

(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2020-168837

(P2020-168837A)

(43) 公開日 令和2年10月15日(2020.10.15)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/00	(2006.01)	B 3 2 B 27/00	D	3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40	(2006.01)	B 6 5 D 65/40	D	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2019-72719 (P2019-72719)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成31年4月5日 (2019.4.5)		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	100177471
			弁理士 小川 眞治
		(74) 代理人	100163290
			弁理士 岩本 明洋
		(74) 代理人	100149445
			弁理士 大野 孝幸
		(72) 発明者	武田 博之
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層体、包装材

(57) 【要約】

【課題】

ガスバリア性に優れ、製造時における溶剤排出量が少ない積層体、当該積層体の製造方法、当該積層体を用いた包装材を提供する。

【解決手段】

基材上に水性リキッドインキを用いて印刷層を形成する工程と、シーラント層上に無溶剤ガスバリア性接着剤を塗工して無溶剤ガスバリア性接着剤層を形成する工程と、無溶剤ガスバリア性接着剤層を介して基材とシーラント層とを貼り合わせる工程とを有することを特徴とする積層体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材と、

シーラント層と、

前記基材と前記シーラント層との間に配置され、水性リキッドインキを用いて形成された印刷層と、

前記印刷層と前記シーラント層との間に配置され、無溶剤型ガスバリア性接着剤を用いて形成されたガスバリア性接着剤層とを含む積層体。

【請求項 2】

前記印刷層は、フレキソ印刷方式により印刷されたものである請求項 1 に記載の積層体

10

【請求項 3】

基材上に水性リキッドインキを用いて印刷層を形成する工程と、

シーラント層上に無溶剤ガスバリア性接着剤を塗工して無溶剤ガスバリア性接着剤層を形成する工程と、

前記無溶剤ガスバリア性接着剤層を介して前記基材と前記シーラント層とを貼り合わせる工程とを有することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 4】

基材上に水性リキッドインキを用いて印刷層を形成する工程と、

前記印刷層上に無溶剤ガスバリア性接着剤を塗工して無溶剤ガスバリア性接着剤層を形成する工程と、

前記無溶剤ガスバリア性接着剤層を介して前記基材とシーラント層とを貼り合わせる工程とを有することを特徴とする積層体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記印刷層はフレキソ印刷方式により設けられる請求項 3 または 4 のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の積層体または請求項 3 乃至 5 の製造方法により得られる積層体を用いて得られた包装材。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、ガスバリア性積層体、当該ガスバリア性積層体を用いて得られる包装材に関する。

【背景技術】**【0002】**

食品や日用品の包装に用いられる包装材料には、流通時等に受ける衝撃、酸素や水分による劣化等から内容物を保護するため、強度や割れにくさ、ガスバリア性等の機能が要求される。内容物を加熱殺菌処理する場合には耐レトルト性、耐熱性等が必要であるし、内容物を確認できるように透明性が要求されることもある。しかしながら必要な機能を一種の材料で満足するのは難しい。例えばヒートシールにより密閉する場合に用いられる無延伸のポリオレフィンフィルムは熱加工性に優れる一方、酸素バリア性は不十分である。反対にナイロンフィルムはガスバリア性に優れるが、ヒートシール性には劣る。

40

【0003】

このようなことから、異種のポリマー材料を貼り合せた積層体が包装材料として広く用いられている。一般に包装材料用の積層体は、耐衝撃性やガスバリア性などの商品保護機能を有し、外層となる熱可塑性プラスチックフィルムと、シーラント機能を有し、内層となる熱可塑性プラスチックフィルムとを貼り合せたものが用いられる。これらを貼り合わせる方法として、ドライラミネート法（特許文献 1）等が知られている。また、包装材料には装飾や内容物に関する情報を表示するための印刷層が設けられる。印刷層は多くの場

50

合、溶剤型のグラビアインキを用いて印刷される（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-13032号公報

【特許文献2】特開2018-76461号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながらこのような方法で積層体を製造する場合、グラビアインキや接着剤から溶剤を揮発させる必要があり、揮発した有機溶剤（VOC）が大気中に放出されないようにするための処理が必要である。焼却処理や冷却・回収処理が行われているが、いずれの場合も相当のエネルギーを必要とする。さらに回収された有機溶剤は、複数種類の有機溶剤が混合しており単離が困難で、再利用しようにも用途に限られる場合が多い。環境への負荷軽減のため、製造時の有機溶剤排出量が少ない積層体が求められている。

10

【0006】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、ガスバリア性に優れ、製造時における溶剤排出量が少ない積層体、当該積層体の製造方法、当該積層体を用いた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】

20

【0007】

本発明は、基材と、シーラント層と、前記基材と前記シーラント層との間に配置され、水性リキッドインキを用いて形成された印刷層と、前記印刷層と前記印刷層との間に配置され、無溶剤型ガスバリア性接着剤を用いて形成されたガスバリア性接着剤層とを含む積層体、当該積層体を用いて得られる包装材に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の積層体によれば、ガスバリア性に優れ、製造時における溶剤排出量が少ない積層体、当該積層体を用いた包装材の提供が可能となる。

【発明を実施するための形態】

30

【0009】

<積層体>

本発明の積層体は、基材と、印刷層と、ガスバリア性接着剤層と、シーラント層とを含む。以下、各層について詳述する。

【0010】

（基材）

基材は、化学的、物理的強度に優れるフィルム、シート（なお以下では特記しない限り、フィルムはフィルムとシートの総称でもある）であれば特に制限なく用いることができる。また、基材は単層フィルムであってもよいし、多層積層フィルムであってもよい。後述する包装材の内容物、種類、内容物充填後の加熱処理の有無等の使用条件に応じて適宜選択することができる。

40

【0011】

基材の具体例としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリテトラフルオロエチレン（

50

P T F E)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の樹脂フィルム、Kコート延伸ポリプロピレンフィルム、Kコート延伸ナイロンフィルム、これらの2以上のフィルムを積層した複合フィルムが例示されるがこれに限定されない。

【 0 0 1 2 】

中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の1軸または2軸延伸ポリエステルフィルム、ナイロン6、ナイロン66、MXD6(ポリメタキシリレンアジパミド)等の1軸または2軸延伸ポリアミドフィルム、2軸延伸ポリプロピレンフィルム等を好適に用いることができる。

【 0 0 1 3 】

フィルムの膜厚は特に限定されず、成型性や透明性の観点から、1~300 μ mの範囲で適宜選択すればよい。好ましくは1~100 μ mの範囲である。1 μ mを下回ると強度が不足し、300 μ mを超えると剛性が高くなり過ぎ、加工が困難になる恐れがある。

【 0 0 1 4 】

基材となるフィルムは、何等かの表面処理、例えばコロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス若しくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理等の物理的な処理や、化学薬品を用いた酸化処理等の化学的な処理、その他処理が施されたものであってもよい。

【 0 0 1 5 】

基材となるフィルムは、例えば上述した樹脂から選ばれる1種または2種以上を用い、押出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法等、従来公知の製膜化法により製造することができる。あるいは上述した樹脂から選ばれる2種以上の樹脂を使用し、多層共押し出し製膜化法により製造することができる。フィルムの強度、寸法安定性、耐熱性の観点から、テンター方式、チューブラー方式等を利用して1軸ないし2軸方向に延伸してもよい。

【 0 0 1 6 】

基材となるフィルムは、必要に応じて添加剤が含まれていてもよい。具体的には、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離型性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料等のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができる。添加剤の添加量は、他の性能に影響を与えない範囲で調整する。

【 0 0 1 7 】

基材は、フィルムの少なくとも一方の面に無機蒸着層を備えていてもよい。無機蒸着層は、酸素ガス、水蒸気ガスの透過を防ぐガスバリア性を有する層であり、無機物または無機酸化物からなる蒸着層である。無機物または無機酸化物としてはアルミニウム、アルミナ、シリカ等が挙げられ、これらは1種または2種以上を併用することができる。無機蒸着層は2層以上設けられていてもよい。無機蒸着層が2層以上設けられている場合、それぞれは同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。

【 0 0 1 8 】

無機蒸着層は基材上に直接、または接着剤、プライマーコート剤、アンダーコート剤、蒸着アンカーコート剤等を用いて形成された層を介して、従来公知の方法により設けることができる。無機蒸着層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、およびイオンプレーティング法等の物理気相成長法(Physical Vapor Deposition法(PVD法))や、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、および光化学気相成長法等の化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition法(CVD法))等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

無機蒸着層の膜厚は1~200nmであることが好ましい。無機蒸着層がアルミニウム蒸着層である場合、その膜厚は1~100nmであることがより好ましく、15~60n

10

20

30

40

50

mであることがより好ましく、10～40nmであることがより好ましい。無機蒸着層がシリカまたはアルミナ蒸着層である場合、その膜厚は1～100nmであることが好ましく、10～50nmであることがより好ましく、20～30nmであることがより好ましい。

【0020】

基材が無機蒸着層を有する場合、無機蒸着層上にバリアコート層を設けてもよい。バリアコート層は無機蒸着層を保護し、酸素、水蒸気等のガスバリア性を高めることができる。このようなガスバリアコート層は、例えば金属アルコキシドと水溶性高分子との混合物を、ゾルゲル法触媒、水や有機溶剤等の溶媒の存在下でゾルゲル法により重縮合して得られる金属アルコキシドの加水分解物、金属アルコキシドの加水分解重縮合物等の樹脂組成物から形成される。

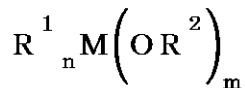
10

【0021】

金属アルコキシドとしては、下記一般式で表される1種または2種以上を用いることができる。

【0022】

【化1】



(上記一般式中、R¹、R²は炭素原子数1～8の有機基を表し、Mは金属原子を表し、nは0以上の整数を表し、mは1以上の整数を表し、n+mはMの原子価を表す。)

20

【0023】

金属原子Mとしては、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウム等が挙げられる。R¹、R²で表される有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基等のアルキル基を挙げることができる。同一分子中において、これらのアルキル基は同一であっても異なってもよい。

【0024】

金属アルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。金属アルコキシドは1種ないし2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0025】

水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられる。水溶性高分子は市販品を用いてもよく、ポリビニルアルコール系樹脂の市販品としては、RS-110(株式会社クラレ製、RSポリマー、ケン化度;99%、重合度;1,000)、クラレポパールLM-20SO(株式会社クラレ製、ケン化度;40%、重合度;2,000)、ゴーセノールNM-14(日本合成化学工業株式会社製、ケン化度;99%、重合度;1,400)等が挙げられる。エチレン・ビニルアルコール系共重合体の市販品としては、エパールEP-F101(株式会社クラレ製、エチレン含量;32モル%)、ソアノールD2908(日本合成化学工業株式会社製、エチレン含量;29モル%)等が挙げられる。

40

【0026】

ゾルゲル法触媒としては、酸またはアミン系化合物が挙げられる。アミン系化合物としては、水に実質的に不溶であり、且つ有機溶媒に可溶性な第3級アミンが好適である。具体的には、例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン等を使用することができる。特に、N,N-ジメチルベンジルアミンが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸、ならびに、酢酸、酒石酸な等の有機酸等を用いることができる。

50

【0027】

有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等を用いることができる。

【0028】

ガスバリアコート層はこれらの化合物を含む樹脂組成物を、グラビアロールコーターなどのロールコート、スプレーコート、スピンコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アプリケーション等の従来公知の手段により、1回あるいは複数回塗布して形成される。より具体的には、金属アルコキシド、水溶性高分子、ゾルゲル法触媒、水、有機溶剤、必要に応じてその他成分を混合して樹脂組成物を調整する。樹脂組成物中では次第に重縮合反応が進行する。次いで無機蒸着層上に常法により樹脂組成物を塗布し、乾燥する。乾燥により金属アルコキシドおよび水溶性高分子の重縮合反応がさらに進行し、複合ポリマーの層が形成される。この操作を繰り返してガスバリアコート層を形成することも好ましい。最後に、樹脂組成物を塗布した積層体を20～250、好ましくは50～220で1秒～10分間加熱する。これにより、無機蒸着層上にガスバリアコート層を形成することができる。

10

【0029】

ガスバリアコート層の膜厚は0.01～100μmであることが好ましく、0.1～50μmであることがより好ましい。0.01μmより小さいとガスバリア性の向上が十分でなく、100μmより大きいと、クラックが発生しやすくなる。

【0030】

無機蒸着層、無機蒸着層とガスバリアコート層とを備える市販のフィルムを基材として用いてもよい。無機蒸着層、無機蒸着層とガスバリアコート層とを備える市販品としては、凸版印刷株式会社製の「GL FILM」シリーズ、「PRIME BARRIER」シリーズ、三菱ケミカル株式会社製の「テックバリア」シリーズ、東レフィルム加工株式会社製の「バリアロック」シリーズ、東洋紡株式会社製の「エコシールド」シリーズ、大日本印刷株式会社製の「IB フィルム」シリーズ等が挙げられる。

20

【0031】

(印刷層)

印刷層は、文字、図形、記号、その他所望の絵柄等が、水性リキッドインキを用いて印刷された層である。本明細書において水性リキッドインキはグラビア印刷またはフレキソ印刷に用いられる水性インキの総称である。水性リキッドインキは水性樹脂、顔料、水性溶剤を必須の成分として含む。必要に応じて添加剤を用いてもよい。

30

【0032】

水性樹脂としては、水溶性または水分散性のウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等が挙げられ、単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの樹脂を水性化する方法としては特に制限なく従来公知の方法を用いることができ、例えばこれらの樹脂が備える酸基を中和剤により中和する方法、これらの樹脂に酸基を含有するエチレン性不飽和モノマーをグラフト重合した後、中和剤により中和する方法、酸基を有する水性樹脂を高分子乳化剤として、水性溶媒中でエチレン性不飽和モノマーを重合する方法等が挙げられるがこれに限定されない。水性樹脂を水性溶剤に溶解または分散させる際には、必要に応じてホモジナイザー等を使用してもよい。

40

【0033】

中和剤としては、アンモニア、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、モノエタノールアミン等のアミン化合物、トリエレンジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、ジアザビスシクロオクテン等の不揮発性アミン化合物、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の金属水酸化物、塩化カリウム、塩化ナトリウム等の金属塩化物、硫酸銅等の金属硫化物等が挙げられる。VOC削減の観点からは、不揮発性アミン化合物、金属水酸化物、金属塩化物、金属硫化物等の不揮発性化合物を用いることが好ましい。

50

【0034】

水性樹脂を後述する水性溶剤に分散させるにあたっては、乳化剤を併用してもよい。乳化剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤が挙げられる。

10

【0035】

水性樹脂の酸価は、10 mg KOH / g 以上 300 mg KOH / g 以下であることが好ましい。また水性樹脂のガラス転移温度は特に制限はないが、一例として60～130である。

【0036】

水性樹脂の含有量は任意であるが、一例として水性リキッドインキの総質量に対して20質量%以上、適度なインキ粘度やインキ製造時・印刷時の作業効率の観点から70質量%以下が好ましく、更には40～60質量%の範囲が好ましい。

【0037】

顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色の顔料または有彩色の有機顔料が使用できる。有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエローなどのキノフタロン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

20

30

【0038】

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどの有機顔料は、水性リキッドインキ総質量に対して5～30重量%の割合で配合する事が好ましい。また、白の酸化チタンの場合は、水性リキッドインキの総質量に対して10～60質量%の割合で配合することが好ましい。

【0039】

水性リキッドインキは、顔料を分散するための顔料分散樹脂を含んでいてもよい。顔料分散樹脂は、インキの安定性を維持し、顔料分散能を有するものであれば任意の水溶性樹脂を用いる事ができる。このような顔料分散樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン（市販品としては例えば、ISP社製K-30、K-60、K-90など）、ポリエチレングリコール、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、マレイン酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ビニルナフタレ

40

50

ン - マレイン酸共重合体、ビニルピロリドン - (メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、ビニルピロリドン - スチレン共重合体、ビニルピロリドン - 酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル - クロトン酸共重合体、酢酸ビニル - (メタ)アクリル酸共重合体、酢酸ビニル - クロトン酸共重合体、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (東ソー株式会社製 ポリナス PS - 1、ポリナス PS - 5 など)、スチレンスルホン酸 - マレイン酸共重合体、ポリイタコン酸、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド - (メタ)アクリル酸共重合体、ポリビニルメチルエーテル、メチルビニルエステル、カルボキシビニルポリマー等の水溶性のビニル系共重合体；ポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応により得られるウレタン樹脂であり、親水基の導入により樹脂全体が水溶化された水溶性ポリウレタン樹脂；多価カルボン酸とポリオールの重縮合反応により得られるポリエステル樹脂であり、親水基の導入により樹脂全体が水溶化された水溶性ポリエステル樹脂；メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、エチルメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルカリ金属カルボキシメチルセルロース、アルカリ金属セルロース硫酸塩、セルロースグラフト重合体等のセルロース誘導體；ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸等のポリペプチド類；等が挙げられる、単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0040】

中でも、優れた顔料吸着能と分散安定性の観点から、(メタ)アクリル酸 - (メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - (メタ)アクリル酸 - (メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - (メタ)アクリル酸共重合体、マレイン酸 - (メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸 - (メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - マレイン酸ハーフエステル共重合体である事が好ましい。さらにこれらの樹脂は、ラジカル開始剤により溶液重合もしくは塊状重合で合成しても構わないし、市販品を使用しても構わない。

20

【0041】

市販品としては、例えば、BASF社製 JONCRYL 67、JONCRYL 678、JONCRYL 586、JONCRYL 611、JONCRYL 683、JONCRYL 690、JONCRYL 57J、JONCRYL 60J、JONCRYL 61J、JONCRYL 62J、JONCRYL 63D、JONCRYLHPD - 96J、JONCRYL 501J、JONCRYLPDX - 6102、ビックケミー社製 DYS PERBYK 180、DYS PERBYK 187、DYS PERBYK 190、DYS PERBYK 191、DYS PERBYK 194、DYS PERBYK 2010、DYS PERBYK 2015、DYS PERBYK 2090、DYS PERBYK 2091、DYS PERBYK 2095、DYS PERBYK 2155、ゼネカ社製 SOL SPERS 41000、サートマー社製 SMA 1000H、SMA 1440H、SMA 2000H、SMA 3000H、SMA 17352H等が挙げられる。

30

【0042】

顔料分散樹脂は、顔料100質量部に対し、固形分換算で10～60質量部の範囲で使用する事が好ましい。顔料分散樹脂が顔料100質量部に対して10質量部未満であると顔料分散安定性が低下して、水性リキッドインキの分散安定性、保存安定性が悪化する場合がある。一方、顔料分散樹脂が顔料100質量部に対して60質量部を超えると水性リキッドインキの粘度が著しく上昇し、インキの保存安定性に悪影響を及ぼす場合がある。また、塗膜の乾燥不良の発生や水への溶出成分が増加するため、塗膜物性(基材密着性、耐水摩擦性、耐ブロッキング性)についても低下する場合がある。

40

【0043】

水性溶剤としては水を用いるが、必要に応じてエタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 2 - プロパノールなどの一価のアルコール溶剤；

50

エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンチレングリコール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、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等のグリコール系溶剤；

【0044】

エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；

10

【0045】

N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、 γ -カプロラクタム等のラクタム系溶剤；

20

ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、出光製エクアミドM-100、エクアミドB-100等のアミド系溶剤等の親水性溶剤を併用してもよい。これらの親水性溶剤は単独または2種以上を併用することもできる。

【0046】

これらの親水性溶剤を併用することで、基材への濡れ性、水性リキッドインキの乾燥性（インキの塗膜の乾燥不良）を制御できる。VOC削減とのバランスから、親水性溶剤の含有量は水性リキッドインキの総量の10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。

【0047】

これらに加えて、水性リキッドインキは塗膜耐性を付与するためのワックス、造膜エマルジョンを含んでもよい。ワックスとしては、蜜蝋、ラノリンワックス、鯨蝋、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木蝋、ホホバ油等の動植物系ワックス、モンタンワックス、オゾゲライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の鉱物、石油系ワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス等の合成炭化水素系ワックス、モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等の変性ワックス、硬化ヒマシ油、硬化ヒマシ油誘導体等の水素化ワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックスなどを使用することができる。静摩擦性と動摩擦性のバランスから、ポリエチレンワックスが好ましい。

30

40

【0048】

造膜エマルジョンとしては、ガラス転移温度が10℃以下で造膜する樹脂エマルジョンが挙げられる。具体的にはアクリル系樹脂エマルジョン、水溶性スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、水溶性スチレン-マレイン酸系樹脂エマルジョン、水溶性スチレン-アクリルマレイン酸系樹脂エマルジョン等が挙げられる。水溶性アクリル系樹脂を高分子乳化剤として用いて、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル等を共重合して得られたものが好適に使用できる。

【0049】

水性リキッドインキは基材へのレベリング性を調整するため表面調整剤を含んでもよい。表面調整剤としては例えば、日信化学社製、サーフィノール104E, 104H、

50

104A、104PA、104PG-50、104S、420、440、465、485、SE、SE-F、PSA-336、61、2502、ダイノール604、607、ビツケミー社製BYK-381、3441、302、307、325、331、333、342、345、346、347、348、349、378、3455等が挙げられるがこれに限定されない。

【0050】

さらに水性リキッドインキは乾燥性を向上させるために、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、クレー、タルク等の体質顔料、防滑性を付与するために無機系微粒子及び粘着性樹脂（アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂）、消泡性を付与するために消泡剤、再溶解性を付与するために苛性ソーダ等の塩基性化合物等の各種添加剤を挙げることができる。

10

【0051】

水性リキッドインキは従来公知の方法で製造でき、水性樹脂、顔料、水性溶剤と、必要に応じて添加される顔料分散用樹脂等を混合した後、各種練肉機、例えば、ピーズミル、パールミル、サンドミル、ボールミル、アトライター、ロールミル等を利用して練肉し、さらに、所定の材料の残り、及び必要に応じて添加剤を混合する。

【0052】

水性リキッドインキは、水性フレキシインキとして使用する場合、その粘度が離合社製ザーンカップ#4を使用し25にて7~25秒であればよく、より好ましくは10~20秒である。また、得られた水性フレキシ印刷インキの25における表面張力は、25~50mN/mが好ましく、33~43mN/mであればより好ましい。インキの表面張力が低いほどフィル等の基材へのインキの濡れ性は向上するが、表面張力が25mN/mを下回るとインキの濡れ広がりにより、中間調の網点部分で隣り合う網点どうしが繋がりがり易い傾向にあり、ドットブリッジと呼ばれる印刷面の汚れの原因と成りやすい。一方、表面張力が50mN/mを上回るとフィルム等の基材へのインキの濡れ性が低下し、ハジキの原因と成り易い。

20

【0053】

一方で水性グラビアインキとして使用する場合、その粘度が離合社製ザーンカップ#3を使用し25にて7~25秒であればよく、より好ましくは10~20秒である。また、得られた水性グラビアインキの25における表面張力は、水性フレキシインキと同様に25~50mN/mが好ましく、33~43mN/mであればより好ましい。インキの表面張力が低いほどフィル等の基材へのインキの濡れ性は向上するが、表面張力が25mN/mを下回るとインキの濡れ広がりにより、中間調の網点部分で隣り合う網点どうしが繋がりがり易い傾向にあり、ドットブリッジと呼ばれる印刷面の汚れの原因と成りやすい。一方、表面張力が50mN/mを上回るとフィルム等の基材へのインキの濡れ性が低下し、ハジキの原因と成り易い。

30

【0054】

(ガスバリア性接着剤層)

ガスバリア性接着剤層は、ガスバリア性接着剤の硬化塗膜である。使用できるガスバリア性接着剤は、ガスバリア性を有する無溶剤型の接着剤であれば特に限定されない。なお、本明細書においてガスバリア性接着剤とは、 3 g/m^2 (固形分) で塗布した塗膜の230%RHでの酸素バリア性が $500\text{ cc/m}^2/\text{day/atm}$ 以下、または水蒸気バリア性が $120\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の、少なくとも一方の条件を満足するものをいう。

40

【0055】

本明細書において無溶剤型接着剤とは接着剤を基材に塗工した後に、オープン等で加熱して有機溶剤を揮発させる工程を経ずに他の基材と貼り合せる方法、いわゆるノンソルベントラミネート法に用いられる形態をいう。有機溶剤を揮発させる工程が存在しないため、無溶剤型接着剤は樹脂等の接着剤成分を溶解し、接着剤の粘度を下げるための有機溶剤、具体的にはトルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢

50

酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセトン、メチルエチルケトン (M E K)、シクロヘキサノン、トルオール、キシロール、n - ヘキサン、シクロヘキサン等の有機溶剤を実質的に含まない。接着剤の構成成分や、その原料の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が除去しきれず接着剤中に残留してしまっている場合は、実質的に有機溶剤を含まないと解される。

【 0 0 5 6 】

また、ポリオール組成物 (A) とポリイソシアネート組成物 (B) とを含む 2 液型の反応性接着剤では、ポリオール組成物 (A) が低分子量アルコールを含んでいても、低分子量アルコールはポリイソシアネート組成物 (B) と反応して塗膜の一部となるため、塗工後に揮発させる必要はない。従ってこのような形態も無溶剤型接着剤として扱う。

10

【 0 0 5 7 】

ガスバリア性接着剤としては、上述したガスバリア性を備え、無溶剤型であれば特に制限されないが、例えば、下記 (A 1) ~ (A 5) の少なくとも 1 種のポリエステルポリオールを含むポリオール組成物 (A) と、1 分子中に少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する化合物 (以下単にイソシアネート化合物ともいう) を含むポリイソシアネート組成物 (B) とからなる 2 液型接着剤が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

- (1) 3 個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールにカルボン酸無水物又はポリカルボン酸を反応させることにより得られるポリエステルポリオール (A 1)
- (2) 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 (A 2)
- (3) グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール (A 3)
- (4) オルト配向性多価カルボン酸と、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 (A 4)
- (5) イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール (A 5)

20

【 0 0 5 9 】

ポリエステルポリオール (A 1) は、3 個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール (a 1) にカルボン酸無水物又は多価カルボン酸を反応させることにより得られ、少なくとも 1 個のカルボキシル基と 2 個以上の水酸基を有する。ポリエステルポリオール (a 1) は多価カルボン酸または多価アルコールの一部を三価以上とすることで得られる。

【 0 0 6 0 】

ポリエステルポリオール (A 1) の調整に用いられる多価カルボン酸は、オルトフタル酸、オルトフタル酸無水物の少なくとも 1 種を含むことが好ましい。多価カルボン酸としてこれらの化合物を用いて得られるポリエステルポリオールはガスバリア性と接着性とに優れる。オルトフタル酸、オルトフタル酸無水物を用いることにより接着剤のガスバリア性が優れる理由は、オルトフタル酸やその酸無水物を用いて得られるポリエステル鎖の回転が抑制されるためと推察される。接着性が優れる理由は、ポリエステル鎖が非対称であることに起因して非結晶性を示し、十分な基材密着性が付与されるためと推察される。

30

【 0 0 6 1 】

三価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸およびその酸無水物、ピロメリット酸及びその酸無水物等が挙げられる。合成時のゲル化を防ぐ為には三価以上の多価カルボン酸として三価のカルボン酸を用いることが好ましい。

40

【 0 0 6 2 】

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を共重合させてもよい。具体的には、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 - シクロヘキサン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、ピ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

50

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。

【0063】

ポリエステルポリオール(A1)の調整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、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い。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使用することが特に好ましい。

10

【0064】

三価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1, 2, 4 - ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。合成時のゲル化を防ぐ為には三価以上の多価アルコールとしては三価アルコールを用いることが好ましい。

【0065】

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を共重合させてもよい。具体的には、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジジオール、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；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、ピフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルピフェノールや、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。

20

【0066】

ポリエステルポリオール(A1)は、上述の多価カルボン酸と多価アルコールとの反応生成物である3個以上の水酸基を有する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ることで得られる。多価カルボン酸と反応させる水酸基の割合は、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。ポリエステルポリオール(a1)と反応させる多価カルボン酸またはその酸無水物は、二価または三価であることが好ましい。無水コハク酸、無水マレイン酸、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等が挙げられるがこれに限定されない。

30

【0067】

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(A2)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。

【0068】

重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価カルボン酸として無水マレイン酸、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。中でも、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。

40

【0069】

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を共重合させてもよい。具体的には、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の脂肪族多価カルボン酸；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；オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタ

50

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、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。また、これらの酸無水物も使用することができる。中でも、ガスバリア性を得る為にはコハク酸、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、イソフタル酸が好ましく、更にはオルトフタル酸及びその酸無水物がより好ましい。

10

【0070】

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。

【0071】

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を共重合させてもよい。具体的には、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、シクロヘキサジメタノール、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、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；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、ピフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルピフェノールや、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。中でも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、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が好ましく、更にはエチレングリコールがより好ましい。

20

【0072】

また、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(A2)は、水酸基を有するポリエステルポリオール(a2)と重合性二重結合を有するカルボン酸、またはカルボン酸無水物との反応生成物であってもよい。重合性二重結合を有するカルボン酸またはその酸無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、又はフマル酸等の重合性二重結合を有するカルボン酸、オレイン酸、ソルビン酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。ポリエステルポリオール(a2)は、3個以上の水酸基を有することが好ましい。ポリエステルポリオール(a2)が備える水酸基が2個以下の場合、ポリエステルポリオール(A2)が備える水酸基の数が0~1個となり、後述するポリイソシアネート組成物(B)との反応時に分子伸張が起こり難くなり、接着強度等が低下する恐れがある。

30

【0073】

ポリエステルポリオール(A2)は二重結合成分比率が5~60質量%であることが好ましい。5質量%を下回ると重合性二重結合間の架橋点が少なくなり、ガスバリア性が得難くなる。60質量%を超えると架橋点が多くなり、硬化塗膜の柔軟性が低下して接着強度が得難くなるおそれがある。なお本明細書においてポリエステルポリオール(A2)における二重結合成分比率は下記式(a)を用いて計算する。下記式においてモノマーとはポリエステルポリオール(A2)の合成に用いる多価カルボン酸、多価アルコールを指す。

40

【0074】

【数1】

$$\text{二重結合成分比率} = \frac{\text{二重結合成分(モノマー)の質量}}{\text{全成分(モノマー)の質量}} \times 100 \quad (\text{a})$$

50

【 0 0 7 5 】

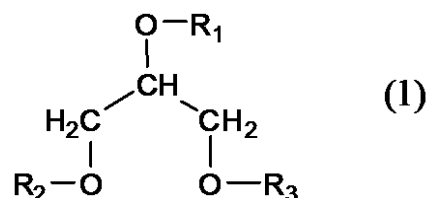
さらにポリエステルポリオール（A 2）として、乾性油、又は半乾性油を挙げることができる。乾性油、又は半乾性油としては、炭素 - 炭素二重結合を有する公知慣用の乾性油、半乾性油等を挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール（A 3）は、下記一般式（1）で表されるグリセロール骨格を有するものである。

【 0 0 7 7 】

【化 2】

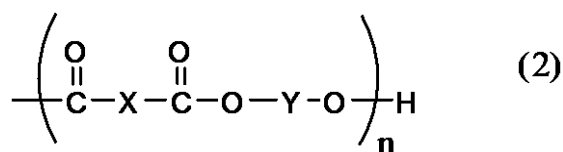


10

（一般式（1）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は各々独立に、水素原子、または下記一般式（2）である。但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうち少なくとも一つは、下記一般式（2）で表される基を表す。）

【 0 0 7 8 】

【化 3】



20

（一般式（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を表し、 Y は炭素原子数 2 ~ 6 のアルキレン基を表す。）

【 0 0 7 9 】

ポリエステルポリオール（A 3）は、 R_1 、 R_2 及び R_3 のいずれか 1 つが一般式（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。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ の全てが一般式（2）で表される基であることがより好ましい。

30

【 0 0 8 0 】

一般式（2）において、 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、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。

40

【 0 0 8 1 】

一般式（2）における Y の具体例としては、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 のアルキレン基である。プロピレン基、エチレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

【 0 0 8 2 】

ポリエステルポリオール（A 3）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酸無水物と、多価アルコールとを必須成分として反応させて得られる。

50

【0083】

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酸無水物としては、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。

10

【0084】

多価カルボンとして、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を共重合させてもよい。具体的には、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、ピフェニルジカルボン酸、ジフェン酸及びその酸無水物、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、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

【0085】

多価アルコール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。

30

【0086】

また、グリセロール、炭素原子数が2~6のアルキレンジオール以外の多価アルコールを、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、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、ピフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルピ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。

40

【0087】

ポリオール組成物(A)がポリエステルポリオール(A3)を主成分とする場合、ガスバリア性接着剤の固形分に占めるポリエステルポリオール(A3)が有するグリセロール残基の含有量が5質量%以上であることが好ましい。グリセロール残基とは一般式(1)におけるR₁~R₃を除いた残基(C₃H₅O₃=89.07)をいい、下記式(b)を用いて計算する。

【0088】

【数 2】

グリセロール残基の含有量

$$= \frac{P1 \text{ 分子中に含まれるグリセロール骨格の平均モル数} \times 89.07}{P \text{ の数平均分子量}} \times \frac{P \text{ の使用質量}}{\text{ガスバリア性接着剤の樹脂固形分質量}} \times 100 \quad (\text{b})$$

【0089】

なお上記式 (b) において P はポリエステルポリオール (A3) を指す。ガスバリア性接着剤の樹脂固形分質量は、用いるポリオール組成物 (A) とポリイソシアネート組成物 (B) の合計質量から、希釈溶剤 (ドライラミネーション用接着剤の場合)、ポリイソシアネート組成物 (B) に含まれる揮発成分、無機成分の質量を除いた質量とする。

10

【0090】

オルト配向性多価カルボン酸と、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 (A4) は、オルトフタル酸及びその酸無水物を少なくとも 1 種以上含む多価カルボン酸と、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 1 種を含む多価アルコールからなる。特に、前記オルトフタル酸及びその酸無水物の、多価カルボン酸全量に対する使用率が 70 ~ 100 質量% であるポリエステルポリオールが好ましい。

20

【0091】

多価カルボン酸はオルトフタル酸及びその酸無水物のいずれかを必須とするが、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、ピ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、コハク酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸が好ましい。

30

【0092】

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 1 種を含むが、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を共重合させてもよい。具体的には、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族ジオール; 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、ピフェノール、ビスフェノール A、ヒスフェノール F、テトラメチルピフェノールや、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。

40

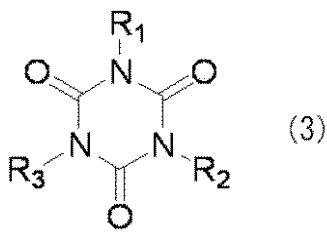
【0093】

イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール (A5) は、下記一般式 (3) で表されるものである。

50

【 0 0 9 4 】

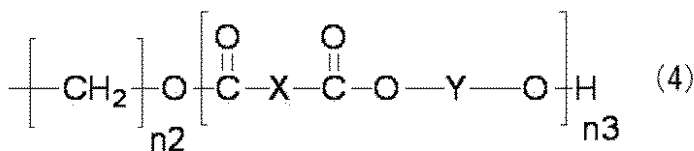
【 化 4 】



(一般式(3)中、 $R_1 \sim R_3$ は各々独立して、 $-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{OH}$ (但し n_1 は2~4の整数を表す)、又は下記一般式(4)で表される基を表す。但し R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つは一般式(4)で表される基である。)

【 0 0 9 5 】

【 化 5 】



(一般式(4)中、 n_2 は2~4の整数を表し、 n_3 は1~5の整数を表し、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を表し、Yは炭素原子数2~6のアルキレン基を表す。)

【 0 0 9 6 】

ポリエステルポリオール(A5)は、 R_1 、 R_2 及び R_3 のいずれか1つが一般式(4)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つが一般式(4)で表される基である化合物と、 R_1 、 R_2 及び R_3 の全てが一般式(4)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。 $R_1 \sim R_3$ の全てが一般式(4)で表される基であることがより好ましい。

【 0 0 9 7 】

一般式(3)において、 $-(\text{CH}_2)_{n_1}-$ で表されるアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状でもよい。 n_1 は、中でも2又は3が好ましく、2が最も好ましい。

【 0 0 9 8 】

一般式(4)において、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、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 9 9 】

Xの置換基は、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基が好ましく、ヒドロキシル基、フェノキシ基、シアノ基、ニトロ基、フタルイミド基、フェニル基がより好ましい。

【 0 1 0 0 】

一般式(4)におけるYの具体例としては、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のアルキレン基である。プロピレン基、エチレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

50

ポリエステルポリオール（A5）は、イソシアヌル環を有するトリオールと、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またはその酸無水物と、多価アルコールとを必須成分として反応させて得る。

【0102】

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。

【0103】

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またはその酸無水物としては、オルトフタル酸またはその酸無水物、ナフタレン2, 3 - ジカルボン酸またはその酸無水物、ナフタレン1, 2 - ジカルボン酸またはその酸無水物、アントラキノン2, 3 - ジカルボン酸またはその酸無水物、及び2, 3 - アントラセンカルボン酸また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、フェニル基またはナフチル基等が挙げられる。

【0104】

多価アルコールとしては炭素原子数2 ~ 6のアルキレンジオール、具体的に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、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。

【0105】

中でも、イソシアヌル環を有するトリオール化合物として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）イソシアヌル酸を使用し、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またはその酸無水物としてオルトフタル酸無水物を使用し、多価アルコールとしてエチレングリコールを使用したイソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（A5）が、ガスバリア性や接着性に優れ好ましい。

【0106】

イソシアヌル環は高極性であり、且つ水素結合を形成しない。一般に接着性を高める手法として、水酸基、ウレタン結合、ウレイド結合、アミド結合などの高極性の官能基を配合させる方法が知られているが、これらの結合を有する樹脂は分子間水素結合を形成しやすく、溶剤型接着剤に良く使用される酢酸エチル、2 - ブタノン等の溶剤への溶解性を損ねてしまうことがあるが、イソシアヌル環を有するポリエステル樹脂は該溶解性を損なわないので、容易に希釈可能である。

【0107】

また、イソシアヌル環は3官能であるため、イソシアヌル環を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ポリオール化合物は高い架橋密度を得ることができる。架橋密度を高めることで、酸素等のガスが通過する隙間を減らすことができると推定される。このように、イソシアヌル環は分子間水素結合を形成せず高極性であり且つ高い架橋密度が得られるので、ガスバリア性と接着性とを担保できると推定している。

【0108】

このような観点から、ポリオール組成物（A）がポリエステルポリオール（A5）を主成分とする場合、ガスバリア性接着剤の固形分に占めるポリエステルポリオール（A5）が有するイソシアヌル環の含有量が5質量%以上であることが好ましい。イソシアヌル環とは一般式（3）における $R_1 \sim R_3$ を除いた残基（ $C_3 N_3 O_3 = 126.05$ ）をいい、下記式（b）を用いて計算する。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

【 数 3 】

イソシアヌル環の含有量

$$= \frac{P1 \text{ 分子中に含まれるイソシアヌル環の平均モル数} \times 126.05}{P \text{ の数平均分子量}} \times \frac{P \text{ の使用質量}}{\text{ガスバリア性接着剤の樹脂固形分質量}} \times 100 \quad (c)$$

【 0 1 1 0 】

なお上記式 (c) において P はポリエステルポリオール (A5) を指す。ガスバリア性接着剤の樹脂固形分質量は、用いるポリオール組成物 (A) とポリイソシアネート組成物 (B) の合計質量から、希釈溶剤 (ドライラミネーション用接着剤の場合)、ポリイソシアネート組成物 (B) に含まれる揮発成分、無機成分の質量を除いた質量とする。

10

【 0 1 1 1 】

ポリエステルポリオールの水酸基価は、20 mg KOH / g 以上 250 mg KOH / g 以下であることが好ましい。水酸基価が 20 mg KOH / g より小さい場合、分子量が大きすぎるためポリオール組成物 (A) の粘度が高くなり、良好な塗工適性が得られない。水酸基価が 250 mg KOH / g を超える場合、分子量が小さすぎて硬化塗膜の架橋密度が高くなりすぎ、良好な接着強度が得られない。

【 0 1 1 2 】

ポリエステルポリオール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。酸価が 200 mg KOH / g を超える場合、ポリオール組成物 (A) とポリイソシアネート組成物 (B) との反応が早くなり過ぎ、良好な塗工適性が得られない。ポリエステルポリオールの酸価の下限は特に制限されないが、一例として 20 mg KOH / g 以上である。酸価が 20 mg KOH / g 以上であると分子間の相互作用により良好なガスバリア性や初期凝集力が得られる。ポリエステルポリオールの水酸基価は JIS - K 0 0 7 0 に記載の水酸基価測定方法にて、酸価は JIS - K 0 0 7 0 に記載の酸価測定法にて測定することができる。

20

【 0 1 1 3 】

上述したようなポリエステルポリオールの数平均分子量は 300 ~ 5000 であると接着性と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 350 ~ 3000 である。分子量が 300 よりも小さいと塗工時の接着剤の凝集力が小さくなりすぎ、ラミネート時にフィルムがズレたり、貼り合せたフィルムが浮き上がるといった不具合が生じるおそれがある。一方、分子量が 5000 よりも高いと塗工時の粘度が高くなり過ぎて塗工が出来ない、あるいは粘着性が低くラミネートができないといった不具合が生じるおそれがある。なお、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基数から計算により求める。

30

【 0 1 1 4 】

ポリエステルポリオールのガラス転移温度は -30 以上 80 以下であることが好ましく、0 以上 60 以下であることがより好ましく、25 以上 60 以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が 80 を超えると室温付近でのポリエステルポリオールの柔軟性が低いために基材への密着性が劣り、接着性が低下するおそれがある。一方 -30 よりも低いと、常温付近でのポリエステルポリオールの分子運動が激しいため十分なガスバリア性が得られないおそれがある。

40

【 0 1 1 5 】

ポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオール (A1) ~ (A5) 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、優れたガスバリア性を持ち、初期凝集力に優れ、ラミネート用の接着剤として優れる。

50

【0116】

ガスバリア性を有する2液型接着剤の成分であるポリイソシアネート組成物(B)は、イソシアネート化合物を含む。イソシアネート化合物としては、従来公知のものを特に制限なく用いることができ、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、水素化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、水素化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。ポリエステルポリオール(A1)~(A5)とジイソシアネート化合物とを、水酸基とイソシアネート基の比率をイソシアネート過剰で反応させて得られるポリエステルポリイソシアネートを用いてもよい。これらは1種または2種以上を併用することができる。

10

【0117】

また、イソシアネート化合物としてブロック化イソシアネートを用いてもよい。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、エチレンクロロヒドリン、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、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 δ -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、ジアリア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公知慣用の適宜の方法より付加反応させて得られる。

20

30

【0118】

中でも、良好なガスバリア性が得られることから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が好ましく、メタキシリレンジイソシアネート、メタ水素化キシリレンジイソシアネートのようなメタキシレン骨格を有するイソシアネート化合物を用いることがより好ましい。

【0119】

メタキシレン骨格を有するイソシアネート化合物としては、キシリレ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挙げられる。3量体、ビュレット体と比べ、溶剤型接着剤に用いられる有機溶剤への溶解性が良好なことから、接着剤が溶剤型の場合はアダクト体を用いることが好ましい。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好ましい。

40

【0120】

また、ポリオール組成物(A)として、ポリエステルポリオール(A1)のようにカルボン酸基が残存しているポリエステルポリオールを含む組成物を用いる場合には、ポリイ

50

ソシアネート組成物 (B) がエポキシ化合物を含んでいてもよい。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、水素化ビスフェノール 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、トリグリシジルのイソシアヌレート、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。

10

【 0 1 2 1 】

エポキシ化合物を用いる場合には、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が損なわれない範囲で適宜添加してもよい。

【 0 1 2 2 】

ポリオール組成物 (A) として、ポリエステルポリオール (A 2) のように重合性炭素 - 炭素二重結合を有するポリオールを含む組成物を用いる場合には、炭素 - 炭素二重結合の重合を促進するために公知の重合触媒を併用することができ、一例として遷移金属錯体が挙げられる。遷移金属錯体は、重合性二重結合を酸化重合させる能力を備える化合物であれば特に限定されない。例えば、コバルト、マンガン、鉛、カルシウム、セリウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、銅等の金属と、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、ステアリン酸、樹脂酸、トール油脂肪酸、桐油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸等との塩を用いることができる。遷移金属錯体の配合量はポリオール組成物 (A) に含まれる樹脂固形分に対して 0 ~ 10 質量部が好ましく、より好ましくは 0 ~ 3 質量部である。

20

【 0 1 2 3 】

ポリオール組成物 (A) とポリイソシアネート組成物 (B) とは、ポリオール組成物 (A) に含まれる水酸基と、ポリイソシアネート組成物 (B) に含まれるイソシアネート基との当量比が 1 / 0.5 ~ 1 / 10 となるよう配合することが好ましく、1 / 1 ~ 1 / 5 となるよう配合することがより好ましい。イソシアネート化合物が過剰の場合、接着剤の硬化塗膜に残留した余剰のイソシアネート化合物が接着剤層からブリードアウトするおそれがある。一方、ポリイソシアネート組成物 (B) に含まれる反応性の官能基が不足すると、接着強度が不足するおそれがある。

30

【 0 1 2 4 】

ガスバリア性接着剤には、接着性およびガスバリア性を損なわない範囲で各種添加剤を配合してもよい。

【 0 1 2 5 】

このような添加剤として、無機充填剤を用いてもよい。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。特に無機充填剤として板状無機化合物を用いると、接着強度、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、クリソタイル等)、パイロフィライト - タルク族 (パイロフィライト、タルク、ケロライ等)、スメクタイト族粘土鉱物 (モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト等)、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

40

50

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。

【0126】

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接着剤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接着剤への分散性が劣り、添加量を増加させると接着剤と増粘したり、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。

10

【0127】

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 μm以上であることが好ましく、1 μm以上であることがより好ましい。0.1 μm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 μm以下であることが好ましく、20 μm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。

20

【0128】

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。

【0129】

板状無機化合物の配合量は任意であるが、一例として、ポリオール組成物（A）、ポリイソシアネート組成物（B）、板状無機化合物の固形分総質量を100質量としたときに、板状無機化合物の配合量が5～50質量部である。

【0130】

ガスバリア性接着剤が接着促進剤を含んでいてもよい。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性を向上させる効果が期待できる。

30

【0131】

ガスバリア性接着剤層に耐酸性が必要な場合には、ガスバリア性接着剤が公知の酸無水物を含んでいてもよい。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、ヘキサヒドロフタル酸無水物、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-オキシ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。

40

【0132】

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。

【0133】

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

50

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その配合量は、ポリオール組成物(A)とポリイソシアネート組成物(B)の固形分総量100質量部に対して0.01~5質量部の範囲が好ましい。

【0134】

ポリオール組成物(A)がポリエステルポリオール(A2)を含む場合、重合性炭素-炭素二重結合を反応させる方法として活性エネルギー線を使用することもできる。活性エネルギー線としては公知の技術が使用でき、電子線、紫外線、或いは線等の電離放射線等を照射して硬化させることができる。紫外線で硬化させる場合、高圧水銀灯、エキシマランプ、メタルハイドランプ等を備えた公知の紫外線照射装置を使用することができる。

10

【0135】

紫外線を照射して硬化させる場合には、必要に応じて、紫外線の照射によりラジカル等を発生する光(重合)開始剤をポリエステルポリオール(A2)100質量部に対して0.1~20質量部程度添加することが好ましい。

【0136】

ラジカル発生型の光(重合)開始剤としては、ベンジル、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等の水素引き抜きタイプや、ベンゾインエチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルケトン等の光開裂タイプが挙げられる。これらの中から単独或いは複数のものを組み合わせて使用することができる。

20

【0137】

その他、ガスバリア性接着剤が安定剤(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、結晶核剤等を含んでもよい。これらの各種添加剤は予めポリオール組成物(A)およびポリイソシアネート組成物(B)のいずれか一方、または両方に添加しておいてもよいし、ポリオール組成物(A)とポリイソシアネート組成物(B)とを混合する際に添加してもよい。

【0138】

(シーラント層)

シーラント層は熱により熔融し相互に融着し得る、ヒートシール性の樹脂(シーラントフィルム)を含む層である。シーラントフィルムに好適な樹脂としては、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、その他不飽和カルボン酸で変性した変性オレフィン樹脂、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-不飽和カルボン酸の三元共重合体、環状ポリオレフィン、環状オレフィンコポリマー、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアクリロニトリル(PAN)等が挙げられる。これらの樹脂の1種または2種以上からなる樹脂のフィルム、シート、その他塗布膜等をシーラントフィルムとして使用することができる。

30

40

【0139】

シーラントフィルムとしては、未延伸、1軸延伸、2軸延伸のフィルムのいずれも使用することができる。

【0140】

2軸方向に延伸した延伸フィルムは、例えば50~100のロール延伸機により2~4倍に縦延伸し、更に90~150の雰囲気下でテンター延伸機により3~5倍に横延伸し、引き続いて100~240の雰囲気下でテンター延伸機により熱処理することで得られる。あるいは、同時2軸延伸、逐次2軸延伸したものをを用いてもよい。

【0141】

50

シーラント層に易剥離性のシーラントフィルム（イージーピールフィルム）を用いてもよい。易剥離性のシーラントフィルムとしては、界面剥離タイプ、凝集剥離タイプ、層間剥離タイプの何れも適用可能であり、後述する包装材の種類や要求特性に応じて適宜選択することができる。易剥離性の指標としては、包装材の種類や要求特性に応じて適宜設定されるが、一例としてシール強度が2～20N/15mmである。例えばポリプロピレンと高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などを組み合わせた相分離系のポリマーブレンドにより易剥離性を発現させることができる。

【0142】

シーラントフィルムの膜厚は任意に選択し得るが、例えば後述する包装材に適用する場合には5～500μmの範囲で選択される。10～250μmであることがより好ましく、15～100μmであることがさらに好ましい。5μmを下回ると包装材料として十分なラミネート強度が得られず、さらに耐突き刺し性等も低下する恐れがある。250μmを超えるとコスト上昇を招くと共にフィルムが硬くなり、作業性が低下する。

10

【0143】

シーラント層は、シーラントフィルムの少なくとも一方の面上に無機蒸着層を備えていてもよい。このような無機蒸着層は、基材が備える無機蒸着層と同様の材質、方法にて形成することができる。基材層と同様に、シーラントフィルム上に設けた無機蒸着層上に、さらにバリアコート層を設けるなどしてもよい。

【0144】

（積層体 その他の層）

20

本発明の積層体は、必要に応じて他の層を有していてもよい。例えば、ガスバリア性接着剤層とシーラント層との間に、フィルムが配置されていてもよい。当該フィルムとしては、基材として例示したものと同様のものを用いることができる。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の1軸または2軸延伸ポリエステルフィルム、ナイロン6、ナイロン66、MXD6（ポリメタキシリレンアジパミド）等の1軸または2軸延伸ポリアミドフィルム、2軸延伸ポリプロピレンフィルム等を好適に用いることができる。

【0145】

ガスバリア性接着剤層とシーラント層との間にフィルムが配置される場合、当該フィルムとシーラント層とは接着剤を介して貼り合せられていてもよい。この際用いる接着剤は上述したガスバリア性接着剤であってもよいし、そうでなくてもよい。当該フィルムは、ガスバリア性接着剤層を介して基材（印刷層）と貼り合せられていてもよいし、フィルムとガスバリア性接着剤層との間に更に他の層が配置されていてもよい。

30

【0146】

（積層体の製造方法）

本発明の積層体は、印刷層が設けられた基材と、シーラント層とを、ガスバリア性接着剤を用い、ノンソルベントラミネート法にて貼り合せて得られる。得られた積層体は、基材とシーラント層との間に印刷層が配置され、印刷層とシーラント層との間にガスバリア性接着剤層が配置される。基材に無機蒸着層が設けられている場合、無機蒸着層は基材と印刷層との間に配置される。換言すれば、印刷層は基材の無機蒸着層上に直接またはガスバリアコート層を介して印刷される。シーラント層に無機蒸着層が設けられている場合、シーラント層の無機蒸着層とガスバリア性接着剤層とが接するように配置されることが好ましい。

40

【0147】

積層体がこれらの層に加えて別の層を有している場合、例えばガスバリア性接着剤層とシーラント層との間にさらにフィルムを有している場合、本発明の積層体はシーラント層とフィルムとを無溶剤型接着剤を用いノンソルベントラミネート層にて貼り合せた後、この積層体と基材とをガスバリア性接着剤を用い、ノンソルベントラミネート法にて貼り合せて得られる。あるいは基材とフィルムとを、ガスバリア性接着剤を用いノンソルベントラミネート法にて貼り合せた積層体を、無溶剤型接着剤を用い、ノンソルベントラミネー

50

ト法にてシーラント層と貼り合せて得られる。無機蒸着層が設けられたフィルムを用いる場合には、無機蒸着層とガスバリア性接着剤層とが接するように配置されることが好ましい。

【0148】

印刷層は、水性リキッドインキをグラビア印刷方式またはフレキソ印刷方式により印刷した後、オープンで乾燥させて設けられる。印刷層の膜厚は任意であり、印刷する文字、絵柄等により異なるが、一例として $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。

【0149】

ガスバリア性接着剤層は、基材（基材の印刷面上）とシーラント層（無機蒸着層が設けられている場合は無機蒸着層上）のどちらか一方に、予め40～100程度に加熱しておいたガスバリア性接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布した後、直ちに他方を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後にエージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～70、エージング時間は6～240時間が好ましい。ガスバリア性接着剤の塗布量は、適宜調整するが、一例として 1 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下、好ましくは 1 g/m^2 以上 5 g/m^2 以下である。

10

【0150】

<包装材>

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。

20

【0151】

本発明の包装材は、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（スタンディングパウチ）等も可能である。ヒートシールの方法としては、パーシール、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。

30

【0152】

本発明の包装材に、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を使用した製品が製造される。充填される内容物としては、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類、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。また、本発明の包装材はタバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、化粧品、真空断熱材などの包装材料としても使用され得る。

40

【0153】

50

あるいは、本発明の包装材料は、本発明の積層体を使用した蓋材であってもよい。

【実施例】

【0154】

以下、実施例と比較例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。配合組成その他の数値は特記しない限り質量基準である。

【0155】

<無溶剤型ガスバリア性接着剤の調整>

(ポリオール組成物の調整)

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1316.8部、エチレングリコール573.9部、グリセリン409.3部及びチタニウムテトライソプロポキシドを多価カルボン酸と多価アルコールとの合計量に対して100ppmに相当する量を仕込み、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、水酸基価339.9mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。次いで温度を120まで下げ、これに無水マレイン酸421.8部を仕込み120を保持した。酸価が無水マレイン酸の仕込み量から計算した酸価の概ね半分になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量約520、水酸基価216.6mg KOH/g、酸価96.2mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。ポリエステルポリオール1分子当たりの設計上の官能基の数は、水酸基：2個、カルボキシ基：1個である。

10

20

【0156】

(イソシアネート組成物の調整)

住化バイエルウレタン製「デスモジュールN3200」(ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット体)49.5部と、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)28.9部を混合し、イソシアネート組成物を調製した。

【0157】

(無溶剤型ガスバリア性接着剤の調整)

上記で調整したポリエステルポリオール100部とイソシアネート組成物78.4部を、80で混合して2液硬化型の無溶剤型ガスバリア性接着剤を得た。

【0158】

<溶剤型ガスバリア性接着剤の調整>

(ポリオール組成物の調整)

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1223.3部、エチレングリコール255.3部、グリセリン253.2部及びチタニウムテトライソプロポキシドを多価カルボン酸と多価アルコールとの合計量に対して100ppmに相当する量を仕込み、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、数平均分子量約650、水酸基価261.2mg KOH/g、酸価0.8mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。ポリエステルポリオール1分子当たりの設計上の官能基の数は、水酸基：3個、カルボキシ基：0個である。

30

40

【0159】

(イソシアネート組成物の調製)

三井化学製「タケネートD110N(NB)」143部、同じ三井化学製「タケネート500」24.5部を混合し、イソシアネート組成物を調製した。

【0160】

(溶剤型ガスバリア性接着剤の調製)

上記で調整したポリエステルポリオール70部とイソシアネート組成物167.5部、酢酸エチル123部を40で混合して2液硬化型の溶剤型ガスバリア性接着剤を得た。

【0161】

<溶剤型非ガスバリア性接着剤の調製>

50

(ポリオール組成物の調製)

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、アジピン 442.3 部、エチレングリコール 105.45 部、ネオペンチルグリコール 178.67 部及びチタウムテトライソプロポキシドを多価カルボン酸と多価アルコールとの合計量に対して 100 ppm に相当する量を仕込み、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 1 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 56.1 mg KOH / g のポリエステルポリオールを得た。さらに 60 に加熱しながら希釈溶剤として酢酸エチル 664 部を入れて 1 時間攪拌し、ポリオール組成物を得た。

【0162】

10

(溶剤型非ガスバリア性接着剤の調整)

上記で調整したポリオール組成物 100 部と、ト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(住友コベストロウレタン(株)社製、デスモジュール L75) 15.6 部とを混合して 2 液硬化型の溶剤型非ガスバリア性接着剤を得た。

【0163】

<無溶剤型非ガスバリア性接着剤の調整>

(ポリオール組成物の調整)

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、アジピン酸 403.1 部、エチレングリコール 119.9 部、ネオペンチルグリコール 203.3 部及びチタニウムテトライソプロポキシドを多価カルボン酸と多価アルコールとの合計量に対して 100 ppm に相当する量を仕込み、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 1 mg 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 のポリエステルポリオールを得た。

20

【0164】

(イソシアネート組成物の調整)

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 92.00 部、ネオペンチルグリコール 118.50 部、アジピン酸 29.23 部及びチタニウムテトライソプロポキシド 0.01 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 1 mg 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 800 のポリエステル中間体を得た。

30

【0165】

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にルプラネート MI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと 2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物) 119.05 部を入れて 70 に加熱しながら攪拌し、ポリエステル中間体 81.63 部を、滴下漏斗を用いて 2 時間かけて滴下し、更に 4 時間攪拌し、ポリイソシアネート組成物を得た。

【0166】

(無溶剤型非ガスバリア性接着剤の調整)

40

上記で調整したポリオール組成物 100 部と、ポリイソシアネート組成物 107.2 部を、60 で混合して 2 液硬化型の無溶剤型非ガスバリア性接着剤を得た。

【0167】

<水性リキッドインキの調整>

(水性インキ用樹脂の調整)

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシテトラメチレングリコール(分子量 2000) 191 質量部、イソホロンジイソシアネート 141 質量部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 26 質量部、及び 1, 4-シクロヘキサジメタノール 28 質量部、メチルエチルケトン 200 質量部の混合溶剤中で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの有機溶剤溶液

50

を得た。

【0168】

次いで、50%水酸化カリウム水溶液20質量部加えることで前記ウレタンプレポリマーが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水700質量部と80%ヒドラジン水溶液9.0質量部を加え十分に攪拌することにより、ウレタン樹脂の水分散体を得、次いでエージング・脱溶剤することによって、不揮発分40質量%の水性リキッドインキ用樹脂を得た。

【0169】

(水性リキッドインキの調整)

得られた水性リキッドインキ用樹脂を用い以下の組成で攪拌混合した後、ビーズミルで練肉して練肉ベースを作成した。

10

〔練肉ベース配合〕

FASTPGEN BLUE LA5380 藍顔料 (DIC社製)	15部
水性リキッドインキ用樹脂	40部
ノニオン系顔料分散剤 (BYK社製)	10部
イソプロピルアルコール	3部
水	8部
シリコン系消泡剤 (BYK社製)	0.2部

【0170】

得られた練肉ベースに、さらに水性リキッドインキ用樹脂10部、水4部を加えた後、さらに水性リキッドインキの粘度がザーンカップ#4 (離合社製)で16秒(25)になる様に水を加えて水性リキッドインキを得た。粘度調整に用いた水は5部、水性リキッドインキの不揮発分は58%、25における表面張力は35mN/mであった。表面張力はWhihelmy法に基付き、協和界面科学(株)社製自動表面張力計DY-300を用いて測定した。得られた水性リキッドインキの配合は以下の通りである。

20

〔水性リキッドインキの配合〕

FASTPGEN BLUE LA5380 藍顔料 (DIC社製)	15部
水性リキッドインキ用樹脂	50部
ノニオン系顔料分散剤 (BYK社製)	10部
イソプロピルアルコール	3部
水	17部
シリコン系消泡剤 (BYK社製)	0.2部

30

【0171】

<溶剤型グラビアインキの調整>

(ウレタン樹脂溶液の調整)

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、ネオペンチルグリコールアジペートジオール80部(水酸基価:56.6mg KOH/g)とポリエチレングリコール20部(水酸基価:278mg KOH/g)およびイソホロンジイソシアネート29.68部を仕込み、窒素気流下に90で10時間反応させ、イソシアネート基含有率2.84質量%のウレタンプレポリマーを製造した後、これに酢酸エチル69.8部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン7.97部、ジ-n-ブチルアミン0.11部、酢酸エチル139.1部およびイソプロピルアルコール112.5部からなる混合物に、前記ウレタンプレポリマー溶液を添加し、45で5時間攪拌反応させて、ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度30.4%、樹脂固形分のMwは54,000であり、ウレタン結合濃度は1.31mmol/gであった。

40

【0172】

(溶剤型グラビアインキの調整)

得られたウレタン樹脂溶液を30部、水酸基を有する塩化ビニル酢酸ビニル樹脂溶液(15%溶液)30部、フタロシアニン系青色顔料10部(DIC(株)製FASTGEN

50

Blue LA5380)、酢酸エチル30部の混合物を練肉し、ベースインキを作成した。

得られたベースインキの粘度を酢酸エチルでザーンカップ#3(離合社製)で16秒(25)に調整し、溶剤型グラビアインキを得た。得られたグラビアインキの不揮発分は、25%であった。

【0173】

<積層体の製造>

(実施例1)

基材に、Flexoproof100テスト印刷機(Testing Machines, Inc.社製、アニロックス200線/inch)を用いて水性リキッドインキを縦240mm×横80mmのベタ柄で印刷後、ドライヤーで乾燥して印刷物を得た。印刷層の塗布量(塗布した水性リキッドインキの固形分量)は 1.0 g/m^2 であった。基材はアルミナ蒸着PETフィルム(凸版(株)社製、「GL-ARH」)を用い、基材のアルミナ蒸着面(コート層上)上に印刷層を設けた。

10

【0174】

次いで、無溶剤型ガスバリア性接着剤を80に加熱し、無溶剤用テストコーター(ポリタイプ社製)を用いて、印刷層上に塗布量 2.0 g/m^2 となるように塗布し、次いでシーラント層として厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のCPPフィルム(東洋紡(株)製「P1128」)のコロナ処理面とラミネートし、PETフィルム/印刷層/接着層/CPPフィルムの層構成を有する積層体を作成した。この積層体を40/3日間のエージングを行い、実施例1の積層体を得た。

20

【0175】

(実施例2)

基材をシリカ蒸着PETフィルム(三菱ケミカルホールディングス製、「テックバリアLS」)に変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2の積層体を得た。

(実施例3)

基材をシリカ蒸着PETフィルム(三菱ケミカルホールディングス製、「テックバリアL」)に変更した以外は実施例1と同様にして、実施例3の積層体を得た。

(実施例4)

基材をアルミナ蒸着PETフィルム(東レフィルム加工社製、「バリアロックス1011HG」)に変更した以外は実施例1と同様にして、実施例4の積層体を得た。

30

(実施例5)

基材をシリカとアルミナの二元蒸着フィルム(東洋紡(株)社製、「エコシールドVE100」)に変更した以外は実施例1と同様にして、実施例5の積層体を得た。

【0176】

(実施例6)

基材に、Flexoproof100テスト印刷機(Testing Machines, Inc.社製、アニロックス200線/inch)を用いて水性リキッドインキを縦240mm×横80mmのベタ柄で印刷後、ドライヤーで乾燥して印刷物を得た。印刷層の塗布量(塗布した水性リキッドインキの固形分量)は 1.0 g/m^2 であった。基材は厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィルム(東洋紡績(株)製「E-5102」)を用い、基材のコロナ処理面に印刷層を設けた。

40

【0177】

次いで、無溶剤型ガスバリア性接着剤を80に加熱し、無溶剤用テストコーター(ポリタイプ社製)を用いて、印刷層上に塗布量 2.0 g/m^2 となるように塗布し、透明蒸着ナイロンフィルム(三菱ケミカルホールディングス製、テックバリアMX)の無機蒸着層が接着剤層と接するようにラミネートした。さらにテックバリアMX上に、無溶剤型ガスバリア性接着剤を塗布量 2.0 g/m^2 となるように塗布し、シーラント層としてポリエチレンフィルム(三井化学東セロ(株)製「TUX-HC」とラミネートし、PETフィルム/印刷層/接着層/透明蒸着ナイロンフィルム/接着層/PEフィルムの層構成を

50

有する積層体を作成した。この積層体を40 / 3日間のエージングを行い、実施例6の積層体を得た。

【0178】

(実施例7)

テックバリアMXに換えて、バリアロックス1011HGを用いた以外は実施例6と同様にして実施例7の積層体を得た。

(実施例8)

基材としてOPPフィルム(東洋紡(株)社製、「P-2171」)を用いた以外は実施例6と同様にして実施例8の積層体を得た。

【0179】

(実施例9)

基材としてOPPフィルム(東洋紡(株)社製、「P-2171」)を用い、シーラント層としてアルミ蒸着CPPフィルム(東レフィルム加工(株)社製、「2703」)を用いた以外は実施例1と同様にして実施例9の積層体を得た。

(実施例10)

基材としてPETフィルム(東洋紡績(株)製「E-5102」)を用い、シーラント層としてアルミ蒸着CPPフィルム(東レフィルム加工(株)社製、「2703」)を用いた以外は実施例1と同様にして実施例10の積層体を得た。

【0180】

(実施例11)

基材としてOPPフィルム(東洋紡(株)社製、「P-2171」)を用い、シーラント層としてアルミ蒸着OPPフィルム(Jindal Films社製、「Metallic Films SUPM 40」)を用いた以外は実施例1と同様にして実施例11の積層体を得た。

(実施例12)

基材としてPETフィルム(東洋紡績(株)製「E-5102」)を用い、シーラント層としてアルミ蒸着OPPフィルム(Jindal Films社製、「Metallic Films SUPM 40」)を用いた以外は実施例1と同様にして実施例12の積層体を得た。

【0181】

(比較例1)

水性リキッドインキに換えて溶剤型グラビアインキを用い、版深35 μ mを有するレーザーグラビア版を取り付けたグラビア印刷機で印刷層を形成した以外は実施例1と同様にして印刷物を得た。印刷層の塗布量(塗布した溶剤型グラビアインキの固形分量)は1.0g/m²であった。次いで、得られた印刷物の印刷層上に、溶剤型ガスバリア性接着剤(不揮発分50%)を、パーコーターを用いて、塗膜量3.0g/m²(固形分)となるように塗布し、温度70に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させた。

【0182】

次いでシーラント層として厚さ25 μ mのCPPフィルム(東洋紡(株)製「P1128」)のコロナ処理面と接着剤が接するようにラミネートし、PETフィルム/印刷層/接着層/CPPフィルムの層構成を有する積層体を作成した。この積層体を40 / 2日間のエージングを行い、比較例1の積層体を得た。

【0183】

(比較例2)

基材をアルミナ蒸着PETフィルム(東レフィルム加工社製、「バリアロックス1011HG」)に変更した以外は比較例1と同様にして比較例2の積層体を得た。

(比較例3)

接着剤として、汎用溶剤型接着剤(不揮発分33.3%)を用い以外は比較例2と同様にして比較例3の積層体を得た。

(比較例4)

10

20

30

40

50

接着剤として無溶剤型ガスバリア性接着剤を用いた以外は比較例 2 と同様にして比較例 4 の積層体を得た。

(比較例 5)

水性リキッドインキに換えて溶剤型グラビアインキを用いた以外は実施例 9 と同様にして比較例 5 の積層体を得た。印刷層は比較例 1 と同様にして形成した。

(比較例 6)

接着剤として汎用無溶剤型接着剤を用いた以外は実施例 9 と同様にして比較例 6 の積層体を得た。

【0184】

<評価>

10

(1 m²あたりの理論環境溶剤排出量)

積層体を製造する際に排出される、1 m²あたりの溶剤量(理論値)を算出した。単位は g / m²である。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

【0185】

(酸素透過率)

エージングが終了した積層体を 10 cm × 10 cm のサイズに調整し、OX - TRAN 2 / 21 (モコン社製: 酸素透過率測定装置)を用い、JIS - K 7126 (等圧法)に準じ、23 90% RH の雰囲気下で酸素透過率を測定した。なお RH とは、湿度を表す。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

【0186】

20

(屈曲試験後の酸素透過率)

エージングが終了した積層体を 30 cm × 20 cm のサイズに調整し、ASTM F 392 に準じてゲルボフレックステスター (BE - 1006 恒温槽付ゲルボフレックステスター、テスター産業(株))にて屈曲試験を行った。尚、屈曲試験は 440° / 90 mm、直動 65 mm、23 にて屈曲回数 5 回の条件で実施し、ゲルボフレックス処理後の酸素透過率を測定した。単位は cc / m² / day / atm である。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

【0187】

(水蒸気透過率)

エージングが終了した積層体を、システック・イリノイ社製水蒸気透過率測定装置 7002 を用いて等圧法により、40 90% RH の雰囲気下で測定した。なお RH とは、湿度を表す。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

30

【0188】

(屈曲試験後の水蒸気透過率)

エージングが終了した積層フィルムを 30 cm × 20 cm のサイズに調整し、ゲルボフレックステスター (BE - 1006 恒温槽付ゲルボフレックステスター、テスター産業(株))にて屈曲試験を行った。尚、屈曲回数は 5 回で実施した。表 1 に記載の実施例、比較例で構成される多層フィルムを作製し、ゲルボフレックス処理後の水蒸気透過率を測定した。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

【0189】

40

【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
理論環境溶剤排出量		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
酸素透過率	エージング後	0.20	0.10	0.50	0.16	2.00	0.30
	屈曲試験後	0.40	0.30	0.70	1.40	2.30	1.00
水蒸気透過率	エージング後	0.20	0.20	0.30	0.70	2.00	0.50
	屈曲試験後	0.40	0.04	0.50	2.40	2.10	1.50

【0190】

50

【表 2】

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
理論環境溶剤排出量		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
酸素透過率	エージング後	0.50	0.30	1.00	0.70	1.70	1.40
	屈曲試験後	1.00	0.60	3.00	2.50	4.00	3.50
水蒸気透過率	エージング後	0.30	0.50	0.20	0.20	0.15	0.26
	屈曲試験後	0.50	1.00	0.50	0.50	0.60	0.80

【0191】

10

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
理論環境溶剤排出量		6.00	6.00	9.00	3.00	3.00	0.05
酸素透過率	エージング後	0.11	0.50	1.50	0.16	1.00	7.00
	屈曲試験後	0.15	1.00	3.50	1.10	3.00	25.00
水蒸気透過率	エージング後	0.20	1.50	3.00	0.05	0.10	0.20
	屈曲試験後	0.30	2.70	5.40	0.30	0.20	0.30

【0192】

20

実施例、比較例から明らかなように、本発明の積層体はガスバリア性に優れ、製造時における溶剤排出量が少ない。一方比較例1、2、4、5の積層体は、ガスバリア性に優れたものの、製造時において多量の溶剤が排出される。比較例3の積層体はガスバリア性が十分でなく、さらに製造時に多量の溶剤が排出される。比較例6の積層体は製造時における溶剤排出量は少ないものの、ガスバリア性が十分ではない。

フロントページの続き

(72)発明者 林 正憲

東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内

Fターム(参考) 3E086 AA23 AB01 AD01 AD05 AD06 AD24 BA04 BA15 BB05 BB22

BB35 BB41 BB51 BB55 BB77 BB90 CA01 CA02 CA03 CA04

CA05 CA06 CA07 CA11 DA08

4F100 AA19A AK07D AK42A AR00C AR00D AT00A BA04 BA10A BA10D EC18C

EH46C EH66A EJ55D GB15 HB31B JB09B JD02C JD05D JL12D YY00C