

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7375994号
(P7375994)

(45)発行日 令和5年11月8日(2023.11.8)

(24)登録日 令和5年10月30日(2023.10.30)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 175/06 (2006.01)	C 0 9 D 175/06	
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
C 0 8 J 7/048(2020.01)	C 0 8 J 7/048	
C 0 9 D 7/61 (2018.01)	C 0 9 D 7/61	

請求項の数 8 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-544708(P2023-544708)	(73)特許権者 000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(86)(22)出願日 令和4年12月1日(2022.12.1)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/044319	
審査請求日 令和5年7月25日(2023.7.25)	(74)代理人 100149445 弁理士 大野 孝幸
(31)優先権主張番号 特願2021-204122(P2021-204122)	(74)代理人 100163290 弁理士 岩本 明洋
(32)優先日 令和3年12月16日(2021.12.16)	(74)代理人 100214673 弁理士 菅谷 英史
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74)代理人 100186646 弁理士 丹羽 雅裕
(31)優先権主張番号 特願2022-66884(P2022-66884)	(72)発明者 久保田 貴之 東京都板橋区坂下三丁目3番58号D
(32)優先日 令和4年4月14日(2022.4.14)	I C 株式会社 東京工場内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 神山 達哉
早期審査対象出願	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2液硬化型コーティング剤、積層体、包装材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルト配向性芳香族多価カルボン酸を含む多価カルボン酸と、多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステルポリオール(A1)、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A2)、重合性炭素-炭素二重結合を有するポリエステルポリオール(A3)から選ばれる少なくとも一種を含むポリエステルポリオール(A)と、イソシアネート化合物(B)と、有機溶剤(C)と、乾燥助剤(D)とを含み、

前記乾燥助剤(D)がイソソルビド、イソマンニド、イソイジド、トリアセチンから選ばれる少なくとも一種であり、

前記乾燥助剤(D)の配合量が、前記コーティング剤の固形分の1質量%以上30質量%以下である

2液硬化型コーティング剤。

【請求項2】

板状無機化合物(F)をさらに含む、請求項1に記載の2液硬化型コーティング剤。

【請求項3】

基材と、前記基材上に配置されたガスバリアコート層とを含み、前記ガスバリアコート層が請求項1に記載の2液硬化型コーティング剤の硬化塗膜である積層体。

【請求項4】

基材と、ヒートシールフィルムと、前記基材の前記ヒートシールフィルム側の面に配置されたガスバリアコート層と、前記ガスバリアコート層と前記ヒートシールフィルムとの

間に配置された接着層とを含み、前記ガスバリアコート層が請求項 1 に記載の 2 液硬化型コーティング剤の硬化塗膜である積層体。

【請求項 5】

基材と、ヒートシール剤の乾燥塗膜であるヒートシール層と、ガスバリアコート層とを含み、前記ガスバリアコート層が請求項 1 に記載の 2 液硬化型コーティング剤の硬化塗膜である積層体。

【請求項 6】

さらに印刷層を含む請求項 3 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記基材がポリオレフィンフィルムである請求項 3 に記載の積層体。

10

【請求項 8】

請求項 3 ~ 7 のいずれか一項に記載の積層体からなる包装材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 2 液硬化型コーティング剤、当該コーティング剤を用いて得られる積層体、包装材に関する。

【背景技術】

【0002】

外気からの水分・酸素等のガスの侵入を防ぐ目的で、ガスバリア性材料が各方面で使用されている。例えば食品や飲料等の包装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ことや、食品長期保存を目的として、酸化を抑えるため外部からの酸素の侵入を防ぐ酸素バリア性や、二酸化炭素バリア性、各種香気成分等に対するバリア性機能が要求されている。また、太陽電池や、液晶、有機または無機エレクトロルミネッセンス（以下「EL」と称す）等の種々のディスプレイ、並びに電子ペーパーなどの電子デバイスは、その内部構造を保護し、外部からの酸素や水蒸気を遮断するための封止材として一般にガラス基板が使用されるが、薄型化や軽量化、あるいはフレキシブルな製品を提供する目的で、プラスチックフィルムを基材とする透明ガスバリア性フィルムの使用が検討されつつある。（例えば、特許文献 1、2 参照）。

20

【0003】

プラスチックフィルムのガスバリア性を付与する手段として、ポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコール等を用いたコーティング剤を塗布する方法（特許文献 3）や、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物からなる溶剤型、2 液硬化型のコーティング剤を塗布する方法（特許文献 4）が知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2005 - 077553 号公報

【文献】特開 2010 - 253861 号公報

【文献】特開 2017 - 115076 号公報

【文献】特開 2013 - 014722 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら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といった従来よく知られたガスバリア性の樹脂は、水を主成分とした水性溶剤に溶解（分散）した水性コーティング剤として供されるため、乾燥させる際にドライヤーを比較的高温に設定せざるをえない。ポリエステルフィルムやナイロンフィルムに比べて耐熱性に劣る延伸ポリオレフィンフィルムにこのような樹脂を用いてガスバリア性を付与しようとすると、フィルムの変形を招くおそれがある。

50

【 0 0 0 6 】

一方、ポリエステルポリオールを主成分とする溶剤型のコーティング剤は水性コーティング剤に比べて低温での乾燥が可能となる一方、ポリエステルポリオールと希釈用の有機溶剤との親和性が高く、コーティング剤の乾燥塗膜に有機溶剤が残留しやすい傾向にある。また塗膜に残留した有機溶剤に起因して溶剤臭が生じる恐れがある。

【 0 0 0 7 】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、水性コーティング剤に比べて低温での乾燥性に優れ、コーティング塗膜中の有機溶剤残留量の少ない2液硬化型コーティング剤、積層体、包装材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、ポリエステルポリオール（A）と、イソシアネート化合物（B）と、有機溶剤（C）と、乾燥助剤（D）とを含む2液硬化型コーティング剤、当該コーティング剤を用いて得られる積層体、包装材に関する。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、水性コーティング剤に比べて乾燥性に優れ、コーティング塗膜中の有機溶剤残留量の少ない2液硬化型コーティング剤、積層体、包装材を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

<コーティング剤>

本発明のコーティング剤は、ポリエステルポリオール（A）と、イソシアネート化合物（B）と、有機溶剤（C）と、乾燥助剤（D）とを含む2液硬化型のコーティング剤である。乾燥助剤（D）はポリエステルポリオール（A）とともにポリオール組成物（I）中に存在していてもよいし、ポリオール組成物（I）、ポリイソシアネート組成物（II）とは別に用意しておき、塗工直前にこれらと混合して用いてもよい。有機溶剤（C）は、ポリオール組成物（I）またはポリイソシアネート組成物（II）のいずれか一方のみに含まれていてもよいし、両方に存在していてもよい。

【 0 0 1 1 】

（ポリエステルポリオール（A））

ポリエステルポリオール（A）は多価カルボン酸と多価アルコールとを含むモノマー組成物（A'）の反応生成物であり、オルト配向性芳香族多価カルボン酸を含む多価カルボン酸と、多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステルポリオール（A1）、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（A2）、重合性炭素-炭素二重結合を有するポリエステルポリオール（A3）の少なくとも一種を含む。

【 0 0 1 2 】

ポリエステルポリオール（A1）の合成に用いられるオルト配向性多価カルボン酸としては、オルトフタル酸又はその酸無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸又はその酸無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸又はその酸無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸又はその酸無水物、及び2,3-アントラセンカルボン酸又はその酸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良い。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、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基又はナフチル基等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

ポリエステルポリオール（A1）の合成に用いられる多価カルボン酸は、オルト配向性多価カルボン酸以外の多価カルボン酸を含んでいてもよい。オルト配向性多価カルボン酸以外の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

10

20

30

40

50

デカンジカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和結合含有多価カルボン酸；1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；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、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酸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芳香族多価カルボン酸等が挙げられ、1種または2種以上を併用することができる。中でも、コハク酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸及びその酸無水物が好ましい。

10

【0014】

多価カルボン酸が、オルト配向性多価カルボン酸以外の多価カルボン酸を含む場合、多価カルボン酸全量に占めるオルト配向性多価カルボン酸の割合が70～100質量%であることが好ましい。

【0015】

ポリエステルポリオール(A1)の合成に用いられる多価アルコールは、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、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、エチレングリコールおよびグリセリンから選ばれる少なくとも一種を含むことがより好ましい。

20

【0016】

多価アルコールは上記以外の多価アルコールを併用してもよく、例えば1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族ジオール；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の三価以上の多価アルコール、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や、これらのエチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族等の芳香族多価フェノール等を例示することができる。

30

【0017】

ポリエステルポリオール(A1)が3個以上の水酸基を有する場合(便宜上ポリエステルポリオール(a1)とする)、水酸基の一部を酸基で変性してもよい。このようなポリエステルポリオールを以下ではポリエステルポリオール(A1')ともいう。ポリエステルポリオール(A1')は、ポリエステルポリオール(a1)に、多価カルボン酸またはその酸無水物を反応させて得られる。多価カルボン酸で変性する水酸基の割合は、ポリエステルポリオール(a1)が備える水酸基の1/3以下とすることが好ましい。変性に用いる多価カルボン酸としては、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸無水物、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、無水フタル酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物、オレイン酸、ソルピン酸等が挙げられるがこれに限定されない。

40

【0018】

ポリエステルポリオール(A2)は、例えば、イソシアヌル環を有するトリオールと、オルト配向性芳香族多価カルボン酸を含む多価カルボン酸と、多価アルコールとを反応させて得られる。イソシアヌル環を有するトリオールとしては、例えば、1, 3, 5 - トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(2 - ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸等のイソシアヌル酸のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる

50

。オルト配向性芳香族多価カルボン酸、多価カルボン酸、多価アルコールはポリエステルポリオール（A1）と同様のものを用いることができる。

【0019】

イソシアヌル環を有するトリオール化合物としては1, 3, 5 - トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、または1, 3, 5 - トリス（2 - ヒドロキシプロピル）イソシアヌル酸を用いることが好ましい。オルト配向性芳香族多価カルボン酸としては、オルトフタル酸無水物を用いることが好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコールを用いることが好ましい。

【0020】

ポリエステルポリオール（A3）は、多価カルボン酸、多価アルコールとして重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ成分を使用することにより得られる。

10

【0021】

重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ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、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸及びその酸無水物、3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸及びその酸無水物等が挙げられる。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、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸が好ましい。

重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価アルコールとしては、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール等があげられる。

【0022】

20

上記に加えて重合性炭素 - 炭素二重結合を有しない多価カルボン酸、多価アルコールを併用してもよい。このような多価カルボン酸、多価アルコールとしては、ポリエステルポリオール（A1）、（A2）と同様のものを用いることができる。多価カルボン酸はコハク酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、オルトフタル酸、オルトフタル酸の酸無水物、イソフタル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、オルトフタル酸及びその酸無水物の少なくとも一種を用いることがより好ましい。多価アルコールは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、及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、エチレングリコールを用いることがより好ましい。

【0023】

30

ポリエステルポリオール（A）の水酸基価は、1 mg KOH / g 以上 350 mg KOH / g 以下であることが好ましい。ポリエステルポリオール（A）が酸基を有する場合、酸価は200 mg KOH / g 以下であることが好ましい。下限について特に制限はないが、一例として0.5 mg KOH / g 以上である。0 mg KOH / g であってもよい。ポリエステルポリオール（A）の水酸基価はJIS - K0070に記載の水酸基価測定方法にて、酸価はJIS - K0070に記載の酸価測定法にて測定することができる。

【0024】

ポリエステルポリオール（A）の数平均分子量は400 ~ 5000であると基材との密着性やガスバリア性とのバランスに優れる程度の架橋密度が得られるため特に好ましい。より好ましくは数平均分子量が500 ~ 2500である。数平均分子量は得られた水酸基価と設計上の水酸基の官能基数から計算により求める。

40

【0025】

ポリエステルポリオール（A）のガラス転移温度は基材への密着性とガスバリア性とのバランスから10 以上80 以下であることが好ましく、20 以上60 以下であることがより好ましく、35 以上60 以下であることがさらに好ましい。

【0026】

ポリエステルポリオール（A）は、ポリエステルポリオール（A1） ~ （A3）をジイソシアネート化合物との反応によるウレタン伸長により数平均分子量1000 ~ 15000としたポリエステルポリウレタンポリオールであってもよい。ウレタン伸長したポリエステルポリオールには一定以上の分子量成分とウレタン結合とが存在するため、優れたガ

50

スバリア性を持つコーティング剤とすることができる。

【 0 0 2 7 】

(イソシアネート化合物 (B))

イソシアネート化合物 (B) は複数のイソシアネート基を備える公知の化合物を特に制限なく用いることができる。このようなイソシアネート化合物 (B) としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの N C O 基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；

10

【 0 0 2 8 】

イソホロンジイソシアネート、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3 - (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等の分子構造内に脂環式構造を持つポリイソシアネート；

【 0 0 2 9 】

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の直鎖状脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの N C O 基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；

【 0 0 3 0 】

これらポリイソシアネートのイソシアヌレート体；これらポリイソシアネートのアロファネート体；これらポリイソシアネートのビュレット体；これらのポリイソシアネートをトリメチロールプロパン変性したアダクト体；これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物であるポリウレタンポリイソシアネートなどが挙げられる。

20

【 0 0 3 1 】

イソシアネート化合物 (B) としてポリウレタンポリイソシアネートを用いる場合、コーティング剤塗膜の凝集力と柔軟性のバランスの点から、上述したポリイソシアネートとポリオールとを、イソシアネート基と水酸基との当量比 $[N C O] / [O H]$ が 1 . 5 ~ 5 . 0 となる割合で反応させて得られるものが好ましい。

【 0 0 3 2 】

ポリウレタンポリイソシアネートの合成に用いるポリオールとしては、ポリエステルポリオール (A) の原料として例示した多価アルコールや、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等を用いることができる。

30

【 0 0 3 3 】

良好なガスバリア性が得られることから、イソシアネート化合物 (B) は芳香環を有するイソシアネートまたはその誘導體 (イソシアヌレート体、アロファネート体、ビュレット体、アダクト体、ポリウレタンポリイソシアネート) (B 1) を用いることが好ましい。イソシアネート化合物 (B 1) の具体例としては、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリ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由来の骨格を有するイソシアネート化合物等が挙げられる。

40

【 0 0 3 4 】

良好なガスバリア性が得られることから、イソシアネート化合物 (B) はポリエステルポリオール (A 1)、(A 2)、(A 3) から選ばれる少なくとも一種と芳香環を有するイソシアネートまたはその誘導體 (B 1) とを、イソシアネート基と水酸基との当量比 $[N C O] / [O H]$ が 1 . 5 ~ 5 . 0 となる割合で反応させて得られるポリウレタンポリイソシアネート (B 2) であることも好ましい。

【 0 0 3 5 】

(有機溶剤 (C))

本発明のコーティング剤は、ポリエステルポリオール (A) を希釈 (溶解) することが可能な有機溶剤 (C) を含む。有機溶剤 (C) としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル

50

、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。ポリオール組成物（I）またはポリイソシアネート組成物（II）の構成成分の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が、更に塗装時に希釈剤として使用される場合もある。エステル類およびケトン類の少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0036】

（乾燥助剤（D））

乾燥助剤（D）は、有機溶剤（C）の揮発を促進する機能を有する。乾燥助剤（D）としては、イソソルビド、イソマンニド、イソイジド、トリアセチン等が挙げられる。イソソルビドを用いることが好ましい。一般的にポリエステルポリオールと有機溶剤とを含む組成物からは有機溶剤が揮発し難い傾向にあるが、特に上述のポリエステルポリオール（A1）～（A3）を用いたコーティング剤はガスバリア性に優れた塗膜を形成できる反面、その優れたガスバリア性に起因して有機溶剤の揮発を妨げやすい傾向にある。乾燥助剤（D）を含むことにより、乾燥工程において有機溶剤（C）が揮発しやすくなり、ガスバリアコーティング剤が乾燥性に優れ、その硬化塗膜中に有機溶剤（C）が残留し難くなる。

【0037】

また、乾燥助剤（D）は水酸基を有することが好ましい。これにより、イソシアネート化合物（B）と反応して硬化塗膜に組み込まれるため、官能基を持たない添加剤と異なり時間の経過とともにガスバリアコート層から他の層へ移行してしまうおそれがなく、ガスバリアコート層の物性に経時的に与える影響が小さい。なおここでいう乾燥工程とは、ポリオール組成物（I）とポリイソシアネート組成物（II）とを混合、基材に塗布した後、オープンを通させ、ガスバリアコーティング剤の塗布膜中に含まれる有機溶剤（C）を揮発させる工程をいう。

【0038】

また、乾燥助剤（D）が有する水酸基は、2級水酸基であることが好ましい。1級水酸基に比べてイソシアネート化合物（B）との反応性が低いため、乾燥工程に至る前にイソシアネート化合物（B）と反応してしまうことを効果的に抑制できる。

【0039】

有機溶剤（C）の残留を効果的に抑制する観点からは、乾燥助剤（D）の配合量はガスバリアコーティング剤の固形分総量の0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。ガスバリアコーティング剤の耐ブロッキング性の観点からは30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

【0040】

（コーティング剤のその他の成分）

本発明のコーティング剤は、上述の成分以外の成分を含んでもよい。これらの成分はポリオール組成物（I）またはポリイソシアネート組成物（II）のいずれかまたは両方に含まれていてもよいし、これらとは別に調整しておき、コーティング剤の塗工直前に混合して用いてもよい。以下では各成分について説明する。

【0041】

（ポリオール（E））

ポリオール組成物（I）はポリエステルポリオール（A）以外のポリオール（E）を含んでもよい。ポリオール（E）としては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール（A）の原料として例示した多価アルコール等が挙げられる。

【0042】

ポリエステル骨格を有するポリオールの合成に用いられる多価カルボン酸、多価アルコ

10

20

30

40

50

ールとしてはポリエステルポリオール(A)の原料として例示したのと同様のものを用いることができる。ポリウレタン骨格を有するポリオールの合成に用いられるイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物(B)として例示したのと同様のものを用いることができる。ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、脂肪族ポリオールとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られるものが挙げられる。

【0043】

ポリオール組成物(I)がポリオール(E)を含む場合、その配合量はポリエステルポリオール(A)とポリオール(E)の配合量の合計100質量部に対して30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。

10

【0044】

本発明のコーティング剤は無機充填剤(F)を含んでいてもよい。無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、アルミニウムフレーク、ガラスフレーク等が挙げられる。特に無機充填剤(F)として板状無機化合物を用いると、ガスバリア性、遮光性等が向上するため好ましい。板状無機化合物としては、含水ケイ酸塩(フィロケイ酸塩鉱物等)、カオリナイト-蛇紋族粘土鉱物(ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト等、アンチゴライト、クリソタイル等)、パイロフィライト-タルク族(パイロフィライト、タルク、ケロライ等)、スメクタイト族粘土鉱物(モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、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1種または2種以上を併用することができる。

20

【0045】

板状無機化合物は、層間に電荷を有するイオン性のものであってもよいし、電荷を持たない非イオン性のものであってもよい。層間の電荷の有無はコート層のガスバリア性に直接大きな影響を与えない。しかしながらイオン性の板状無機化合物や水に対して膨潤性を有する無機化合物は溶剤型コーティング剤への分散性が劣り、添加量を増加させるとコーティング剤と増粘したり、チキソ性となったりして塗工適性が低下するおそれがある。このため板状無機化合物層間電化を持たない非イオン性であることが好ましい。

30

【0046】

板状無機化合物の平均粒径は、特に制限されないが、一例として0.1 μ m以上であることが好ましく、1 μ m以上であることがより好ましい。0.1 μ mよりも小さいと、酸素分子の迂回経路が長くならず、ガスバリア性の向上が十分には期待できない。平均粒径の上限は特に制限されないが、粒径が大きすぎると塗工方法によっては塗工面にスジ等の欠陥が生じる場合がある。このため、一例として平均粒径は100 μ m以下であることが好ましく、20 μ m以下であることが好ましい。なお本明細書において板状無機化合物の平均粒径とは、板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いう。

40

【0047】

板状無機化合物のアスペクト比は酸素の迷路効果によるガスバリア性の向上のためには高い方が好ましい。具体的には3以上が好ましく、更に好ましくは10以上、最も好ましくは40以上である。アスペクト比の上限は、一例として500である。

【0048】

ガスバリア性と、有機溶剤(C)の乾燥性とのバランスの観点から、ポリオール組成物

50

(I)とポリイソシアネート組成物(II)の固形分総量に占める無機充填剤(F)の割合が0.001~50質量%であることが好ましく、0.01~40質量%であることがより好ましい。

【0049】

(皮張防止剤(G))

本発明のコーティング剤は、皮張防止剤(G)を含むことも好ましい。皮張防止剤(G)としては、有機溶剤(C)よりも高沸点で、ポリエステルポリオール(A)の溶解性が高い有機溶剤が用いられる。皮張防止剤(G)を含むことでコーティング剤の塗膜内部から有機溶剤(C)が揮発する前に、ガスバリアコート層表面が乾燥して有機溶剤(C)の揮発が妨げられるのを防止することができる。

10

【0050】

皮張防止剤(G)の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブ、酢酸プロピル、酢酸ブチル等が挙げられる。

【0051】

ガスバリア性と、有機溶剤(C)の乾燥性とのバランスの観点から、皮張防止剤(G)の配合量は、皮張防止剤(G)を除いたポリオール組成物(I)とポリイソシアネート組成物(II)の総量(有機溶剤(C)などの揮発性成分も含む)100質量部に対して0.1~10質量部とすることが好ましく、1~5質量部とすることが好ましい。

【0052】

(触媒(H))

本発明のコーティング剤は必要に応じて触媒(H)を使用することにより硬化反応を促進することができる。触媒(H)としては、ポリオール組成物(I)とポリイソシアネート組成物(II)のウレタン化反応を促進するものであれば特に制限されず、金属系触媒、アミン系触媒、脂肪族環状アミド化合物、チタンキレート錯体等が例示される。

20

【0053】

金属系触媒としては、金属錯体系、無機金属系、有機金属系の触媒が挙げられる。金属錯体系の触媒としては、Fe(鉄)、Mn(マンガン)、Cu(銅)、Zr(ジルコニウム)、Th(トリウム)、Ti(チタン)、Al(アルミニウム)、Co(コバルト)からなる群より選ばれる金属のアセチルアセトネート塩、例えば鉄アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、ジルコニアアセチルアセトネート等が例示される。毒性と触媒活性の点から、鉄アセチルアセトネート(Fe(acac)₃)またはマンガンアセチルアセトネート(Mn(acac)₂)が好ましい。

30

【0054】

無機金属系の触媒としては、Sn、Fe、Mn、Cu、Zr、Th、Ti、Al、Co等から選ばれるものが挙げられる。

【0055】

有機金属系触媒としては、オクチル酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジクロライド等の有機錫化合物、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル等の有機ニッケル化合物、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト等の有機コバルト化合物、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等の有機ビスマス化合物、テトライソプロピルオキシチタネート、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系化合物等が挙げられる。

40

【0056】

アミン系触媒としては、トリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン、キヌクリジン、2-メチルキヌクリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N''-ペンタメチル-(3-アミノブ

50

チタンラクテート、テトラスデアロキシチタン等が挙げられる。

【0063】

アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0064】

本発明のコーティング剤はリン酸類（J）を含んでいてもよい。リン酸類（J）としては、リン酸、ピロリン酸、トリリン酸、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ビス（2-エチルヘキシル）ホスフェート、イソドデシルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートアシッドホスフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。本発明のコーティング剤がリン酸類（J）を含む場合、その配合量はコーティング剤の固形分全量の1 ppm以上200 ppm以下であることが好ましい。

10

【0065】

（その他の添加剤）

本発明のコーティング剤は、上述した成分以外に、レベリング剤、ポリメチルメタクリレート系の有機微粒子、消泡剤、タレ性防止剤、湿潤分散剤、粘性調整剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、過酸化分解剤、難燃剤、補強剤、可塑剤、潤滑剤、表面調整剤、防錆剤、蛍光性増白剤、無機系熱線吸収剤、消炎剤、帯電防止剤、脱水剤、公知慣用の熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、メラミン樹脂、反応性エラストマー等を含んでいてもよい。これらの添加剤の配合量は、本発明のコーティング剤の希望を損なわない範囲で適宜調整される。

20

【0066】

（配合量）

ポリオール組成物（I）とポリイソシアネート組成物（II）とは、ポリイソシアネート組成物（II）中に含まれるイソシアネート基とポリオール組成物（I）中に含まれるヒドロキシル基とのモル比（ $[NCO] / [OH]$ ）が0.3～6となるよう調整して用いることが好ましい。

【0067】

<積層体>

本発明の積層体は、基材（フィルムあるいは紙）に、本発明のコーティング剤を塗布し、乾燥させてガスバリアコート層を形成して得られる。用いるフィルムに特に制限はなく、用途に応じた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、ポリブチレンサクシネート（PBS）フィルム等のポリエステルフィルム、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、MDPE：一軸延伸ポリエチレンフィルム、BOPE：二軸延伸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）、セロハンなどのセルロース系フィルム、エチレンビニルアルコール共重合体や、ポリビニルアルコールなどのガスバリア性を有する樹脂の片面または両面にオレフィン系のヒートシール性の樹脂層を設けたガスバリア性ヒートシール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等が挙げられる。

40

【0068】

基材として、保香性を有するフィルムを用いることも好ましい。このようなフィルムとしては、保香性を有する樹脂からなるフィルム、保香性を有する樹脂とオレフィン系樹脂とのポリマーアロイからなるフィルム、保香性を有する樹脂と他の樹脂とを押し出積層、または共押し出積層して得られるフィルム、他の樹脂からなるフィルム上に保香性を有する樹

50

脂をコーティングして得られるフィルム、後述する金属または金属酸化物の蒸着層を有するフィルム等が挙げられる。保香性を有する樹脂としては、ポリエステル、環状ポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、エチレンビニルアルコール共重合体等が挙げられる。他の樹脂としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、酸基等により変性されていてもよいポリオレフィン等が挙げられるがこれに限定されない。保香性を有するフィルムはヒートシール性を有していてもよい。保香性を有するフィルムにヒートシール性を付与する方法としては例えば、保香性を有する樹脂とヒートシール性を有する樹脂を押し出積層または共押し出積層する方法や、ヒートシール性を有する樹脂に保香性を有する樹脂をコーティングする方法等が挙げられる。保香性を有するフィルムは市販品を使用してもよく、一例として共同印刷社製のノンキャッチシリーズ、東洋紡社製のオリエステルシリーズ、ダイセル社製のセネシKOP、DIC社製のDIFAREN MPシリーズ等が挙げられる。

10

【0069】

また、バイオマス由来成分を含有する材料で形成された、バイオマスフィルムを用いることも好ましい。バイオマスフィルムは各社から販売されているほか、例えば、一般財団法人日本有機資源協会に記載のバイオマス認定商品一覧に挙げられるようなシートを使用することができる。

【0070】

具体的によく知られているバイオマスフィルムとしては、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするものが挙げられる。バイオマス由来のエチレングリコールは、バイオマスを原料として製造されたエタノール（バイオマスエタノール）を原料としたものである。例えば、バイオマスエタノールを、従来公知の方法により、エチレンオキサイドを経由してエチレングリコールを生成する方法等により、バイオマス由来のエチレングリコールを得ることができる。また、市販のバイオマスエチレングリコールを使用してもよく、例えば、インディアグライコール社から市販されているバイオマスエチレングリコールを好適に使用することができる。

20

【0071】

例えば、従来の石油系原料を使用したポリエチレンテレフタレートフィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールをジオール単位とし、化石燃料由来のジカルボン酸をジカルボン酸単位とするバイオマスポリエステル、バイオマスポリエチレンテレフタレート等を含有するフィルムが知られている。

30

【0072】

バイオマスポリエステルのジカルボン酸単位は、化石燃料由来のジカルボン酸を使用する。ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの誘導体を制限なく使用することができる。

また、上記のジオール成分とジカルボン酸成分に加えて、2官能のオキシカルボン酸や、架橋構造を形成するために3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその無水物並びに3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能化合物等の第3成分として共重合成分を加えた共重合ポリエステルであっても良い。

【0073】

また、例えば、従来の石油系原料を使用したポリオレフィン系フィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするポリエチレン系樹脂を含有するバイオマスポリエチレン系フィルム、バイオマスポリエチレン-ポリプロピレン系フィルム等のバイオマスポリオレフィン系フィルムも知られている。

40

ポリエチレン系樹脂は、原料の一部に前記バイオマス由来のエチレングリコールを使用する以外は特に限定されず、エチレンの単独重合体、エチレンを主成分とするエチレン-オレフィンとの共重合体（エチレン単位を90質量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体）などが挙げられ、これらを1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0074】

50

なお、エチレンと α -オレフィンとの共重合体を構成する α -オレフィンは特に限定されず、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテンなどの炭素原子数4乃至8の α -オレフィンが挙げられる。低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂及び直鎖状低密度ポリエチレン樹脂などの公知のポリエチレン樹脂を用いることができる。中でも、フィルム同士が擦れても、穴開きや破けなどの損傷を一段と生じにくくする観点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（LLDPE）（エチレンと1-ヘキセンとの共重合体、又はエチレンと1-オクテンとの共重合体）が好ましく、密度が0.910乃至0.925 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン樹脂がより好ましい。
【0075】

バイオマスフィルムとしては、ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチックで区別されたバイオマス原料を使用したものも流通している。大気中では1012個に1個の割合で放射性炭素14Cが存在し、この割合は大気中の二酸化炭素でも変わらないので、この二酸化炭素を光合成で固定化した植物の中でも、この割合は変わらない。このため、植物由来樹脂の炭素には放射性炭素14Cが含まれる。これに対し、化石燃料由来樹脂の炭素には放射性炭素14Cがほとんど含まれない。そこで、加速器質量分析器で樹脂中の放射性炭素14Cの濃度を測定することにより、樹脂中の植物由来樹脂の含有割合、すなわちバイオマスプラスチック度を求めることができる。
【0076】

ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度が80%以上、好ましくは90%以上であるバイオマスプラスチックである植物由来の低密度ポリエチレンとしては、例えば、Braskem社製の商品名「SBC 818」「SPB 608」「SBF 0323HC」「STN 7006」「SEB 853」「SPB 681」等が挙げられ、これらを原料として使用したフィルムを好適に使用することができる。
【0077】

また、バイオマス原料であるデンプンや、ポリ乳酸を配合したフィルムやシートも知られている。これらは用途に応じて適宜選択し使用することができる。
【0078】

バイオマスフィルムは、複数のバイオマスフィルムを積層させた積層体であってもよいし、従来の石油系フィルムとバイオマスフィルムとの積層体であってもよい。またこれらのバイオマスフィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよく、その製法も限定されるものではない。
【0079】

フィルムは延伸処理を施されたものであってもよい。延伸処理方法としては、押出製膜法等で樹脂を溶融押出してシート状にした後、同時二軸延伸ある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。
【0080】

フィルム表面には、膜切れやはじき等の欠陥のない塗膜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等の各種表面処理を施してもよい。
【0081】

あるいは、アルミニウム等の金属、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、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もよい。このようなフィルムを用いることで、水蒸気、酸素、アルコール、不活性ガス、揮発性有機物（香り）等に対するバリア性を備えた積層体とすることができる。
【0082】

紙としては、特に限定なく公知の紙基材を使用することができる。具体的には、木材パルプ等の製紙用天然繊維を用いて公知の抄紙機にて製造されるが、その抄紙条件は特に規定されるものではない。製紙用天然繊維としては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の木材

10

20

30

40

50

パルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、亜麻パルプ等の非木材パルプ、およびそれらのパルプに化学変性を施したパルプ等が挙げられる。パルプの種類としては、硫酸塩蒸解法、酸性・中性・アルカリ性亜硫酸塩蒸解法、ソーダ塩蒸解法等による化学パルプ、グラントパルプ、ケミグラントパルプ、サーモメカニカルパルプ等を使用することができる。また、市販の各種上質紙やコート紙、裏打ち紙、含浸紙、ボール紙や板紙などを用いることもできる。これらの紙に、アルミニウム等の金属、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層した蒸着紙を基材として用いることもできる。

【0083】

中でも本発明のコーティング剤は、基材がHDPEフィルムやMDPEフィルム、BOPPEフィルム、OPPフィルムなどの延伸ポリオレフィンフィルムである場合に好適である。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といった従来よく知られたガスバリア性の樹脂は、これらの延伸ポリオレフィンフィルムへの密着性が低い。またこれらの樹脂は水を主成分とした水性溶剤に溶解（分散）した水性コート剤として供されるため、乾燥させる際にドライヤーを比較的高温に設定せざるをえず、延伸ポリオレフィンフィルムの変形を招くおそれがある。

【0084】

これに対し、本発明のコーティング剤は延伸ポリオレフィンフィルムへの密着性に優れるとともに、有機溶剤（C）の乾燥性に優れるため、低温、短時間でガスバリアコート層を形成することができる。

【0085】

本発明の積層体は、上述した構成に加えて、更に他の基材、層を含んでもよい。他の基材としては、上述した延伸フィルム、未延伸フィルム、透明蒸着フィルム、後述の紙等を使用することもできる。他の基材を貼り合わせる際に用いる接着剤としては、公知公用のウレタン系2液硬化型接着剤、1液硬化型接着剤を用いることができる。上述の積層体を、接着剤を用いて他の基材と貼り合わせる場合は、基材と接着層との間にガスバリアコート層が配置されるようにすることが好ましい。

【0086】

接着剤がガスバリア性に優れるものであると、積層体のガスバリア性をさらに優れたものとすることができるため好ましい。ガスバリア性に優れる接着剤の市販品としては、DIC社製のPASLIMシリーズ、三菱ガス化学社製のマクシーブ等が挙げられる。また、本発明のコーティング剤に用いられるポリエステルポリオール（A1）～（A3）の少なくとも一種と、ポリイソシアネート化合物とを含む2液硬化型接着剤もガスバリア性接着剤として好適に用いることができる。

【0087】

他の層としては、印刷層、オーバーコート層、ヒートシール層等が挙げられる。印刷層は、リキッドインキ（グラビアインキ、フレキソインキ）、オフセットインキ、孔版インキ、インクジェットインク等各種印刷インキにより、従来ポリマーフィルムや紙への印刷に用いられてきた一般的な印刷方法で形成される。リキッドインキを用いることが好ましい。

【0088】

リキッドインキはバインダー樹脂、溶剤、着色剤、添加剤等を含む。

バインダー樹脂としては、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ロジン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ブチラール、石油樹脂等が挙げられる。

【0089】

バインダー樹脂に硬化剤を併用してもよい。硬化剤としては有機溶剤系のグラビア印刷インキで汎用の硬化剤を使用すればよいが、最もよく使用されるのはイソシアネート系の硬化剤である。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベツソ # 1 0 0、ソルベツソ # 1 5 0 等の芳香族炭化水素系有機溶剤、ヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系の各種有機溶剤が挙げられる。また水混和性有機溶剤としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、シクロハキサノン等のケトン系、エチレングリコール(モノ,ジ)メチルエーテル、エチレングリコール(モノ,ジ)エチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコール(モノ,ジ)メチルエーテル、ジエチレングリコール(モノ,ジ)エチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール(モノ,ジ)メチルエーテル、プロピレングリコール(モノ,ジ)メチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール(モノ,ジ)メチルエーテル等のグリコールエーテル系の各種有機溶剤が挙げられる。これらを単独又は2種以上を混合しても用いることができる。

10

【 0 0 9 1 】

着色剤としては、一般のインキ、塗料、及び記録剤等に使用されている無機顔料、有機顔料及び染料を挙げることができ、顔料が好ましい。有機顔料としては、溶性アゾ系、不溶性アゾ系、アゾ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラキノン系、アンサンスロン系、ジアンスラキノニル系、アンスラピリミジン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、フラバンスロン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリン系、インダンスロン系、カーボンブラック系等の顔料が挙げられる。また、例えば、カーミン 6 B、レーキレッド C、パーマメントレッド 2 B、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、カーミン F B、クロモフタルイエロー、クロモフタルレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンレッド、インダンスロンブルー、ピリミジンイエロー、チオインジゴボルドー、チオインジゴマゼンタ、ペリレンレッド、ペリノンオレンジ、イソインドリノンイエロー、アニリンブラック、ジケトピロロピロールレッド、昼光蛍光顔料等が挙げられる。また未酸性処理顔料、酸性処理顔料のいずれも使用することができる。

20

30

【 0 0 9 2 】

無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、シリカ、リトボン、アンチモンホワイト、石膏等の白色無機顔料が挙げられる。無機顔料の中では酸化チタンの使用が特に好ましい。酸化チタンは白色を呈し、着色力、隠ぺい力、耐薬品性、耐候性の点から好ましく、印刷性能の観点から該酸化チタンはシリカ及び/又はアルミナ処理を施されているものが好ましい。

【 0 0 9 3 】

白色以外の無機顔料としては、例えば、アルミニウム粒子、マイカ(雲母)、ブロンズ粉、クロムパーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、群青、紺青、ベンガラ、黄色酸化鉄、鉄黒、ジルコンが挙げられ、アルミニウムは粉末又はペースト状であるが、取扱い性及び安全性の面からペースト状で使用するのが好ましく、リーフィング又はノンリーフィングを使用するかは輝度感及び濃度の点から適宜選択される。

40

【 0 0 9 4 】

添加剤としては、ワックス、キレート系架橋剤、体質顔料、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、芳香剤、難燃剤等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

リキッドインキは持続的に発展すべき循環型社会の構築(サステナビリティ)を考慮し、バイオマス由来原料を使用したものであってもよい。バイオマス由来原料としては例え

50

ば、セルロースアセテートプロピオネート樹脂や硝化綿等の繊維素系樹脂や、大豆油由来、パーム油由来、米糠油由来等天然油に由来するダイマー酸あるいは重合脂肪酸を使用したポリアミド樹脂や、ポリカルボン酸として、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、グルタル酸、リンゴ酸等、ポリオールとして、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンチレングリコール、1,10-ドデカンジオール、ダイマージオール、イソソルビド等、ポリイソシアネートとして、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、ダイマージイソシアネート等の植物由来原料から合成したバイオマスポリウレタンや、ロジン樹脂等が挙げられる。

【0096】

リキッドインキは、内容物の劣化を抑制するために、酸化亜鉛等を含む紫外線遮蔽効果が高いインキを用いることも好ましい。

【0097】

印刷層は、積層体の任意の位置、一般的には包装材となった際に内容物から見て最外層に設けられるフィルム（以下では表側基材とも称す）の表側または裏側に、直接または本発明のコーティング剤によるガスバリアコート層を介して設けることができる。

【0098】

オーバーコート層は、印刷層上に、印刷層の保護を目的として設けられる。オーバーコート層の形成には、従来公知のコート剤を好適に用いることができる。

【0099】

ヒートシール層は、ヒートシール剤を塗布、乾燥させて形成される。ヒートシール剤の形成に用いられるヒートシール剤としては特に限定されず、ヒートシール性を有する熱可塑性樹脂を有機溶剤に溶解したタイプ、水または水性の有機溶剤に溶解したタイプ、水または水性の有機溶剤中に分散させたエマルジョンタイプなど、いずれの形態のものであってもよい。

【0100】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい一態様としては、
 HDPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/LLDPEフィルム、
 OPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/LLDPEフィルム、
 MDPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/LLDPEフィルム、
 OPPフィルム/ガスバリアコート層/接着層/LLDPEフィルム、
 HDPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/ CPPフィルム、
 OPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/ CPPフィルム、
 MDPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/ CPPフィルム、
 OPPフィルム/ガスバリアコート層/接着層/ CPPフィルム、
 保香性フィルム/ガスバリアコート層/接着層/LLDPEフィルム、
 保香性フィルム/ガスバリアコート層/接着層/ CPPフィルム、
 HDPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/保香性シーラントフィルム、
 OPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/保香性シーラントフィルム、
 MDPEフィルム/ガスバリアコート層/接着層/保香性シーラントフィルム、
 OPPフィルム/ガスバリアコート層/接着層/保香性シーラントフィルム、
 保香性フィルム/ガスバリアコート層/接着層/保香性シーラントフィルム、
 等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、表側基材のガスバリアコート層とは反対側の面、表側基材とガスバリアコート層との間、ガスバリアコート層と接着層との間の何れかに設けることができる。

【0101】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
 ガスバリアコート層/HDPEフィルム/接着層/LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層/OPEフィルム/接着層/LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層/MDPEフィルム/接着層/LLDPEフィルム、

10

20

30

40

50

ガスバリアコート層 / OPPフィルム / 接着層 / LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層 / HDPEフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / OPEフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / MDOPEフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / OPPフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / 保香性フィルム / 接着層 / LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層 / 保香性フィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / HDPEフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / OPEフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / MDOPEフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / OPPフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / 保香性フィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、ガスバリアコート層の表側基材とは反対側の面、ガスバリアコート層と表側基材との間、表側基材と接着層との間のいずれかに設けることができる。

10

【0102】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
 VM - HDPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / LLDPEフィルム、
 VM - OPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / LLDPEフィルム、
 VM - MDOPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / LLDPEフィルム、
 VM - OPPフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / LLDPEフィルム、
 VM - HDPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / CPPフィルム、
 VM - OPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / CPPフィルム、
 VM - MDOPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / CPPフィルム
 VM - OPPフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / CPPフィルム、
 VM - HDPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 VM - OPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 VM - MDOPEフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 VM - OPPフィルム / ガスバリアコート層 / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、表側基材のガスバリアコート層とは反対側の面に設ける。また、表側基材が有する蒸着層（VM層）は、表側基材のガスバリアコート層側に配置される。

20

30

【0103】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
 ガスバリアコート層 / VM - HDPEフィルム / 接着層 / LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - OPEフィルム / 接着層 / LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - MDOPEフィルム / 接着層 / LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - OPPフィルム / 接着層 / LLDPEフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - HDPEフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - OPEフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - MDOPEフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - OPPフィルム / 接着層 / CPPフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - HDPEフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - OPEフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - MDOPEフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 ガスバリアコート層 / VM - OPPフィルム / 接着層 / 保香性シーラントフィルム、
 等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、ガスバリアコート層の表側基材とは反対側の面か、ガスバリアコート層と表側基材との間のいずれかに配置される。また、表側基材が有する蒸着層は、ガスバリアコート層側、接着層側のいずれ側に位置していてもよいが、ガスバリア性の観点からはガスバリアコート層側に位置していること

40

50

が好ましい。

【0104】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
HDPEフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
OPEフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
MDPEフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
OPPフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
保香性フィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、表側基材のガスバリアコート層とは反対側の面、表側基材とガスバリアコート層との間、ガスバリアコート層とヒートシール層との間の何れかに設けることができる。

10

【0105】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
ガスバリアコート層／HDPEフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／OPEフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／MDPEフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／OPPフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／保香性フィルム／ヒートシール層、
等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、ガスバリアコート層の表側基材とは反対側の面、ガスバリアコート層と表側基材との間、表側基材とヒートシール層との間のいずれかに設けることができる。

20

【0106】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
VM-HDPEフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
VM-OPEフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
VM-MDPEフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
VM-OPPフィルム／ガスバリアコート層／ヒートシール層、
等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、表側基材のガスバリアコート層とは反対側の面に設ける。印刷層が設けられる場合、表側基材が有する蒸着層は、ガスバリアコート層側、印刷層側のいずれ側に位置していてもよいが、ガスバリア性の観点からはガスバリアコート層側に位置していることが好ましい。印刷層が設けられない場合は、ガスバリアコート層側に配置される。

30

【0107】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
ガスバリアコート層／VM-HDPEフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／VM-OPEフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／VM-MDPEフィルム／ヒートシール層、
ガスバリアコート層／VM-OPPフィルム／ヒートシール層、
等が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合は、ガスバリアコート層の表側基材とは反対側の面か、ガスバリアコート層と表側基材との間のいずれかに配置される。また、表側基材が有する蒸着層は、ガスバリアコート層側、ヒートシール層側のいずれ側に位置していてもよいが、ガスバリア性の観点からはガスバリアコート層側に位置していることが好ましい。

40

【0108】

本発明のコーティング剤を用いた積層体の好ましい他の態様としては、
ガスバリアコート層／保香性シーラントフィルム
が挙げられ、このような態様において印刷層を設ける場合はガスバリアコート層のシーラントフィルムとは反対側の面か、ガスバリアコート層とシーラントフィルムとの間に配置される。

【0109】

50

これらの構成において、LLDPEフィルム、CPPフィルムの接着層側の面にアルミ蒸着層が設けられたフィルム（VMCPPフィルム、VMLLDPEフィルム）であってもよい。LLDPEフィルムは透明であってもよいし、白く着色されたものであってもよい。

【0110】

本発明の積層体は、様々な用途、例えば食品や医薬品、生活用品の包装材料や、蓋材、紙ストローや紙ナプキン、紙スプーン、紙皿、紙コップ等の紙製食器、防壁材、屋根材、太陽電池パネル材、電池用包装材料、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材、看板、ステッカー等の屋外産業用途、射出成形同時加飾方法等に使用する加飾用シート、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹼、液体シャンプー、液体コンディショナー等包装材料等として、好適に使用することができる。

10

【0111】

<包装材料>

本発明の積層体は、食品や医薬品などの保護を目的とする多層包装材料として使用することができる。多層包装材料として使用する場合には、内容物や使用環境、使用形態に応じてその層構成は変化し得る。また、本発明の包装体に易開封処理や再封性手段を適宜設けてあってもよい。

【0112】

本発明の包装材料は、本発明の積層体を使用し、積層体のシーラントフィルムあるいはヒートシール層の面を対向して重ね合わせた後、その周辺端部をヒートシールして袋状にして得られる。製袋方法としては、本発明の積層体を折り曲げるか、あるいは重ねあわせてその内層の面（シーラントフィルムの面）を対向させ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他のヒートシール型等の形態によりヒートシールする方法が挙げられる。本発明の包装材料は内容物や使用環境、使用形態に応じて種々の形態をとり得る。自立性包装材料（スタンディングパウチ）等も可能である。ヒートシールする方法としては、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

20

【0113】

本発明の包装材料に、その開口部から内容物を充填した後、開口部をヒートシールして本発明の包装材料を使用した製品が製造される。充填される内容物として、例えば食品としては、米菓、豆菓子、ナッツ類、ビスケット・クッキー、ウェハース菓子、マシュマロ、パイ、半生ケーキ、キャンディ、スナック菓子などの菓子類、パン、スナックめん、即席めん、乾めん、パスタ、無菌包装米飯、ぞうすい、おかゆ、包装もち、シリアルフーズなどのステープル類、漬物、煮豆、納豆、味噌、凍豆腐、豆腐、なめ茸、こんにゃく、山菜加工品、ジャム類、ピーナツクリーム、サラダ類、冷凍野菜、ポテト加工品などの農産加工品、ハム類、ベーコン、ソーセージ類、チキン加工品、コンビーフ類などの畜産加工品、魚肉ハム・ソーセージ、水産練製品、かまぼこ、のり、佃煮、かつおぶし、塩辛、スモークサーモン、辛子明太子などの水産加工品、桃、みかん、パイナップル、りんご、洋ナシ、さくらんぼなどの果肉类、コーン、アスパラガス、マッシュルーム、玉ねぎ、人参、大根、じゃがいもなどの野菜類、ハンバーグ、ミートボール、水産フライ、ギョーザ、コロケなどを代表とする冷凍惣菜、チルド惣菜などの調理済食品、バター、マーガリン、チーズ、クリーム、インスタントクリーミーパウダー、育児用調整粉乳などの乳製品、液体調味料、レトルトカレー、ペットフードなどの食品類が挙げられる。

30

40

【0114】

また非食品としては、タバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹼、液体シャンプー、液体コンディショナー、化粧水や乳液等の化粧品、真空断熱材、電池等、様々な包装材料としても使用され得る。

50

【実施例】

【0115】

以下、本発明を具体的な合成例、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ表す。

【0116】

< ポリエステルポリオール (A) の合成 >

(合成例1) ポリエステルポリオール (A-1) の合成

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、エチレングリコール 1.26部、グリセリン 26.76部、無水フタル酸 40.99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 190 に保持した。酸価が 40 mg KOH / g になったところで無水フタル酸 7.33部を追添し、酸価が 70 mg KOH / g になったところでエステル化反応を終了した。数平均分子量 900 のポリエステルポリオール (A-1) を得た。水酸基価は 165 mg KOH / g であった。

10

【0117】

(合成例2) ポリエステルポリオール (A-2) の合成

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、エチレングリコール 5.00部、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸 60.60部、無水フタル酸 34.40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 3 mg KOH / g 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 1200 のポリエステルポリオール (A-2) を得た。水酸基価は 210 mg KOH / g であった。

20

【0118】

< コーティング剤の調製 >

表1に示す配合で実施例、比較例のコーティング剤を調整した。なお表中において XDI-TMP アダクト体は、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、カオリンは BARRISURF HX (IMERY S 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 100)、PGM はプロピレングリコールモノメチルエーテルである。

30

【0119】

< 積層体の製造 >

基材の搬送速度を 100 m / 分に、乾燥炉の温度を第一の基材の搬送方向の上流側からそれぞれ 60、70、80 に設定した DL-600DX ドライラミネーター (オリエント総業社製) に膜厚 20 μm の OPP フィルム (東洋紡社製、パイレン P2161) をセットし、乾燥膜厚が 2.0 μm になるように実施例、比較例のコーティング剤を塗布、有機溶剤を乾燥させて巻き取った。40 で3日間のエージングを行い、評価用の積層体を得た。

【0120】

< 評価 >

(残留溶剂量)

得られた積層体を 500 cc のフラスコに入れて 80 で 30 分間加熱した後、フラスコ内のガスをガスクロマトグラフィーにより測定し、積層体 1 m² あたりの溶剂量 (mg / m²) に換算し、結果を表にまとめた。

40

【0121】

(耐ブロッキング性試験)

得られた積層体の塗工面と非塗工面が接触するように重ね合わせ、5 kgf / cm² の加重をかけ、40 の環境下に 24 時間経静置した。室温に戻した後、塗工面と非塗工面を剥離させた際の状態を、次の3段階で評価した。

(評価基準)

50

3 : 塗工面と非塗工面が全く密着していない、あるいは弱い力で剥がれる。

2 : 剥がすことができるが部分的に跡残りする。

1 : 基材破壊が見られる。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ポリエステルリオール(A-1)	10.0		10.0	10.0	10.0	
ポリエステルリオール(A-2)		10.0				10.0
イソソルビド	2.3	2.3	4.3	0.3		
カオリン	16.0	16.0	16.0	13.0	11.0	10.0
XDI-TMP アダ外体	17.0	17.0	15.0	13.0	10.0	10.0
酢酸エチル	22.0	22.0	23.0	18.0	15.0	15.0
メチルエチルケトン	22.0	22.0	23.0	18.0	15.0	15.0
P G M	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
乾燥助剤(D)配合量(%)	5	5	9	1	0	0
残留溶剤量(mg/m ²)	1.1	4.8	0.7	7.8	14.4	19.0
耐ブロッキング性	3	3	2	3	3	3

【 0 1 2 3 】

表 1 から明らかなように、本発明のコーティング剤は有機溶剤 (C) の揮発性に優れ、塗膜中への残留を抑制することができる。

10

20

30

40

50

【要約】

水性コーティング剤に比べて低温での乾燥性に優れ、ポリエステルフィルムやナイロンフィルムに比べて耐熱性に劣る延伸ポリオレフィンフィルムに適用した場合であってもフィルムの変形が抑制でき、かつコーティング塗膜中の有機溶剤残留量の少ない2液硬化型コーティング剤、積層体、包装材を提供する。

ポリエステルポリオール(A)と、イソシアネート化合物(B)と、有機溶剤(C)と、乾燥助剤(D)とを含む2液硬化型コーティング剤、当該コーティング剤を用いて得られる積層体、包装材。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 7/63 (2018.01) C 0 9 D 7/63
- 東京都板橋区坂下三丁目35番58号D I C株式会社 東京工場内
- (72)発明者 新居 正光
東京都板橋区坂下三丁目35番58号D I C株式会社 東京工場内
- (72)発明者 大原 伸一
東京都板橋区坂下三丁目35番58号D I C株式会社 東京工場内
- 審査官 仁科 努
- (56)参考文献 特表2000-501434(JP,A)
特開2013-010809(JP,A)
国際公開第2019/124089(WO,A1)
特開2005-272611(JP,A)
特開2006-089556(JP,A)
特表2021-500454(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C 0 9 D 1 7 5 / 0 6
B 3 2 B 2 7 / 4 0
B 6 5 D 6 5 / 4 0
C 0 8 J 7 / 0 4 8
C 0 9 D 7 / 6 1
C 0 9 D 7 / 6 3