂肪族ジオールから誘導され、複数のスルホニルオキシ基を含む有効量の水分散性ポリエステルが存在下において、アクリル性の少なくとも1種類のモノマーを水相ラジカル重合することによって得られる変性ポリマーが記載されている。この配合物を用いて得られる接着性に関する結果は良好であるが、更なる改良が望ましい。

10

【0006】

更に、複合材料が酸素及び水蒸気に対する良好なバリア特性を有することもまた望ましい。長時間にわたる材料のバリア特性の維持は、一般に基材と材料上の被覆の間の接着性に関係しているが、材料のバリア効果の当初の質は独立した特性である。材料のバリア効果を向上させるために従来用いられている1つの手段は、下塗り層の組成物における架橋度を増加させることから構成される。しかしながら、この技術的解決策は限定された効果しか有しない。即ち、架橋剤の濃度を増加させると、バリア効果のレベルは速やかに横這い状態に達して、その値は要求に対して不十分なままであったことが見出された。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】US - 2794742

【特許文献2】US - 2627088

【特許文献3】FR - 1428831

【特許文献4】EP - 0260203

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このような状況において、本発明の1つの目的は、ポリマーフィルムと被覆の間の下塗り層として用いると向上したバリア特性を有して得られる複合材料を与えることができる、ポリマーフィルム、特にポリエステルフィルムのための新規な被覆組成物を提案することである。更に、これらの複合材料は有利には従来技術におけるものと同等に良好であるか又は更により良好である接着特性を有し、これらの接着特性は高温及び湿った条件下で維持され、特にこの複合材料は水に対して非感受性であることが望ましい。更に、他の目標は、本被覆組成物が可能な限り汎用性であることである。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、特定の添加剤を含む新規な被覆組成物によってこれらの目的を達成することができたことを見出した。

第1の形態によれば、本発明は、

・アクリル及び/又はメタクリルポリマーの全重量に対して少なくとも50重量%のゲル含量を有する少なくとも1種類のアクリル及び/又はメタクリルポリマー；

・少なくとも1種類の架橋剤；

50

・スルホニルオキシ基を有する少なくとも１種類の水溶性又は水分散性ポリエステル；を含む被覆組成物に関する。

【００１０】

本発明はまた、以下の：

（ａ）基材を用い；

（ｂ）場合によっては、基材の物理的表面処理を行い；

（ｃ）基材の少なくとも１つの面を上記に記載の被覆組成物で被覆し；そして

（ｄ）下塗り層を得るために被覆を架橋し、ここで下塗り層の表面における遊離酸官能基の残留レベルは、下塗り層中に含まれるポリマーの全重量に対して少なくとも５重量％である；

工程を実施することを特徴とする、結合プライマーの少なくとも１つの層で基材を被覆する方法にも関する。

【００１１】

その他の形態によれば、本発明は、上記記載の下塗り層が被覆された基材上の下塗り層と反応させることができる被覆を施すことから構成される工程を含む、複合材料の製造方法に関する。

【００１２】

最後に、本発明は、本方法によって得られるか又は得ることができる複合材料、並びにかかる複合材料を含む食品及び非食品包装材、グラフィックアート用のフィルム又はシート、装飾用のフィルム又はシート、基材保護用のフィルム又はシート、並びに建築部門における断熱及び湿気に対する保護のためのフィルム又はシートからなる群から選択される物品に関する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】図１は、本発明にしたがう被覆方法のインラインの態様の図である。

【図２】図２は、本発明にしたがって得られる複合材料を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本明細書の関連においては、「～の間」という用語は、示されている限界値を包含するものと解釈すべきである。

本発明による被覆組成物は、

・アクリル及び／又はメタクリルポリマーの全重量に対して少なくとも５０重量％のゲル含量を有する少なくとも１種類のアクリル及び／又はメタクリルポリマー；

・少なくとも１種類の架橋剤；

・スルホニルオキシ基を有する少なくとも１種類の水溶性又は水分散性ポリエステル；を含む。

【００１５】

この被覆組成物は、好ましくは水性分散液の形態である。

本発明によるアクリル及び／又はメタクリルポリマーは、アクリル及び／又はメタクリルモノマーを含む。これは、異なるタイプのもの：疎水性モノマー、親水性モノマー、及び部分的に親水性のモノマーであってよいモノマーで構成される。好ましくは、本発明によるアクリル及び／又はメタクリルポリマーは、

（ｉ）アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、又はこの２つの混合物の少なくとも１種類の部分的に親水性のモノマー（これらのモノマーのアルキル基は１又は２個の炭素原子を含む）；

（ｉｉ）アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、又はこの２つの混合物の少なくとも１種類の疎水性モノマー（これらのモノマーのアルキル基は線状又は分岐であり、少なくとも４個の炭素原子を含む）；

（ｉｉｉ）少なくとも１種類の親水性モノマー；を含む。

【0016】

本発明のために用いることができる部分的に親水性のモノマーとしては、アルキル基が1又は2個の炭素原子を有するアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが挙げられる。好ましい部分的に親水性のモノマーは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びこれらの混合物であり、メチルメタクリレート及びエチルアクリレートが最も好ましい。

【0017】

モノマーの全重量を基準とする部分的に親水性のモノマーの量は、好ましくは少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも30重量%、より好ましくは40～60重量%の間、更により好ましくは50～60重量%の間である。

10

【0018】

本発明のために用いることができる疎水性モノマーとしては、アルキル基が線状又は分岐であり、少なくとも4個の炭素原子を含むアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが挙げられる。アルキル基は、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、エチル-2-ヘキシル、デシル、ドデシル、及びオクタデシルからなる群から選択することができる。好ましい疎水性モノマーは、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、及びこれらの混合物である。

【0019】

モノマーの全重量と基準とする疎水性モノマーの量は、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%である。

20

本発明において用いることができる親水性モノマーは、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートモノマーと共重合させることができ、水溶性であるモノマーである。親水性モノマーは、モノオレフィン性モノカルボン酸、モノオレフィン性ジカルボン酸、及びこれらの混合物から選択することができる。親水性モノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸のオリゴマー、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい酸は、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの混合物である。

【0020】

モノマーの全重量を基準とする親水性モノマーの量は、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%である。

30

上記に記載の疎水性、親水性、及び部分的に親水性のモノマーの合計重量は、好ましくは、本発明によるアクリル及び/又はメタクリルポリマーを構成するモノマーの全重量の少なくとも60%、より好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも80%、更により好ましくは少なくとも90%を示す。これらの疎水性、親水性、及び部分的に親水性のモノマーと異なるモノマーの重量%は、モノマーの全重量に対して好ましくは20%未満、より好ましくは10%未満、更により好ましくは5%未満である。好ましくは、本発明によるアクリル及び/又はメタクリルポリマーは、上記に記載の疎水性、親水性、及び部分的に親水性のモノマーで構成されるか又は実質的に構成される。

【0021】

有利なことに、本発明によるアクリル及び/又はメタクリルポリマーには、食品用途に適合しないモノマー、例えばアクリルアミドタイプ、芳香族ジカルボン酸タイプ又はそのエステル(特にフタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸、並びに対応するエステル)、スチレンタイプ、アルキルフェノールタイプ、又はブタジエンタイプのモノマーからなる群から選択されるモノマーを含ませる必要がない。

40

【0022】

好ましくは、本発明によるアクリル及び/又はメタクリルポリマーは、

(i)メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びこれらの混合物から選択される少なくとも30%の1種類又は複数の部分的に親水性のモノマー；

(ii)場合によっては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、又はこの

50

2つの混合物の少なくとも1種類の疎水性モノマー（これらのモノマーのアルキル基は、線状又は分岐で、少なくとも4個の炭素原子を含む）；

（ i i i ）アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの混合物から選択される少なくとも10%の1種類又は複数の親水性モノマー；
を含む。

【0023】

本発明によるアクリル及び／又はメタクリルポリマーは、好ましくはポリマー粒子の形態である。これらの粒子は水相中に分散させることができる。好ましくは、ポリマー粒子は小さく、粒子の平均径は100nm未満であってよい。その結果として、ポリマー粒子の表面積は非常に大きい。

10

【0024】

本発明によれば、アクリル及び／又はメタクリルポリマーは、アクリル及び／又はメタクリルポリマーの全重量を基準として少なくとも50重量%のゲル含量を有する。ポリマーのゲル含量はポリマー中の不溶物質の割合を示し、したがってこれはポリマーの架橋のレベルを特徴付けることができる。アクリル及び／又はメタクリルポリマーの粒子のゲル含量は、ソックスレー抽出器を用いて以下の技術によって測定される。

【0025】

1gのアクリル及び／又はメタクリルポリマーを、予め秤量したセルロースカプセル中に配置する。フラスコに100mLのテトラヒドロフラン（THF）溶媒を充填し、窒素雰囲気下で静置する。油浴を用いて系を95℃に加熱する。95℃において、窒素流を減少させて、ガラスカラムの周囲にアルミニウム箔を配置して、それを高温状態に維持し、壁上でのTHFの凝縮を阻止する。THFが蒸発して、カプセル中で滴下する時点で抽出を開始して、架橋していないアクリル及び／又はメタクリルポリマーを溶解する。抽出は7時間かかる。次に、カプセルを105℃において一晩乾燥する。

20

【0026】

ゲル含量（G）は、次式：

$$G(\%) = [(W_f - W_c) \times 100] / W_i$$

（式中、

W_fは、カプセル及び不溶ポリマーの最終、即ち乾燥後の重量であり；

W_cは、カプセルの重量であり；そして

W_iは、乾燥したポリマーの重量である）

30

を用いて算出される。

【0027】

簡単にするために且つ慣習により、アクリル及び／又はメタクリルポリマーの全重量に対して少なくとも50重量%のゲル含量を有するアクリル及び／又はメタクリルポリマー、或いはその水性分散液は、「ラテックス」という用語によって示すことができる。

【0028】

本発明においては、被覆組成物は少なくとも1種類の架橋剤を更に含む。架橋剤とは、アクリル及び／又はメタクリルポリマーに加えて、特にアクリル及び／又はメタクリルポリマーのヒドロキシ及びカルボキシル官能基によってポリマー鎖の間に架橋反応を生起させる添加剤を意味する。而して、この架橋によって1以上の三次元ネットワークの形成が生起する。本発明によるアクリル及び／又はメタクリルポリマーは既に高度に架橋されているので、加える架橋剤は分子内架橋を与えることは意図していない。本発明者らは、この架橋剤は、粒子の形態のポリマーの界面架橋を可能にし、特にアクリル及び／又はメタクリル粒子によって形成されるフィルムの表面を分極する薬剤として用いられると考える。

40

【0029】

当業者に公知の架橋剤が本発明を実施するために好適である可能性がある。架橋剤はアミンベースの樹脂、特にメラミンアルデヒド、ベンゾグアナミンアルデヒド、又はこれらの誘導体であってよい。アミンベースの樹脂は種々の官能性部位を有する複雑な混合物で

50

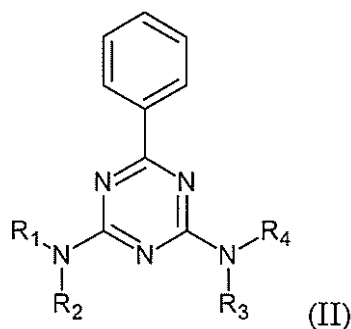
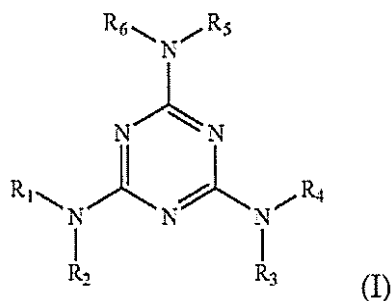
あり、これらは通常は、ホルムアルデヒドをアミンと縮合させ、次に得られるメチロール基をアルコールでアルキル化することによって合成される。

【 0 0 3 0 】

用いる幾つかの架橋剤は、式 (I) のメラミンアルデヒド樹脂、又は式 (I I) のベンゾグアナミンアルデヒド樹脂：

【 0 0 3 1 】

【 化 1 】



【 0 0 3 2 】

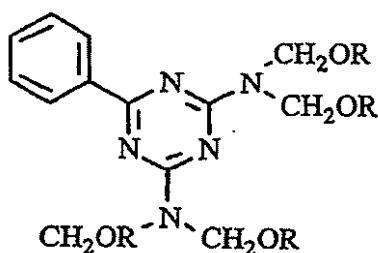
(式中、 $R_1 \sim R_6$ は、互いに独立して、 $-H$ 、 $-CH_2OH$ 、及び $-CH_2OR_7$ (R_7 は $C_1 \sim C_5$ アルキル基である) から選択される) である。

【 0 0 3 3 】

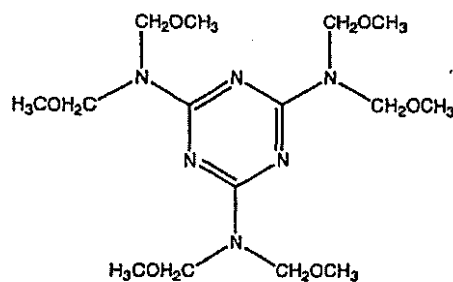
本発明において好ましく用いられるアミンベースの樹脂は、Cymel 1123 (登録商標) (ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒドのメチル化及びエチル化樹脂：最小固形分 98%)、及び Cymel 303LF (登録商標) (反応性アルコキシ基を有するメラミン - ホルムアルデヒドのメチル化樹脂：最小固形分 98%) であり、これらのそれぞれの化学構造を下記に与える。

【 0 0 3 4 】

【 化 2 】



Cymel 1123



Cymel 303

【 0 0 3 5 】

(式中、 R は CH_3 又は C_2H_5 であってよい)

これらの樹脂は Cytec Industries Inc. から販売されている。

最良の性能は、

・ 部分メチル化又は更に良好には高度にメチル化されているアミンベースの樹脂から選択される架橋剤；及び / 又は

・ 80 より高い温度で迅速に硬化させることができる架橋剤；及び / 又は

・ 水性媒体中でアクリルポリマーと混合した後に、好ましくは 48 時間より長い長時間安定性を有する架橋剤；
によって得られる。

【 0 0 3 6 】

架橋剤の官能基と、アクリル及び / 又はメタクリルポリマー上の利用できるカルボキシ

10

20

30

40

50

ル、ヒドロキシ、アミド、及びノ又はメチロール基を、酸触媒の存在下で反応させることができる。酸触媒は、ブロックされていてもいなくてもよい。本発明のために好適な酸触媒としては、鉍酸、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、シュウ酸、マレイン酸、ヘキサミン酸、リン酸、フタル酸、ポリマーと共重合したアクリル酸を述べるができるが、これらに限定されない。最も通常的に用いられる触媒はパラトルエンスルホン酸である。触媒の最適量は、アクリル及びノ又はメタクリルポリマーの目標の酸性度及び硬化温度の関数である。

【0037】

これらの架橋剤は、一般に140より高い温度から良好な反応性を示す。メラミン-ホルモールタイプの架橋剤は、通常は100より高い最低活性化温度を有し、これは本発明方法のために好適であり、また水の蒸発によるポリマーの乾燥温度、及びしたがって架橋した被覆の形成にも対応する。

10

【0038】

本発明による被覆組成物において、架橋剤に対するアクリル及びノ又はメタクリルポリマーの重量割合(重量/重量)は、好ましくは95/5~70/30の間、より好ましくは90/10~75/25の間、更により好ましくは85/15~80/20の間である。

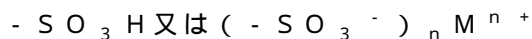
【0039】

更に、本発明による被覆組成物は、スルホニルオキシ基を有する少なくとも1種類の水溶性又は水分散性ポリエステルを含む。「水分散性ポリマー」とは、本発明においては水と安定な均一な分散液を形成するポリマーを意味する。

20

【0040】

スルホニルオキシ基は、一般式：



(式中、nは1又は2の値を有し、Mは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類イオン、又は第4級アンモニウムを表す)の基として定義される。

【0041】

スルホニルオキシ基を有するポリエステルは、1種類以上の芳香族ジカルボン酸を、1種類以上の脂肪族ジオール、及び少なくとも1つのスルホニルオキシ基を含む少なくとも1種類の二官能性化合物と重縮合することによって得ることができる。

30

【0042】

用いることができる芳香族ジカルボン酸の中では、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、オキシ-4,4'-ジ安息香酸、ビス(ヒドロキシカルボニル-4-フェニル)スルホン、及びジヒドロキシカルボニル-4,4'-ベンゾフェノンを述べることができる。これらの酸は、単独又は混合して用いることができる。芳香族ジカルボン酸は、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、及びこれらの混合物から選択される。3~15個の炭素原子を含む脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、コハク酸、及びドデカン二酸を芳香族ジカルボン酸と組み合わせることができる。

40

【0043】

用いることができるジオールの中では、エチレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール(又はネオペンチルグリコール)、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、シクロヘキサンジメタノール、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、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、又はデカメチレングリコールを述べることができる。好ましくは、ジオールは、単独か或いは互いと及びノ又は他のジオールと混合したエチレングリコール及びそのオリゴマーから選択される。エチレングリコールのオリゴマーは、式： $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ (式中、nは2~10の間の整

50

数である)によって表される。

【0044】

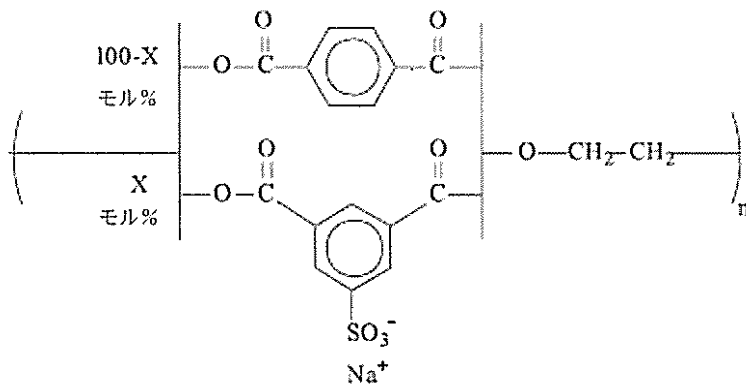
最後に、少なくとも1つのスルホニルオキシ基を含む二官能性化合物は、上記規定の少なくとも1つのスルホニルオキシ基を含み、重縮合によって二酸及び/又はジオールと反応させることができる少なくとも2つの官能基を含む化合物から選択することができる。例えば、スルホニルオキシ基を有する芳香族ジカルボン酸、例えばスルホテレフタル酸、スルホイソフタル酸、スルホフタル酸、4-ヒドロキシスルホニル-ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、又はこれらの誘導体、特にこれらのエステルアルカリ金属塩を述べることができる。

【0045】

例えば、本発明によるスルホニルオキシ基を有する水溶性又は水分散性ポリエステルは、次の化学式：

【0046】

【化3】



【0047】

(式中、Xは20の値を有する)

に対応してよい。

スルホニルオキシ基を有する水溶性又は水分散性ポリエステルは、従来技術において、例えば特許出願E P - 0 2 6 0 2 0 3において記載されている。更に、本発明において用いることができるポリエステルは商業的に入手できる。

【0048】

本発明による被覆組成物において、スルホニルオキシ基を有する水溶性又は水分散性ポリエステルの含量は、アクリル及び/又はメタクリルポリマーの乾燥重量に対する乾燥重量基準で、好ましくは2～30重量%の間、より好ましくは5～20重量%の間、更に好ましくは8～12重量%の間である。

【0049】

本発明の変形においては、被覆組成物に添加剤、特に無機充填剤、又は水中に分散している有機若しくは無機粒子を更に含ませることができ、これらは被覆後の基材の滑動を制御する目的を有する。しかしながら好ましくは、本発明による被覆組成物は、接着促進剤、例えばサイトレート、アジペート、又はエポキシ化植物油を含まない。

【0050】

被覆組成物は、本化合物を好ましくは水中で混合することによって得ることができる。その後は、組成物は水性分散液の形態である。組成物の乾燥抽出物は、組成物の全重量に対して5～40重量%の間、好ましくは10～30重量%の間であってよい。

【0051】

本発明者らは、上記に記載の被覆組成物は、ポリマーフィルムと被覆の間の下塗り層として用いることができ、全く予期しなかったことに、得られる複合材料に、従来技術におけるものと同等に良好か、又はそれよりも更に良好な接着特性を与えるだけでなく、向上したバリア特性も与えるという点で特に有用であることを見出した。

【 0 0 5 2 】

本発明はまた、結合プライマーの少なくとも1つの層で基材を被覆する方法にも関する。

被覆方法のための基材は、好ましくは可撓性の固体基材である。これは特にポリマーフィルムであってよい。特に、ポリエステルフィルムを用いる。ポリエステルは、1種類以上の芳香族ジカルボン酸（例えばテレフタル酸、イソフタル酸）又はそれらの誘導体（ハロゲン化物、エステル）と、少なくとも1種類のアルキレングリコール（例えば、エチレングリコール；プロパン - 1, 3 - ジオール；ブタン - 1, 4 - ジオール）との重縮合の生成物である。好ましくは、これらは、テレフタル酸又はテレフタル酸と他の芳香族ジカルボン酸（例えばイソフタル酸）の混合物から誘導されるポリエステルであり、混合物のテレフタル酸含量は、ポリマーが延伸後に実質的に結晶質であるのに十分なものである。

10

【 0 0 5 3 】

好ましくは、配向によって結晶化することができ、1種類以上の芳香族ジカルボン酸又はその誘導体（例えば低級脂肪族アルコールのエステル又はハロゲン化物）及び1種類以上の脂肪族ジオール（グリコール）から出発して通常の方法で得ることができるフィルム形成性線状ポリエステルの本発明において用いる。

【 0 0 5 4 】

ベースフィルムを構成するポリエステルは、二軸延伸半結晶質フィルムを得るために通常用いられているポリエステルから選択することができる。芳香族酸の例として、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン - 2, 5 - ジカルボン酸、及びナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸を述べることができる。これらの酸は、少量の1種類以上の脂肪族又は脂環式ジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、テトラ - 又はヘキサヒドロテレフタル酸と組み合わせることができる。脂肪族ジオールの非限定的な例として、エチレングリコール、プロパン - 1, 3 - ジオール、及びブタン - 1, 4 - ジオールを述べることができる。これらのジオールは、少量の、炭素に関してより濃密な1種類以上の脂肪族ジオール（例えばネオペンチルグリコール）又は脂環式ジオール（例えばシクロヘキサジメタノール）と組み合わせることができる。

20

【 0 0 5 5 】

好ましくは、結晶化可能なフィルム形成性ポリエステルは、アルキレンジオールポリテレフタレート又はポリナフタレンジカルボキシレート、特にポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリ（ブタン - 1, 4 - ジオールテレフタレート）、或いは少なくとも80モル%のエチレングリコールテレフタレート単位を含むコポリエステルである。有利には、ポリエステルは、25 においてオルトクロロフェノール中で測定されるその固有粘度が0.6 dL/g ~ 0.75 dL/gの間であるポリエチレンテレフタレートである。

30

【 0 0 5 6 】

二軸延伸ポリエステルフィルムは、例えば

- ・ポリエチレンテレフタレートで構成されるか；
- ・又は、単独か若しくは混合して、エチレン単位に代えてシクロヘキシルジメチロール単位を含むポリエチレンテレフタレートコポリエステルで構成されるか；
- ・又は、単独か若しくは混合して、イソフタレート単位を有するポリエステル部分を有するポリエチレンテレフタレートコポリエステルで構成されるか；
- ・或いは、共押出によって得られる、上記に記載の異なる化学的性質を有するポリエステルの幾つかの層で構成される。

40

【 0 0 5 7 】

芳香族ポリエステルの具体例は、特に、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（ジメチル - 1, 4 - シクロヘキシルテレフタレート）、及びポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレートである。芳香族ポリエステルは、これらのポリマーのコポリマー、或いはこれらのポリマーと少量の他の樹脂、例えば限定なしにポリブチレンテレフタレート（PBT）の混

50

合物であってよい。これらのポリエステルの中で、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）は、物理特性、機械特性、及び光学特性の間の良好なバランスを与えるので特に好ましい。好ましくは、テレフタル酸の含量は、酸100モルあたりのモル数で表して少なくとも80である。本発明の好ましい態様においては、基材は、ポリエチレンテレフタレートPET（例えば二軸延伸）、又はポリエチレンナフタレート（PEN）、或いはポリブチレンテレフタレート（PBT）のフィルムである。

【0058】

本発明において用いる基材フィルムは、延伸されていても又は延伸されていなくてもよい。好ましくは、これらは延伸されている。有利には、用いるポリエステルフィルムは二軸延伸されている。

10

【0059】

本発明による基材は、単一層、二重層、又は三重層であってよい。層のそれぞれは、上記に規定のポリエステル、好ましくはPET、PBT、又はPEN、及び/又は上記に記載のコポリエステル、及び/又はポリエステル/コポリエステルの混合物から構成される。1つ又は複数の層は、M、MN、NM、又はMNO（ここで、MはN及びOとは異なり、NはOとは異なる）の構造を有してよい。主要な層を、厚さ及び/又は組成の点で同一であってもなくてもよい1つ又は2つの層の間にサンドイッチすることができる。この構造においては、基材は対称又は非対称であってよい。基材のこれらの層の1つによって、下記に記載するその後の被覆の接着性を増加させることができる。

20

【0060】

本発明のために用いる基材は、好ましくはポリエステルフィルム、より好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルムであり、その厚さは、好ましくは150 μ m（マイクロメートル）以下、より好ましくは4 μ m ~ 100 μ mの間、より好ましくは4 μ m ~ 40 μ mの間、更により好ましくは4 μ m ~ 12 μ mの間である。

【0061】

本発明による基材には、有利には、基材それ自体、及び/又は被覆された基材、及び/又は被覆されて下塗りされた基材から得られるリサイクル製品を部分的に含ませることができる。基材には、最終基材の全重量に対して80重量%以下のこのリサイクル製品を含ませることができる。これによって、フィルムの製造コストを減少させ、基材、被覆された基材、及び/又は被覆されて下塗りされた基材のスクラップを使用しないことによる経済的な損失を回避することが可能になる。

30

【0062】

本発明による被覆方法は、上記に記載の基材を与えることから構成される第1の工程（a）を含む。

被覆された基材上の被覆の接着特性を更に向上させるために、被覆方法に、基材の物理的表面処理を行うことから構成される随意的な工程（b）を含ませることができる。この処理は被覆（工程c）の前に行う。基材の表面の一部又は全体を処理することができる。物理的処理は、コロナタイプの放電による処理、及びプラズマタイプの処理から選択することができる。かかるコロナタイプの処理は、大気圧の周囲空気下、又は好ましくは100 mbar ~ 3000 mbarの間の上昇した分圧、更により好ましくは大気圧の気体下におけるコロナ放電である。

40

【0063】

湿潤及び乾燥条件下における被覆と基材の間の増加した接着性を得るために、被覆工程の前に基材に化学的処理を施すこともできる。化学処理の前に物理処理を施しても施さなくてもよい。この化学的処理は、結合プライマー又は接着プライマーの少なくとも1つの層で被覆することである。

【0064】

本発明方法の工程（c）は、基材の少なくとも1つの面を、上記に記載の被覆組成物で被覆することから構成される。この被覆工程の後に、下塗り層を得るために被覆を架橋す

50

ることから構成される工程 (d) を行う。

【 0 0 6 5 】

基材上、好ましくはポリエステルフィルム上の被覆組成物の堆積は、当業者に公知の種々の技術によって行うことができる。而して、組成物は、スロットオリフィスコーターから重力によって、又はフィルムを分散液に通すことによって、転写ロールを用いて、リバースエッチングプロセスとインラインの被覆によって堆積させることができる。

【 0 0 6 6 】

本発明の好ましい態様によれば、基材の被覆はインラインで行い、これによって工業的实施を簡単にすることが可能になるだけでなく、時間及び費用の相当な節約も可能になる。

10

【 0 0 6 7 】

被覆の厚さは、被覆の架橋速度の関数として選択することができる。これは特に、堆積させる被覆の量、用いる組成物の乾燥抽出物、分散液中に含ませる架橋剤の割合、及び被覆の乾燥条件によって定まる。

【 0 0 6 8 】

基材は、基材の少なくとも 1 つの面の上を被覆する。勿論、これは基材の両方の面について行うことができる。

基材は、好ましくは延伸可能なフィルムである。好ましくは、これは 1 つ又は 2 つの直交する方向において延伸にかける。両方の方向において延伸する場合には、これは二次元延伸と呼ばれ、まず縦方向の延伸 (縦方向延伸 $L S$ 、 $L S$ の延伸度 3.0) を行い、次に横方向の延伸 (横方向延伸 $T S$ 、 $T S$ の延伸度 3.5) を行うことができる。平面延伸度 (これらの延伸操作の順番に関係なく、縦方向延伸度と横方向延伸度の積として定義される) は、例えば $1 \sim 20$ の間、通常は 12 より大きい。延伸の順番は、本発明によって得られる特性に悪影響を与えることなく、用いる機械によって相違させることができる。例えば、所謂逆シーケンス又は多工程機、交互シーケンスを有する機械、或いは同時延伸のための機械等を有用に用いることができる。延伸温度は、例えば、縦方向及び横方向において、基材のガラス転移温度 T_g と最高で $T_g + 60$ に等しい温度の間である。縦方向延伸は例えば $3 \sim 6$ 回行い、横方向延伸は例えば $3 \sim 5$ 回行う。

20

【 0 0 6 9 】

一般に、延伸操作又は運転の終了時において、フィルムを熱固定工程にかける。例として、PET に関しては、熱固定は $180 \sim 250$ の間 (例えば 240) において例えば $1 \sim 60$ 秒間行い、次にフィルムを安定化させるためにより低い温度で行う。

30

【 0 0 7 0 】

被覆組成物を被覆堆積させる工程は、基材の延伸の前、基材の延伸の 2 つの工程の間、或いは延伸の 2 つの工程の後に行うことができ、後者のオプションは満足度がより低い。本発明方法の好ましい態様によれば、被覆組成物の堆積工程 (c) は、2 つの延伸工程の間に行う。したがって、本発明による被覆方法には、二次元の最終延伸を得るために基材の直交方向の延伸の 2 つの工程を更に含ませることができ、その少なくとも 1 つの工程は工程 (b) 又は (c) の前又は後に行う。

【 0 0 7 1 】

被覆を堆積させた後、架橋を行って下塗り層を形成する。架橋は被覆を堆積させた後に行い、水性分散液から水を除去する目的で被覆を乾燥させることによって生じさせる。インライン被覆の場合には、特定の乾燥工程を用いることは一般に必要ではなく、乾燥は延伸及び / 又は熱固定の工程中进行う。しかしながら、本発明においては、延伸及び / 又は熱固定の前に熱処理による乾燥の工程を実施することも可能である。

40

【 0 0 7 2 】

架橋工程 (d) の終了時において下塗り層が得られ、下塗り層の表面における遊離酸官能基の残留レベルは、下塗り層中に含まれるポリマーの全重量に対して少なくとも 5 重量 % である。

【 0 0 7 3 】

50

これらの遊離酸官能基は、被覆組成物中に含まれるアクリル及び／又はメタクリルポリマーに由来する。表面における遊離酸官能基の残留レベルは、下記の電気伝導度測定方法によって計算することができる。

【 0 0 7 4 】

電気伝導度測定のための主要な目的は、アクリル及び／又はメタクリルポリマー上の利用できる遊離酸官能基の量を求めることである。2つのタイプの電荷：「強酸」電荷及び「弱酸」電荷を区別しなければならない。「強酸」電荷は、特にスルフェート電荷： SO_4^{2-} である。「弱酸」電荷は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸によって供給されるカルボキシル電荷： COO^- である。電気伝導度測定は、その固形分含量が正確に知られている予め洗浄したラテックスについて行う。粗ラテックスを希釈して5%より低い固形分含量に到達させる。この希釈したラテックスを、次に混合イオン交換樹脂、即ちアニオン及びカチオン樹脂上で洗浄する。この工程の終了時において、正電荷の対イオンはヒドロキシイオンであり、陰電荷の対イオンはプロトンである。この処理によって、粒子の表面にグラフトされないイオン種（自由状態か又は粒子の表面上に弱く吸着している開始剤又は界面活性剤の分子から誘導される電荷）を除去することが可能である。測定は、電気伝導度測定プローブを用いて酸官能基を中和するための最小値を発見することから構成され、2つの工程で行われる。第1の工程は、水酸化ナトリウムの溶液を加えることによって強酸電荷（ SO_4^{2-} ）を求めることから構成される。これらの電荷の中和が終了したら、表面上に存在するカルボン酸官能基をカルボキシレートイオンに転化させるために、過剰の水酸化ナトリウムを加える。カルボキシル電荷は、実際にはそれらの低い pK_A のために水酸化ナトリウムによって直接は検出できない。次に、第2の工程は、塩酸による逆滴定によってラテックスを測定することから構成される。まず過剰のヒドロキシイオン OH^- 、次に弱酸電荷 COO^- を中和する。希釈したラテックスを樹脂と接触させて、30～40分間攪拌する。これを次に石英ウール上で濾過して樹脂を除去し、その導電度を測定する。導電度が一定になるまで、この操作を必要回数繰り返す。引き続き洗浄操作によって実際に導電度の低下が起こり、洗浄は導電度が安定になった時点で終了したとみなされる。引き続き洗浄操作はラテックスを希釈する傾向があるので、次に、洗浄したラテックスの固形分含量を正確に求める。更に、洗浄したラテックスの粒度が洗浄操作中に変化しなかったことを保証するために、それを確認する。特定量のラテックスを正確に秤量し、50mLの脱塩水中で希釈する。カルボキシル官能基の解離を引き起こすことによって測定値を歪曲させる可能性がある水中に溶解している微量の二酸化炭素を除去するために、全体を攪拌し、窒素流で10分間脱気する。また、測定中は窒素フラッシングを維持する。より大きな正確性を得るために、滴定溶液の濃度（即ち約 10^{-2} モル・ L^{-1} ）を考慮して予備測定を行うことによって、使用するラテックスの量を見積もることが可能である。次に、3回の測定を行って結果の信頼性を確保する。白金電極を装備し、獲得ユニットに接続した導電度計を用いて測定値をモニターする。次に、下記の等式：

【 0 0 7 5 】

【 化 4 】

$$C_{\text{strong acid charges}} = \frac{[\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{latex}} \times TS} \times 10^3 \quad C_{\text{weak acid charges}} = \frac{[\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}}}{m_{\text{latex}} \times TS} \times 10^3$$

【 0 0 7 6 】

（式中、

・ C_{charges} は、ポリマー1gあたりのマイクロ当量（ $\mu\text{eq/g}$ - ポリマー）で表されるラテックス中の電荷の濃度を示し；

・ $[\text{NaOH}]$ 及び $[\text{HCl}]$ は、それぞれモル・ L^{-1} で表される滴定溶液中の水酸化ナトリウム及び塩酸の濃度を表し；

・ V_{NaOH} 及び V_{HCl} は、それぞれリットルで表される、測定のために用いた水酸化ナトリウム及び塩酸の滴定溶液の体積を表し；

10

20

30

40

50

・ m_{latex} は、グラムで表されるラテックスの重量を表し；そして
・ TS は、希釈されたラテックス中の固形分含量を表す）
を用いて、ラテックス中の電荷の濃度を測定曲線から計算することができる。

【0077】

架橋の前にラテックス中の酸レベルを知得することによって、架橋剤上の利用できる反応性官能基の数を考慮することによって、下塗り層の表面における遊離酸官能基の残留レベルを計算によって推定することが可能である。

【0078】

被覆方法は、基材上に得られる下塗り層が、好ましくは 200 nm （ナノメートル）以下、より好ましくは $40\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$ の間、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の間、更により好ましくは $60\text{ nm} \sim 90\text{ nm}$ の間である厚さ E を有するようなものである。下塗り層の最適の厚さは約 $80\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ であり、これは基材 1 m^2 あたり 0.08 g に相当する。

【0079】

被覆の厚さは、特に、

- ・ 被覆組成物の固形分含量；及び／又は
- ・ 基材に被覆組成物を施すために用いる適用方法及びロールの寸法；

に伴って変化する可能性がある。

【0080】

下塗り層、又は下塗り層で被覆された基材の厚さは、2つのタイプの測定を行う $TOF-SIMS$ （飛行時間型二次イオン質量分光分析）法によって測定することができる。

1．異なる条件下における基材から基材のコアへの定性的深さ分布プロファイル。これによって、下塗り層の厚さを浸食時間の関数として求め、同じ種類の異なるフィルムの間の比較分析を行うことが可能である。

【0081】

2．参照基材（被覆を除去した後にイオン浸食を停止する）について得られた孔食の表面形状測定によるフィルム厚さの測定、及びそれを除去するための対応する浸食時間からの浸食速度の算出。

【0082】

測定 $No. 2$ に基づいて、浸食時間／浸食速度と厚さの間の相関を求めることができる。而して、厚さは、それに関して浸食時間を測定した（測定 $No. 1$ ）基材全部について見積もることができる。

【0083】

分析される表面積は、縁効果及び再堆積の効果を最小にするためには、より大きな寸法（約 $600\text{ }\mu\text{ m} \times 600\text{ }\mu\text{ m}$ ）の浸食孔の中心部において $100\text{ }\mu\text{ m} \times 100\text{ }\mu\text{ m}$ である。プロファイル上のそれぞれの点はマススペクトルから得られ、これにより調べる深さ全体にわたる元素分析が可能である。而して、表面、層のコア、及び界面において存在するそれぞれの元素又は汚染物質が自動的に検出される。基材中及び下塗り層中の両方において、次の主要元素：炭素（ C ）及び酸素（ O ）が検出される。下塗り層中に微量のイオウ（ S ）が検出される。したがって、深さ分布プロファイルに関して採用されるイオン種は、次の元素： C 、 O 、及び S である。

【0084】

得られる被覆基材は、所望の用途に応じて所定の被覆を受容することを目的としている。被覆を受け入れる状態の被覆基材は複合材料である。本発明は、複合材料の製造方法、及びかくして得られる複合材料に関する。ここで「複合材料」とは、コロナ又はプラズマタイプの物理処理を行うか又は行わず、本発明による下塗り層で被覆され、上記に規定のように被覆が施された上記記載の基材を意味する。本発明による複合材料を図2に示す。これは、基材1、被覆3、及び基材1と被覆3の間の下塗り層2を含む。

【0085】

この複合材料を得るために、本発明による下塗り層で被覆した基材上に、下塗り層と反

10

20

30

40

50

応させることができる被覆を施すことができる。しかしながら、この理論によって縛られることは望まないが、本発明者らは、被覆と下塗り層の間の反応は、ポリマーの遊離酸官能基、又は被覆基材の表面に残留している極性によって起こると考えている。この極性基（ COOH 基、又は更には OH ）の存在によって、下塗り層と被覆の間の相互作用が可能になり、後者の基材への固定が誘発される。

【0086】

被覆は、

- ・少なくとも1種類の金属及び/又は少なくとも1種類の金属酸化物の少なくとも1つの層；

- ・インクの少なくとも1つの層；及び

- ・接着剤の少なくとも1つの層；

から選択することができる。

【0087】

非常に好ましくは、被覆は、少なくとも1種類の金属、特にアルミニウムの少なくとも1つの層から構成される。

幾つかの場合においては、これらの異なるタイプの被覆を組み合わせることを想到することができる。

【0088】

被覆が少なくとも1種類の金属及び/又は少なくとも1種類の金属酸化物の層から構成される場合には、被覆のために用いる金属は、アルミニウム、銅、ニッケル、銀、金、及びこれらの合金から選択することができ、1種類又は複数の金属酸化物は、アルミニウム、ケイ素、銅、ニッケル、銀、及びこれらの混合物の酸化物から選択することができる。また、被覆基材を硫化亜鉛で被覆することも想到することができる。

【0089】

被覆のために用いるインクは通常的なものであり、当業者に公知である。これは種々のタイプのインクから選択することができ、特定の特徴はそれらの乾燥方法（吸収、酸化的重合、溶媒蒸発、UV放射線下における重合）によって定まる。プラスチックフィルムのために通常的に用いられる印刷方法は、グラビア印刷、フレキソ印刷、及びオフセット印刷である。

【0090】

被覆のために用いる接着剤は、当業者に公知の通常的な接着剤から選択することができる。特に、本発明において意図するものと同じ用途を有する商業製品を用いる。

被覆は、基材の一方又は両方の面の上に存在する下塗り層の上に施すことができる。

【0091】

被覆の適用は、金属化、好ましくは真空金属化から構成することができる。これは、フィルム上の金属の薄い層を、真空下、例えば約 4×10^{-4} mbar の圧力において気化させることから構成される。通常は、蒸発はジュール効果によって約 1400 ~ 1500 で加熱したセラミックのつぼ内で行う。次に、被覆ロールと呼ばれる冷却されたロールと接触している被覆する表面上に金属を噴霧する。次に、金属を速やかに凝縮させて 20 nm ~ 100 nm の薄い層を形成する。金属化中において、光学密度（OD、フィルムの透明度の尺度）を測定することによって金属の層の厚さをモニターする。

【0092】

金属化は、アルミニウム、銅、ニッケル、銀、金、及びこれらの合金から選択される少なくとも1種類の金属、又はアルミニウム、ケイ素、銅、ニッケル、及び銀の酸化物から選択される少なくとも1種類の金属酸化物、或いはこれらの混合物のいずれかを用いて行うことができる。

【0093】

インク及び接着剤の被覆の場合には、これは当業者に公知の方法、特に印刷/錯化によって施す。

驚くべきことに、本発明による複合材料は基材と被覆の間の良好な接着特性、及び特に

10

20

30

40

50

酸素及び水蒸気に対する非常に良好なバリア特性の両方を有することが見出された。これらの良好な特性は、高い温度及び湿度の条件下において有利に維持される。

【 0 0 9 4 】

本複合材料は、向上したバリア特性、特に酸素に対するバリア特性を有することが見出された。スルホニルオキシ基を有するポリエステルを下塗り層へ加えることによって、本複合材料の酸素に対するバリア特性は、驚くべきことに非常に低いレベルに達した。本複合材料は、有利には、23 及び50%の湿度において $1\text{ cc}/\text{m}^2/\text{日}$ 未満、好ましくは $0.5\text{ mg}/\text{m}^2/\text{日}$ 未満の酸素透過速度を有することができる。更に、これは有利には、38 及び90%の湿度において少なくとも $2\text{ mg}/\text{m}^2/\text{日}$ 未満、好ましくは $1\text{ mg}/\text{m}^2/\text{日}$ 未満の水蒸気の透過速度を有することができる。一般に、本複合材料は、有利には、 $1\text{ cc}/\text{m}^2/\text{日}$ 以下の酸素及び水蒸気に対する透過速度を有することができる。

10

【 0 0 9 5 】

酸素に対する透過性の測定は、標準規格 ASTM - F - 1 9 2 7 : 「酸素ガス透過速度を求めるための標準的な試験方法：電量分析検出器を用いるバリア材料を通る制御された相対湿度における透過性」にしたがって行い；結果は $\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$ （1平方メートルあたり1日あたりの立方センチメートル）で表す。水蒸気に対する透過性の測定は、標準規格 ASTM - F - 1 2 4 9 : 「変調赤外センサーを用いるプラスチックフィルム及びシートを通る水蒸気透過速度に関する標準的な試験方法」にしたがって行い；結果は $\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$ （1平方メートルあたり1日あたりのミリグラム）で表す。

20

【 0 0 9 6 】

バリア特性は、特に金属化フィルムに関して観察される。これは印刷可能なフィルム又は接着剤フィルムの場合においては必須の特性ではない。

更に、得られる複合材料は、有利には、湿潤条件下及び乾燥条件下において、従来技術におけるものと同等に良好であるか又はそれよりも更に良好である被覆の接着特性を有することができる。

【 0 0 9 7 】

乾燥条件下においては、被覆の接着力は有利には少なくとも $1000\text{ g F}/38\text{ mm}$ にすることができる。湿潤条件下においては、被覆の接着力は有利には少なくとも $20\text{ g F}/38\text{ mm}$ にすることができる。一般に、湿潤及び乾燥条件下における被覆の接着力は、有利には少なくとも $500\text{ g F}/38\text{ mm}$ にすることができる。接着特性は接着試験 AT にしたがって測定される。

30

【 0 0 9 8 】

接着試験 AT は、AIMCAL - TP - 105 - 92（工業金属化業者、被覆業者、及び積層業者協会によって出版されている金属化技術参照資料）の推奨にしたがって行う。これは金属に関して記載されているが、他のタイプの被覆に関して好適である。試験 AT によって、動力計を用いて金属とPETの間の接着強度を測定することが可能である。この試験は乾燥条件下及び湿潤条件下で行う。金属化基材、好ましくは金属化PETフィルムを、処理されたポリエチレンフィルム（DAP）でシールする。次に、38 mmの幅を有する試験片を試料から切り出し、測定のために用いる。被覆フィルムからアルミニウムの層を引き剥がすために加えなければならない力を求めるために、INSTRON動力計を用いて試験片を引張試験する。基材を下側のジョー内に、DAPフィルムを上側のジョー内に固定する。この方法で、シールされた区域上に $100\text{ mm}/\text{分}$ の速度で張力を 180° で加えて、層間剥離のために必要な力を測定する（NFT - 54 - 122：[引張試験による2つのシート部材の溶着又は接着の品質の評価]にしたがう標準規格）。この試験 AT の結果は、 $\text{g F}/38\text{ mm}$ で表される接着強度である。それぞれの試料に関して、最小で3つの試験片をこの方法で試験して、それぞれのフィルムを6つの幅広の試験片に切断し、堆積した金属の量を求めるためにその光学密度を測定する。PETフィルムから金属の層を引き剥がすのに必要な動力計の力を、乾燥条件下及び湿潤条件下において測定する。高湿度雰囲気中における測定のためには、操作者は少量の水を施して湿気を多く含む雰

40

50

気をシミュレートする。

【 0 0 9 9 】

本発明による複合材料の用途は、特に、食品包装、医薬包装、印刷可能なフィルム、基材の装飾又は保護、及び所謂工業用途、例えば電気絶縁、電子コンポーネント、保護フィルム、光学フィルム、光スペクトルの一部を濾波するフィルム、及び農業用又は建築用のフィルムである。

【 0 1 0 0 】

包装に関しては、これは、それらの製造又は生産箇所から最終消費者にそれらを届けるまでの食品の包装であってよい。これらのフィルムは、特に気体（酸素、窒素、ヘリウム、水蒸気等）又は香気のいずれかへのバリヤを与えるために開発される。これはまた、電子レンジ内で食材を調理するための包装フィルムであってもよい。食品の包装は高温時に行うことができる。したがって、用いる材料のバリヤ特性、並びに、更に高温条件下及び高湿度条件下におけるそれらの特性の維持も重要である。

【 0 1 0 1 】

これはまた、家庭用電気機器、電子コンポーネントのような種々の工業製品を保護するための包装、或いは断熱及び湿気に対する保護のための建築分野における包装であってもよい。

【 0 1 0 2 】

装飾の場合には、例えば模擬木材タイプの表面を生成させるためにこれらのフィルムを用いる。

グラフィックアートのためのフィルム又はシートに関しては、これらは、インクで被覆されているか又は被覆されていない印刷可能な基材であってよい。

【 実施例 】

【 0 1 0 3 】

実施例 1：架橋剤の割合を増加させることによるラテックス B のバリヤ性能の改良：

DMS社によってBT-67の名称で販売されているアクリル及び/又はメタクリルポリマーを用いた。これは、水中に分散している（0～15又は20%の乾燥抽出物）、その平均径が100nm未満である粒子の形態である。このポリマーは、下記において「ラテックス B」と示す。

【 0 1 0 4 】

用いた架橋剤はCymel 303 LFであり、下記において「架橋剤 X」と呼ぶ。

4つの被覆組成物 F 1、F 2、F 3、及び F 4 を調製した。

- ・ F 1：ラテックス B のみ；
- ・ F 2：ラテックス B + 架橋剤 X - 80 / 20 のラテックス / 架橋剤の重量比（乾燥抽出物 / 乾燥抽出物）；
- ・ F 3：ラテックス B + 架橋剤 X - 75 / 25 のラテックス / 架橋剤の重量比（乾燥抽出物 / 乾燥抽出物）；
- ・ F 4：ラテックス B + 架橋剤 X - 70 / 30 のラテックス / 架橋剤の重量比（乾燥抽出物 / 乾燥抽出物）。

【 0 1 0 5 】

図 1 にしたがうグラビア印刷ライン（Toray Film Europeパイロット機）内での被覆プロセスによって、これらの組成物を PET フィルム上に堆積させた。回転しているグラビアロールによって、被覆組成物を PET フィルム上に移動させた。インラインで被覆するために、小型又は大型グラビアロールを用いることができる。2 μm のオーダーの波長の赤外放射線を用いて、被覆組成物を乾燥した。

【 0 1 0 6 】

次に、結合プライマーの層が被覆された PET フィルムに、通常の工業用金属化プロセス（Applied MaterialsからのTopMet機）における真空蒸発（ 4×10^{-4} mbar）によって得られるアルミニウムの層を被覆した。金属化中において、光学密度（OD）の値に変換されたフィルムの透明度を測定することによって、金属の層の厚さをモニターした

10

20

30

40

50

。ODは2.4～3.0の間であり、これは30～60nmの金属層の厚さに対応している。

【0107】

上記に記載したようにして、乾燥条件下及び湿潤条件下におけるアルミニウム金属被覆の接着特性、得られた材料の酸素透過速度(PO_2)を求め、結果を表1に与える。

【0108】

【表1】

表 1

	PO_2 ($cm^3/m^2/日$)	金属接着力, 乾燥 (gF/38mm)	金属接着力, 湿潤 (gF/38mm)
F1	4.66	60	4
F2	3.07	1500	200
F3	1.84	>1500	200
F4	1.76	>1500	360

【0109】

架橋剤の濃度を増加させると材料のバリアレベルが向上する傾向があったことを注目すべきである。しかしながら、高い濃度においても、酸素透過速度は $1cm^3/m^2/日$ よりも非常に高く維持されていた。

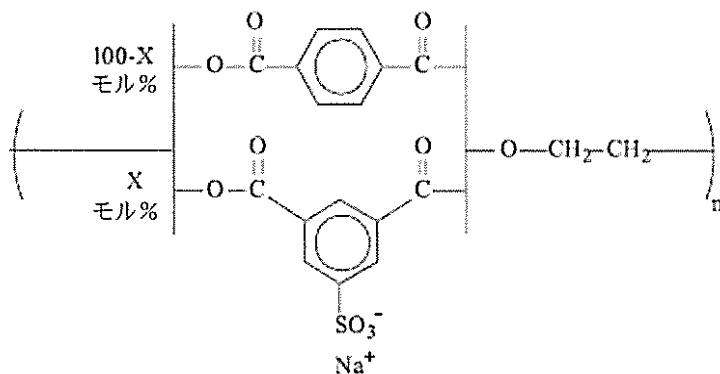
【0110】

実施例2：スルホンルオキシ基を有する水溶性ポリエステルを加えることによるバリア性能の改良：

次式：

【0111】

【化5】



【0112】

(式中、Xは20の値を有する)

のスルホンルオキシ基を有する水溶性ポリエステルを、上記記載の組成物に加えた。このポリマーは、下記において「PES」と示す。

【0113】

6つの被覆組成物F5～F10を調製した。

・F5：ラテックスB

+ 架橋剤X - 80 / 20のラテックス / 架橋剤の重量比(乾燥抽出物 / 乾燥抽出物)

+ ラテックスBの乾燥重量に対して乾燥重量で5%のPES；

- ・ F 6 : ラテックス B
- + 架橋剤 X - 8 0 / 2 0 のラテックス / 架橋剤の重量比 (乾燥抽出物 / 乾燥抽出物)
- + ラテックス B の乾燥重量に対して乾燥重量で 1 0 % の P E S ;
- ・ F 7 : ラテックス B
- + 架橋剤 X - 7 5 / 2 5 のラテックス / 架橋剤の重量比 (乾燥抽出物 / 乾燥抽出物)
- + ラテックス B の乾燥重量に対して乾燥重量で 5 % の P E S ;
- ・ F 8 : ラテックス B
- + 架橋剤 X - 7 5 / 2 5 のラテックス / 架橋剤の重量比 (乾燥抽出物 / 乾燥抽出物)
- + ラテックス B の乾燥重量に対して乾燥重量で 1 0 % の P E S ;
- ・ F 9 : ラテックス B
- + 架橋剤 X - 7 0 / 3 0 のラテックス / 架橋剤の重量比 (乾燥抽出物 / 乾燥抽出物)
- + ラテックス B の乾燥重量に対して乾燥重量で 5 % の P E S ;
- ・ F 1 0 : ラテックス B
- + 架橋剤 X - 7 0 / 3 0 のラテックス / 架橋剤の重量比 (乾燥抽出物 / 乾燥抽出物)
- + ラテックス B の乾燥重量に対して乾燥重量で 1 0 % の P E S 。

【 0 1 1 4 】

これらの組成物を実施例 1 に記載のようにして用い、得られた材料の特性を同じようにして測定した。結果を表 2 に与える。

【 0 1 1 5 】

【表 2】

表 2

	PO ₂ (cm ³ /m ² /日)	金属接着力,乾燥 (gF/38mm)	金属接着力,湿潤 (gF/38mm)
PES を有するか又は有しないラテックス B/架橋剤 X(80/20)			
F2	3.07	1500	200
F5	0.70	1020	130
F6	0.86	>1500	1400
PES を有するか又は有しないラテックス B/架橋剤 X(75/25)			
F3	1.84	>1500	200
F7	2.07	720	100
F8	1.92	1010	60
PES を有するか又は有しないラテックス B/架橋剤 X(70/30)			
F4	1.76	>1500	360
F9	2.42	1400	150
F10	2.58	700	70

【 0 1 1 6 】

非常に驚くべきことに、スルホニルオキシ基を有するポリエステルをラテックス B / 架橋剤 X (8 0 / 2 0) の配合物に加えることによって、酸素に対するバリアが非常に低いレベルに達し、P O ₂ が 1 c m ³ / m ² / 日未満である材料を得ることが可能であった。更に、この添加は、P E T 基材と金属被覆の間の接着強度に悪影響を与えなかった。それどころか、高湿度条件下における接着性は、1 0 % の P E S を加えると特に強化された。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1]

・アクリル及び／又はメタクリルポリマーの全重量に対して少なくとも50重量%のゲル含量を有する少なくとも1種類のアクリル及び／又はメタクリルポリマー；
・少なくとも1種類の架橋剤；
・スルホニルオキシ基を有する少なくとも1種類の水溶性又は水分散性ポリエステル；
を含む被覆組成物。

[2]

アクリル及び／又はメタクリルポリマーが水相中に分散しているポリマー粒子の形態である、[1]に記載の被覆組成物。

10

[3]

架橋剤がアミンベースの樹脂、好ましくはメラミンアルデヒド、ベンゾグアナミンアルデヒド、又はその誘導体である、[1]及び[2]のいずれかに記載の被覆組成物。

[4]

架橋剤に対するアクリル及び／又はメタクリルポリマーの重量基準の割合（重量／重量）が、95／5～70／30の間、より好ましくは90／10～75／25の間、更により好ましくは85／15～80／20の間である、[1]～[3]のいずれかに記載の被覆組成物。

[5]

スルホニルオキシ基を有する水溶性又は水分散性ポリエステルの含量が、アクリル及び／又はメタクリルポリマーの乾燥重量に対して2～30重量%の間、より好ましくは5～20重量%の間、更により好ましくは8～12重量%の間である、[1]～[4]のいずれかに記載の被覆組成物。

20

[6]

以下の：

（a）基材を与え；

（b）場合によっては、基材の物理的表面処理を行い；

（c）基材の少なくとも1つの面を、[1]～[5]のいずれかに記載の被覆組成物で被覆し；そして

（d）被覆を架橋して下塗り層を得て、ここで下塗り層の表面における遊離酸官能基の残留レベルは、下塗り層中に含まれるポリマーの全重量に対して少なくとも5重量%である；

30

工程を実施することを特徴とする、結合プライマーの少なくとも1つの層で基材を被覆する方法。

[7]

基材が、ポリエステルフィルム、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルムであり、その厚さは、好ましくは150μm（マイクロメートル）以下、より好ましくは4μm～100μmの間、より好ましくは4μm～40μmの間、更により好ましくは4μm～12μmの間である、[6]に記載の被覆方法。

[8]

基材上に得られる下塗り層が、200nm（ナノメートル）以下、より好ましくは40nm～120nmの間、より好ましくは50nm～100nmの間、更により好ましくは60nm～90nmの間の厚さEを有する、[6]及び[7]のいずれかに記載の被覆方法。

40

[9]

基材の被覆をインラインで行う、[6]～[8]のいずれかに記載の被覆方法。

[10]

[6]～[9]のいずれかに記載の方法によって得られる下塗り層で被覆された基材の上に、下塗り層と反応させることができる被覆を施すことから構成される工程を含む、複合材料の製造方法。

[11]

50

被覆が、

・少なくとも1種類の金属及び/又は少なくとも1種類の金属酸化物の少なくとも1つの層；

・少なくとも1つのインクの層；及び

・少なくとも1つの接着剤の層；

から選択され；

好ましくは、被覆は少なくとも1種類の金属、特にアルミニウムの少なくとも1つの層から構成される、[10]に記載の複合材料の製造方法。

[12]

[10]又は[11]に記載の方法によって得られる複合材料。

[13]

被覆が、少なくとも1種類の金属及び/又は少なくとも1種類の金属酸化物の少なくとも1つの層であり、 $1\text{ cc}/\text{m}^2/\text{日}$ 以下の酸素及び水蒸気透過速度を有する、[12]に記載の複合材料。

[14]

被覆が、少なくとも1種類の金属及び/又は少なくとも1種類の金属酸化物の少なくとも1つの層であり、湿潤及び乾燥条件下での被覆の接着力は少なくとも $500\text{ g F}/38\text{ mm}$ である、[12]又は[13]のいずれかに記載の複合材料。

[15]

基材が、部分的に、基材それ自体、及び/又は被覆基材、及び/又は被覆され下塗り層が施された基材に由来するリサイクル製品を含む、[12]~[14]のいずれかに記載の複合材料。

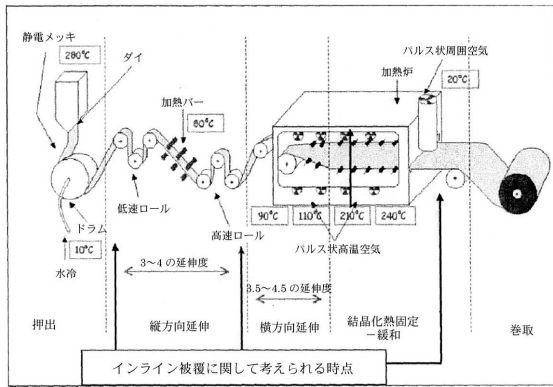
[16]

[12]~[15]のいずれかに記載の複合材料、或いは[10]又は[11]のいずれかに記載の方法の結果として得られる複合材料を含むことを特徴とする、食品及び非食品包装材料、グラフィックアート用のフィルム又はシート、装飾用のフィルム又はシート、基材保護用のフィルム又はシート、並びに建築部門において断熱及び湿気に対する保護のためのフィルム又はシートからなる群から選択される物品。

10

20

【図 1】



【図 2】



Figure 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 167/00 (2006.01) C 0 9 D 167/00

(74)代理人 100196597

弁理士 横田 晃一

(72)発明者 ウージネブ, ケルトウム

フランス国 6 9 0 0 3 リヨン, リュー・ポール・ヴェール 3 1 1

(72)発明者 ペナシェ, マリア・クリスティーナ

フランス国 3 8 2 3 0 シャヴァノ, アンパス・ドゥ・ラ・ブルブル 3

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 6 5 5 3 5 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 2 7 7 4 9 5 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 1 6 2 1 1 (J P , A)

特開昭 5 2 - 1 5 5 6 7 9 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 2 4 6 5 1 (J P , A)

特開昭 6 0 - 0 6 3 1 6 1 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 1 1 5 3 8 5 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 1 4 9 7 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 7 / 0 4

B 3 2 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2

C 0 9 D 5 / 0 0 - 5 / 0 2

C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0