

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-110142

(P2017-110142A)

(43) 公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/181 (2006.01)	CO8G 63/181	4F100
CO8G 18/42 (2006.01)	CO8G 18/42 Z	4J029
CO9D 167/03 (2006.01)	CO9D 167/03	4J034
CO9D 175/06 (2006.01)	CO9D 175/06	4J038
CO9D 5/00 (2006.01)	CO9D 5/00 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-246981 (P2015-246981)
 (22) 出願日 平成27年12月18日 (2015.12.18)

(71) 出願人 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 久保田 和臣
 千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社
 総合研究所内
 (72) 発明者 中嶋 道也
 千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社
 総合研究所内
 (72) 発明者 武田 博之
 千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社
 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルポリオール、コーティング材、及び包装材料

(57) 【要約】

【課題】 各種蒸着フィルムでの酸素バリア性及び水蒸気バリア性の向上能力に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れたバリア性フィルムの作製が可能なポリエステルポリオール、及び非水系コーティング材を提供することにある。加えて、該コーティング材を塗布したバリア性フィルム及び該フィルムからなる包装材を提供すること。

【解決手段】 オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とする酸成分と多価アルコールとの反応物を含むポリエステルポリオール(A)であって、多価アルコールが、2価アルコールと3価アルコールを含むものであり、前記ポリエステルポリオール(A)のガラス転移点が5~40、水酸基価が150~300mg KOH/gである、ポリエステルポリオール(A)による。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とする酸成分と多価アルコールとの反応物を含むポリエステルポリオール(A)であって、多価アルコールが、2価アルコールと3価アルコールを含むものであり、前記ポリエステルポリオール(A)のガラス転移点が5～40、水酸基価が150～300mg KOH/gである、ポリエステルポリオール(A)。

【請求項 2】

酸成分がさらにイソ配向芳香族ジカルボン酸を含む請求項1に記載のポリエステルポリオール(A)。

10

【請求項 3】

オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物が、オルトフタル酸又はその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸又はその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸又はその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸又はその無水物、2,3-アントラセンカルボン酸又はその無水物からなる群から選ばれる請求項1又は2に記載のポリエステルポリオール(A)。

【請求項 4】

イソ配向芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸、又は2,5-フランジカルボン酸である請求項2又は3に記載のポリエステルポリオール(A)。

【請求項 5】

3価アルコールがグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2価アルコールがエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノールからなる群から選ばれる請求項1～4の何れかに記載のポリエステルポリオール(A)。

20

【請求項 6】

請求項1～5の何れかに記載のポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート化合物(B)との反応物を含む樹脂組成物。

【請求項 7】

ポリイソシアネート化合物(B)が、メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのヌレート体、トルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、及びトルエンジイソシアネートのヌレート体からなる群から選ばれる請求項6に樹脂組成物。

30

【請求項 8】

請求項1～5の何れかに記載のポリエステルポリオール(A)を含むコーティング材。

【請求項 9】

請求項6又は7に記載の樹脂組成物を含むコーティング材。

【請求項 10】

請求項8又は9に記載のコーティング材が塗工されたバリア性フィルム。

【請求項 11】

請求項10に記載のバリア性フィルムを用いた包装材料。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリエステルポリオール、コーティング材、及び包装材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

食品や飲料等の包装材料は、内容物の保護のため水蒸気、酸素バリア等のガスバリア性が求められることが多い。包装材料にガスバリアを付与する方法はガスバリアコーティングを延伸フィルムに施す方法や、ガスバリア性の樹脂を共押し出しにより多層フィルム中

50

の層に設けるなどの方法が広く用いられているが、中でもフィルムへの蒸着法は、ガスの種類によらずに容易にバリア機能を付与できる優れた方法である。

【0003】

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

10

【0004】

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

20

【0005】

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

30

40

【0006】

ポリエステル系樹脂層を用いたガスバリア性積層体については、例えば、特許文献4に、プラスチック基材(A)と、当該プラスチック基材(A)の少なくとも片面に形成された無機薄膜(B)と、当該無機薄膜(B)の表面にポリエステル系樹脂を含有する塗工剤を塗工して形成されるポリエステル系樹脂層(C)とから成るガスバリア性積層体であって、上記塗工剤が、硬化剤としてポリイソシアネート含有し、ポリイソシアネートの含有量が、ポリエステル系樹脂の水酸基当量の0.8～1.5倍であり、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が50～70℃、分子量が1500～15000、且つ水酸基価が10～60mg KOH/gであり、ガスバリア性積層体の酸素透過度が5cc/m²/day/atm以下で且つ透湿度が5g/m²/day以下であることを特徴とするガスバリア

50

性積層体が記載されている。

本文献では、印刷インキの塗布性及びガスバリア性の向上の目的で、脂肪酸系化合物、脂肪酸アミド系化合物及び脂肪酸エステル系化合物を添加している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-101505号公報

【特許文献2】特開2012-250470号公報

【特許文献3】特開2011-224921号公報

【特許文献4】特許4325303号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

発明が解決しようとする課題は、各種蒸着フィルムでの酸素バリア性及び水蒸気バリア性の向上能力に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れたバリア性フィルムの作製が可能なポリエステルポリオール、及び非水系コーティング材を提供することにある。加えて、該コーティング材を塗布したバリア性フィルム及び該フィルムからなる包装材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明者らは、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とする酸成分と多価アルコールとの反応物を含有するポリエステルポリオール(A)であって、多価アルコールが、2価アルコールと3価アルコールを含有するものであり、前記ポリエステルポリオール(A)のガラス転移点が5~40、水酸基価が150~300mg KOH/gである、ポリエステルポリオール(A)を見出すことにより前記課題を解決した。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、各種蒸着フィルムでの酸素バリア性及び水蒸気バリア性の向上能力に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れたバリア性フィルムの作製が可能な、コーティング材を提供することができる。

30

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

また、本発明のコーティング材は、蒸着フィルムに塗工して蒸着面保護用コーティング材として好ましく用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明では、コーティング材の成分として、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とする酸成分と多価アルコールとの反応物を含有するポリエステルポリオール(A)を含有する。

40

【0012】

即ち、本発明は以下の項目から構成される。

1. オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とする酸成分と多価アルコールとの反応物を含有するポリエステルポリオール(A)であって、多価アルコールが、2価アルコールと3価アルコールを含有するものであり、

前記ポリエステルポリオール(A)のガラス転移点が5~40、水酸基価が150~300mg KOH/gである、ポリエステルポリオール(A)、

2. 酸成分がさらにイソ配向芳香族ジカルボン酸を含有する1.に記載のポリエステルポリオール(A)、

50

3. オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物が、オルトフタル酸又はその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸又はその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸又はその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸又はその無水物、2,3-アントラセンカルボン酸又はその無水物からなる群から選ばれる1.又は2.に記載のポリエステルポリオール(A)、

4. イソ配向芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸、又は2,5-フランジカルボン酸である2.又は3.に記載のポリエステルポリオール(A)、

5. 3価アルコールがグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2価アルコールがエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノールからなる群から選ばれる1.~4.の何れかに記載のポリエステルポリオール(A)、

6. 1.~5.の何れかに記載のポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート化合物(B)との反応物を含有する樹脂組成物、

7. ポリイソシアネート化合物(B)が、メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのヌレート体、トルエンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、及びトルエンジイソシアネートのヌレート体からなる群から選ばれる6.に樹脂組成物、

8. 1.~5.の何れかに記載のポリエステルポリオール(A)を含有するコーティング材、

9. 6.又は7.に記載の樹脂組成物を含有するコーティング材、

10. 8.又は9.に記載のコーティング材が塗工されたバリア性フィルム、

11. 10に記載のバリア性フィルムを用いた包装材料。

【0013】

[ポリエステル]

本発明でコーティング材として用いるポリエステルポリオール(A)は、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とする酸成分と多価アルコールを重縮合することにより製造される。ポリエステルポリオール(A)は、多価アルコールが、2価アルコールと3価アルコールを含有するものであり、前記ポリエステルポリオール(A)のガラス転移点が5~40、水酸基価が150~300mg KOH/gである特徴を有する。

【0014】

[ポリエステルのガラス転移温度(Tg)]

本発明で用いるポリエステルポリオール(A)のTgは5~40である必要がある。これ以上温度が低いと、樹脂がコーティング操作後に粘着性を持ち、ブロッキングを生じやすくなり、コーティング後の巻き取り操作がしにくくなるためである。特にTgが5以下になるとブロッキング防止材の添加によっても巻き芯付近の圧力が高い状況下ではブロッキング防止対応が困難になるためである。Tgのより好ましい温度範囲は20~40である。

また、本発明で用いるポリエステルポリオール(A)の水酸基価が150~300mg KOH/gであることにより、少量の硬化剤で効率よく架橋・硬化させることができる。

水酸基価が150mg KOH/g以下であると、硬化不十分となって好ましくなく、300mg KOH/g以上であると、ポリエステルポリオール(A)が低分子量となり、室温で液状を呈し、Tgが5より低くなって好ましくない。

【0015】

本発明で用いるポリエステルポリオール(A)は、酸成分と、多価アルコール成分とを重縮合して用いる。

[多価カルボン酸成分]

本発明の酸成分は、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物を必須の成分とすることに特徴を有する。

【0016】

10

20

30

40

50

前記オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物としては、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が挙げられる。これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していてもよい。該置換基としては、クロロ基、プロモ基、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。また、これらのポリカルボン酸全成分に対する使用率が 70 ~ 100 質量%であるポリエステルポリオールであると、バリア性の向上効果が高い上に、コーティング材として必須の溶媒溶解性に優れることから特に好ましい。

10

【0017】

また、本発明に用いられるイソ配向芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、2, 5 - フランジカルボン酸を挙げることができるイソ配向芳香族ジカルボン酸を含有してもよい。イソ配向芳香族ジカルボン酸を含有することにより、高分子鎖が規則的に配列することによる結晶性に起因する酸素分子、水分子の拡散が抑えられることによるガスバリア効果を有する。

【0018】

本発明では発明の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、不飽和結合含有多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等を、脂環族多価カルボン酸としては 1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸、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、ピ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ことができる。中でも、有機溶剤溶解性とガスバリア性の観点からコハク酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、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。

20

30

【0019】**[多価アルコール成分]**

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

40

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

【0020】

本発明では前述の多価アルコール成分を用いることが好ましいが、このほか、本発明の効果を損なわない範囲において、他の多価アルコール成分を共重合させてもよい。具体的には、ジオールとしては 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオー

50

ル、1,6-ヘキサンジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールが、三価以上のアルコールとしては、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等があげられる。

【0021】

本発明のポリエステルを得る反応に用いられる触媒としては、モノブチル酸化錫、ジブチル酸化錫等錫系触媒、テトラ-イソプロピル-チタネート、テトラ-ブチル-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-チタネート、テトラ-ブチル-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ことができる。前記触媒量は、使用する反応原料全質量に対して0~1000ppm用いられ、より好ましくは0~100ppmである。1000ppmを上回るとイソシアネート硬化剤を用いる場合にウレタン化反応を阻害する問題が生じる場合がある。

10

【0022】

本発明で用いる硬化剤としては、フィルムへのコーティングであるためフィルムの耐熱性の観点からイソシアネート硬化系が好ましく、用いるコーティング材の樹脂成分としてはポリエステルポリオールが好ましい。本発明においては、コーティング層が架橋系になるため耐熱性や、耐ブロック性、耐摩耗性、剛性が向上する利点がある。従って、オイルやレトルト包装にも使用しやすい。その一方で硬化剤を混合した後では液を再利用できない、塗工後に硬化(エージング)工程が必須になる問題点もある。

20

従って、本発明のコーティング材の使用の際の硬化剤は、これらの利点、欠点を踏まえた上で適宜決定すると良い。

【0023】

[ポリイソシアネート化合物]

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

30

40

【0024】

[ポリイソシアネート化合物の3官能化部分の構造]

3官能化のための分岐構造を付与する骨格としては、アロファネート、ヌレート、ピュ

50

レット、アダクト体が挙げられる。本発明ではいずれの3官能化部分の構造をもつポリイソシアネートを用いてもよいが、中でもヌレート骨格はコーティング塗膜に乾燥後の粘着性がでにくくコーティング材に適しているため特に好ましく用いられる。

【0025】

(ブロックイソシアネート)

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

10

【0026】

[ポリエステルポリウレタン型コーティング材]

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

20

【0027】

(コーティングに用いる溶媒)

本発明で用いるコーティング材は、速乾燥性や水蒸気バリア機能も補填する観点から非水系であり、有機溶媒を主成分とする必要がある。また、主成分であるポリエステルを溶解させる必要がある。加えて、残留溶媒や即乾燥性の観点から沸点が100以下である方が好ましい。好ましく用いられる溶媒としては、エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ケトン系溶媒としては、アセトン、2-ブタノン、エーテル系としてはテトラヒドロフラン、脂肪族系溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、芳香族系溶媒としてはトルエン等を例示することができる。アルコール系溶媒や水を混合しても差し支えないが、イソシアネート化合物を硬化剤として併用する場合はこれらを含

30

【0028】

[コーティング材への添加材]

(板状無機化合物)

本発明のコーティング剤用樹脂組成物では、板状無機化合物を含有させてもよい。本発明に板状無機化合物が用いられる場合には、粘着性の低減によるコーティング後の巻き取り適性の向上とガスバリア性を向上させる効果を有する。

【0029】

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

40

50

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

【0030】

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

10

【0031】

(ガス捕捉成分)

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

20

【0032】

(その他の成分)

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

30

【0033】

[蒸着フィルム]

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

【0034】

(蒸着層の種類)

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

40

【0035】

金属蒸着としては各種金属が例示できるが、特に安価で広く用いられているアルミニウムが好ましい。また、金属酸化物としては、酸化アルミニウム(AlO_x)、酸化ケイ素(SiO_x)が、汎用性が高い材料として好ましく例示される。これ以外にも各種有機化合物、無機化合物を蒸着したフィルムや、複数種の材料を蒸着したものをを用いても良い。蒸着方法としては特に制限はなく物理的蒸着法である真空蒸着法や、化学的蒸着法であるCVD法が例示できる。蒸着層の厚みは蒸着層単独でも一定のガスバリア機能が発現でき

50

これにコーティング層が設置されることでさらに高バリアフィルムとできれば特に制限はない。しかし、あまりに蒸着層が薄いとガスバリアに対する蒸着層の寄与が少なくなり本発明のコーティングを用いても十分なガスバリア機能が発現できなくなり、厚すぎても一定厚み以上ではバリア向上機能が少ないため、好ましくは3～70nmさらに好ましくは5～60nmである。また、これら蒸着フィルムには蒸着の保護として、オーバーコートやアンダーコートが予め施されていても、施されていなくても用いることができる。しかし特に、コーティング層が無い蒸着フィルムでは、本発明のコーティングのバリア向上機能を十分に発揮することができるため好ましく用いられる。

【0036】

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

【0037】

(フィルムの種類)

本発明でのコーティング材を使用するフィルムは、特に限定はなく、所望の用途に応じた熱可塑性樹脂フィルムを適宜選択することができる。例えば食品包装用としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリエチレンフィルム(LLDPE:リニア低密度ポリエチレンフィルム、HDPE:高密度ポリエチレンフィルム)やポリプロピレンフィルム(CPP:未延伸ポリプロピレンフィルム、OPP:二軸延伸ポリプロピレンフィルム)等のポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム、シクロオレフィンコポリマフィルム等が挙げられる。これらのフィルムには延伸処理があっても、無くても好ましく用いることができる。延伸処理をほどこしているフィルム類は寸法安定性、剛性よりコーティング操作が容易で使いやすい利点がある。また、未延伸フィルムでは逆に基材の寸法安定性、剛性、耐熱性が劣るため蒸着層が欠陥を多く持ちガスバリアが安定しないことが多いので、本発明のコーティング材を用いることで、バリア機能の強化に大きな効果をだせる利点がある。

【0038】

[コーティングを行う部分]

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

【0039】

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

【0040】

[コーティング方法]

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

【0041】

[コーティング膜厚]

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

10

20

30

40

50

くは 0.3 ~ 3 μm の範囲である。

【0042】

[コーティングが使用される層構成]

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

- 1) アルミ等の金属蒸着延伸フィルムを用いた構成としては、
 - ・コーティング/インキ/蒸着延伸フィルム/ラミネート接着剤/シーラントフィルム
- 2) 酸化アルミニウム等の透明蒸着延伸フィルムを用いた場合、
 - ・透明蒸着延伸フィルム/コーティング/インキ/ラミネート接着剤/シーラントフィルム
- 3) アルミ等の金属蒸着未延伸フィルムを用いた構成としては
 - ・延伸フィルム/インキ/ラミネート接着剤/コーティング/金属蒸着未延伸フィルム
 - ・コーティング/インキ/金属蒸着未延伸フィルム
- 4) 酸化アルミニウム等の透明蒸着未延伸フィルムを用いた場合
 - ・延伸フィルム/インキ/ラミネート接着剤/コーティング/透明蒸着未延伸フィルム
 - ・コーティング/インキ/透明蒸着未延伸フィルム

10

いずれの層構成も、フィルム層が2層以下で、インキ層の印刷を施した高ガスバリアのフィルムを提供することができる。特に金属または透明蒸着未延伸フィルムを用いた場合には、単層の高バリアフィルムを提供することができる。

【0043】

20

(透過を遮断できるガス成分種類)

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

【実施例】

【0044】

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

30

【0045】

(製造例1)

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸 1364部、エチレングリコール 332.6部、グリセロール 462.6部(及びチタニウムテトライソプロポキシド 0.22部)を仕込み、精留管上部温度が 100 を超えないように徐々に加熱して内温を 200 に保持した。酸価が 20 mg KOH / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、水酸基価が 206 mg KOH / g のポリエステルポリオールを得た。

その他、製造例 2 ~ 5 は、以下の表 1 の組成に従って製造例 1 と同様にして行った。また、製造例 6 では、イソフタル酸を添加した系を設けた。

40

【0046】

【表 1】

			製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
組成 (部)	酸	無水フタル酸	1364	1214	592.5	682.2	962.8	955
		イソフタル酸						459
	アルコール	エチレングリコール	332.6	205.5		136.4	62	273
		ネオペンチルグリコール					208.2	
		グリセロール	462.6	580.6	368.4			540
		トリメチロールエタン				352.1	601	
	触媒	Ti(O-iPr) ₄	0.22	0.20		0.12	0.17	0.22
		ラウリン酸ジブチルスズ			0.29			
酸価 (mgKOH/g)			16	15	47	11	19	21
水酸基価 (mgKOH/g)			206	223	269	188	272	202
ガラス転位温度 (°C)			28	30	27	27	40	32
全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%			50.0%	75.5%	100.0%	60.9%	66.7%	60.7%

10

20

【0047】

(実施例1)

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

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

30

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

【0048】

(ドライラミネート及びレトルト試験方法)

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

40

【0049】

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

【0050】

(実施例2~実施例7)

表2で示す配合を用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング液を調製し、透明蒸着PETフィルムに塗工した。実施例1と同様の乾燥及びエージングを行い、得られたフィルムをプロッキング試験、各種評価(酸素透過率測定、水蒸気透過率測定)に供した。

【0051】

50

次に、実施例 1 と同様の方法で、オーバーコートが施されたエージング後のフィルムと未延伸 P P フィルムを接着剤を使用してドライラミネートし、透明蒸着 P E T フィルム / オーバーコート層 / 接着剤層 / 未延伸 P P フィルムの構成を有する積層体を得た。この積層体の酸素透過率を測定した。

更に、実施例 1 同様、上記積層体を 150 mm × 200 mm の大きさのパウチに製袋し、内容物として蒸留水 250 g を充填密封した。作製したパウチを 121 °C、30 分間の蒸気レトルト殺菌処理をした後、酸素透過率を測定した

【0052】

(実施例 8)

製造例 1 で合成したポリエステルを 2-ブタノンに表 3 の硬化剤を除いた配合で添加し、常温にてスターラーで攪拌し溶媒に完全に溶解した溶液を調製することができた。得られた溶液に引き続き表 3 の配合で硬化剤を添加し、常温にてスターラーで攪拌し均一のコーティング液を調製した。

得られたコーティング液を、アルミ蒸着 CPP フィルム (VM-CPP2203、東レフィルム加工株式会社製) の蒸着面側にバーコーター # 4 番で塗工し、ドライヤで 80 °C の熱風により溶媒を揮発させ、得られた塗膜のプロッキング試験を行った。また、溶媒揮発後の塗膜を、さらに 40 °C で 3 日間エージングすることで、硬化剤の反応を促進させたオーバーコートが施された蒸着フィルムを得た。このフィルムの酸素透過率を測定した。

【0053】

(実施例 9 ~ 実施例 15)

表 3 で示す配合を用いた以外は、実施例 8 と同様にしてコーティング液を調製し、アルミ蒸着 CPP フィルムに塗工した。実施例 8 と同様の乾燥及びエージングを行い、得られたフィルムのプロッキング試験、酸素透過率測定を行った。

以上の結果を表 2 及び 3 に示す。

【0054】

【表 2】

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

【0055】

【表 3】

		全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	
配合	ホリエステル	製造例1	50.0%	15.5	12.5						
		製造例2	75.5%			12.7			10.7		
		製造例3	100.0%				10.7				
		製造例4	60.9%					10.7			
		製造例5	66.7%						10.7		
		製造例6	60.7%							12.5	
	硬化剤	D-110N		9.5	12.5		14.8		14.3	12.8	12.5
		T-1890								1.5	
		KW75				12.3					
		D204EA						14.3			
	NCO/OH %		60	100	100	100	100	100	100	100	
溶剤	2-ブタノン		75	75	75	75	75	75	75	75	
フィルム 物性	フィルム	透明蒸着PET	-	-	-	-	-	-	-	○	
		アルミ蒸着CPP	○	○	○	○	○	○	○	-	
	酸素透過率 (cc/m ² ·day·atm@0%RH)		1.3	1.4	1.7	1.7	1.6	1.0	0.7	0.7	
	酸素透過率 (cc/m ² ·day·atm@90%RH)		1.0	1.0	1.4	1.3	1.3	0.8	0.5	0.3	
	耐ブロッキング性		○	○	○	◎	◎	○	◎	○	

10

【0056】

< 硬化剤 >

20

・ D - 1 1 0 N : 三井化学 (株) 製「タケネート D - 1 1 0 N (NB)」(メタキシレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、不揮発成分：75%、NCO%：11.5%、溶媒：酢酸エチル)

・ T - 1 8 9 0 : EVONIC社製「VESTANATT - 1890/100」(イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、不揮発成分：100%を酢酸エチルで希釈し、不揮発成分：70%、NCO%：12.1%に調製したもの)

・ D 2 0 4 E A : 三井化学 (株) 製「タケネート D 2 0 4 E A - 1」(トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、不揮発成分：50%、NCO%：、溶剤：酢酸エチル)

・ KW 7 5 : DIC株式会社製「ディックドライ KW 7 5」(トルレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、不揮発成分75%、NCO%：11.5%、溶媒酢酸エチル)

30

【0057】

(製造例7) ~ (製造例8)

以下の表4の組成に従い、製造例1と同様にして製造を行った。

【0058】

【表 4】

		製造例7	製造例8	
組成 (部)	酸	無水フタル酸	2634.7	1417
	アルコール	エチレングリコール	5367.3	533.3
		グリセロール		293.6
	触媒	Ti(O-iPr) ₄	0.8	0.23
酸価 (mgKOH/g)		4	1.5	
水酸基価 (mgKOH/g)		39	147	
ガラス転位温度 (°C)		27	24	
全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%		0%	30.2%	

40

50

【 0 0 5 9 】

(比較例 1)

製造例 7 で合成したポリエステルを 2-ブタノンに表 5 の硬化剤を除いた配合で添加し、常温にてスターラーで攪拌し溶媒に完全に溶解した溶液を調製することができた。得られた溶液に引き続き表 5 の配合で硬化剤を添加し、常温にてスターラーで攪拌し均一のコーティング液を調製した。

得られたコーティング液を、透明蒸着 PET フィルム (バリアロックス 1 0 1 1 H G、東レフィルム加工株式会社製) の蒸着面側にパーコーター # 2 番で塗工し、120 設定の乾燥機中に 30 秒間設置し、得られた塗膜のプロッキング試験を行った。

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

【 0 0 6 0 】

(比較例 2)、(比較例 4)

表 5 で示す配合を用いた以外は、比較例 1 と同様にしてコーティング液を調製し、透明蒸着 PET フィルムに塗工した。比較例 1 と同様の乾燥及びエージングを行い、得られたフィルムをプロッキング試験、各種評価 (酸素透過率測定、水蒸気透過率測定) に供した。

【 0 0 6 1 】

(比較例 3)

製造例 7 で合成したポリエステルを 2-ブタノンに表 5 の硬化剤を除いた配合で添加し、常温にてスターラーで攪拌し溶媒に完全に溶解した溶液を調製することができた。得られた溶液に引き続き表 5 の配合で硬化剤を添加し、常温にてスターラーで攪拌し均一のコーティング液を調製した。

得られたコーティング液を、アルミ蒸着 CPP フィルム (V M - C P P 2 2 0 3、東レフィルム加工株式会社製) の蒸着面側にパーコーター # 4 番で塗工し、ドライヤで 80 の熱風により溶媒を揮発させ、得られた塗膜のプロッキング試験を行った。また、溶媒揮発後の塗膜を、さらに 40 で 3 日間エージングすることで、硬化剤の反応を促進させたオーバーコートが施された蒸着フィルムを得た。このフィルムの酸素透過率を測定した。

結果を表 5 及び 6 に示す。

【 0 0 6 2 】

【 表 5 】

		全アルコール成分中の 3価アルコールのモル%	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例1	参考例2
配 合	ポリエステル	製造例7	0.0	21		21		
		製造例8	30.2		14.5		14.5	
	硬化剤	D-110N		4	10.5	4	10.5	
		NCO/OH %		100	100	100	100	
溶剤	2-ブタノン		75	75	75	75		
フ ィ ル ム 物 性	フィルム	透明蒸着PET	○	○			○	
		アルミ蒸着CPP			○	○		○
	酸素透過率 (cc/m ² ·day·atm@0%RH)		0.7	0.5	1.1	1.5	1.8	15
	酸素透過率 (cc/m ² ·day·atm@90%RH)		0.7	0.3	0.6	0.9	1.1	15
	水蒸気透過率 (g/m ² ·day)		0.6	0.6	0.1	0.1	0.8	0.1
	耐プロッキング性		×	×	×	×		
	酸素透過率 (cc/m ² ·day·atm@90%RH)	レトルト試験前			0.3			
	レトルト試験後			0.6				

【 0 0 6 3 】

なお、参考例 1、2 は、本発明に係るコーティング材を用いない例を示した。

【 0 0 6 4 】

各測定は、以下の条件で行った。

10

20

30

40

50

(1) 酸素透過率

各種実施例、比較例で得られたフィルム及び、参考例として未処理の蒸着フィルムを、モコン社製酸素透過率測定装置 OX-TRAN 2 / 21MH を用いて JIS-K7126 (等圧法) に準じ、23 0%RH、23 90%RH の雰囲気下で測定した。なお、RH は湿度を示す。

(2) 水蒸気透過率

各種実施例、比較例で得られたフィルム及び、参考例として未処理の蒸着フィルムを、Illinois 社製水蒸気透過率測定装置 7012 を用いて、伝導度法「ISO-15106-3」に準じ、40 90%RH の雰囲気下で測定した。

【0065】

(3) ブロッキング試験

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

：剥離音の発生、剥離帯電、フィルムの汚れいずれもなし

：剥離音の発生がなく、剥離帯電がややあり、フィルムの汚れなし

x：剥離音の発生、剥離帯電、フィルムの汚れのいずれか一つ以上が激しくあり

(4) ガラス転移温度 (Tg)

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

【0066】

以上の実施例、比較例から、本発明のコーティング材は、酸素バリア性及び水蒸気バリア性の向上能力に優れ、且つ耐ブロッキング性に優れたバリア性フィルムを提供することができることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0067】

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

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)		B 3 2 B	27/36	
B 3 2 B 27/40 (2006.01)		B 3 2 B	27/40	

(72)発明者 甲斐 英知
千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 D I C 株式会社 総合研究所内

(72)発明者 秋葉 久美子
千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 D I C 株式会社 総合研究所内

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK41A AK51A AK54A AT00B BA02 CC00A EH46A GB15 JA05A
JD03A JD04A JL00 YY00A
4J029 AA03 AB01 AD02 AD03 AD07 AE13 AE17 BA02 BA03 BA05
BA07 BA08 BA10 BD03 BD06 BD10 BF09 BF10 BF17 BF18
CA02 CA04 CA06 CB04 CB05 CB06 CB10 CC05 CC09 CD03
EB04 FC02 FC03 FC04 FC05 FC07 FC08 FC35 FC36 FC45
GA13 GA14 JA091 JB131 JB153 JB171 JC152 JF321 JF331 JF371
KD02 KE02 KE05
4J034 BA03 CA03 CA04 CA05 CA15 CB02 CB03 CB04 CB05 CB08
CC03 DA01 DB03 DB04 DB05 DC02 DC03 DC06 DF01 DF16
DF17 DF20 DF21 DF22 DF24 DG00 DL01 HA01 HA07 HB07
HC12 HC13 HC17 HC22 HC34 HC35 HC45 HC46 HC52 HC54
HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 HD03 HD06 HD07 HD08 HD13
JA42 KA01 KB01 KC16 KC17 KD02 KD04 KE02 QA01 QA02
QA03 QB11 QC08 RA06 RA07
4J038 DD061 DG111 DG262 DG302 GA03 HA066 HA216 HA376 HA446 HA526
HA536 HA546 HA556 JA02 JA03 JA32 JA55 KA03 KA04 KA06
KA08 KA20 MA09 MA12 MA13 NA08 NA10 NA11 PA19 PB04
PC02 PC08