202248369

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202248369 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：111111399 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl.： *C09D7/63 (2018.01)* *C09D129/04 (2006.01)*

B65D65/42 (2006.01)

(30)優先權：2021/03/30 日本 2021-058677

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：千東尚久 CHITOU, TAKAHISA (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

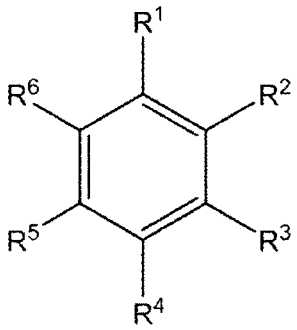
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

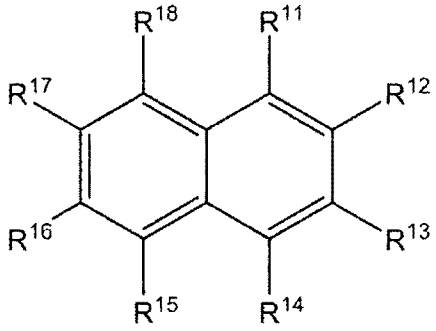
塗佈劑、塗膜、及積層包裝材料

(57)摘要

本發明係一種塗佈劑，其含有胺改質聚乙烯醇、以及選自由以下式（1）所表示之化合物（A1）、及以下式（2）所表示之化合物（A2）所組成之群中之至少 1 種化合物（A）。



(1)



(2)

其中，R^1 ～ R^6、R^{11} ～ R^{18} 分別獨立地為羧基、磺基、氫原子、碳數為 1 ～ 6 之烷基、碳數為 6 ～ 12 之芳基、及鹵素原子中之任一者。R^1 ～ R^6 中之 1 個為羧基及磺基之任一者，R^1 ～ R^6 中之 2 個或 3 個為羥基。R^{11} ～ R^{18} 中之 1 個為羧基及磺基之任一者，R^{11} ～ R^{18} 中之 2 個或 3 個為羥基。

無

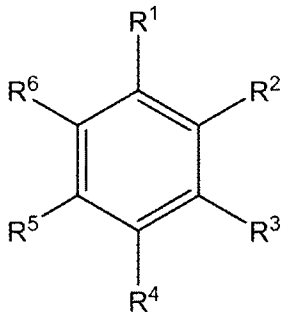
【發明摘要】

【中文發明名稱】　塗佈劑、塗膜、及積層包裝材料

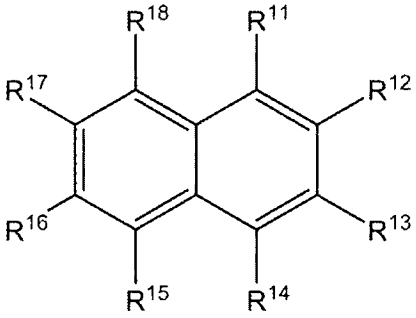
【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明係一種塗佈劑，其含有胺改質聚乙烯醇、以及選自由以下式（1）所表示之化合物（A1）、及以下式（2）所表示之化合物（A2）所組成之群中之至少1種化合物（A）。



(1)



(2)

其中，R^1～R^6、R^{11}～R^{18}分別獨立地為羧基、磺基、氫原子、碳數為1～6之烷基、碳數為6～12之芳基、及鹵素原子中之任一者。R^1～R^6中之1個為羧基及磺基之任一者，R^1～R^6中之2個或3個為羥基。R^{11}～R^{18}中之1個為羧基及磺基之任一者，R^{11}～R^{18}中之2個或3個為羥基。

【英文】

無

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　塗佈劑、塗膜、及積層包裝材料

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種塗佈劑、作為阻氣層等使用之塗膜、及具備塗膜之積層包裝材料。

【先前技術】

【0002】　關於乙烯醇-乙烯胺共聚物等胺改質聚乙烯醇，例如如專利文獻1中所揭示，已知其具有較高之氧氣阻隔性，並且於聚乙烯醇系樹脂中接著性優異，即使不使用錨固劑（anchoring agent）亦可塗佈於塑膠膜上而造膜。因此，越來越多地作為阻氣層用於食品包裝用途。

又，先前，例如如專利文獻2、3中所揭示，已知出於提高高濕度下之氧氣阻隔性之目的，於含有乙烯醇-乙烯胺共聚物之阻氣層中摻合無機層狀化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】　專利文獻1：日本專利5669738號公報

專利文獻2：日本專利6592224號公報

專利文獻3：日本特開2018-149779號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】　但是，由於胺改質聚乙烯醇之基本骨架為聚乙烯醇，故耐水性較

低。因此，當水分附著，或包裝含有大量水分之物品時，由胺改質聚乙烯醇形成之塗膜容易剝離，並且膨潤，失去作為包裝材料之功能，因此於食品領域中，其用途限定於乾貨或日式點心等幾乎不含水分且不進行煮沸殺菌或蒸煮殺菌之領域。

【0005】 又，例如，出於提高聚乙烯醇之耐水性之目的，正在研究使用鈦螯合物、硼酸、表氯醇、醛類等交聯劑。但是，若將該等交聯劑用於含有胺改質聚乙烯醇之塗佈劑，則塗佈劑容易凝膠化，並且難以賦予充分之耐水性。

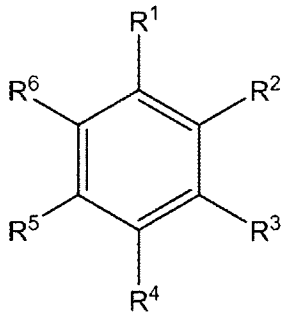
另一方面，如專利文獻2、3中所揭示，若使塗佈劑含有無機層狀化合物，則高濕度下之氧氣阻隔性提高，但無法充分地賦予耐水性，而且透明性亦降低。

【0006】 因此，本發明之目的在於提供一種塗佈劑，其可提高由含有胺改質聚乙烯醇之塗佈劑形成之塗膜之耐水性，即使用於各種用途，亦可維持良好之阻氣性而塗膜不剝離。

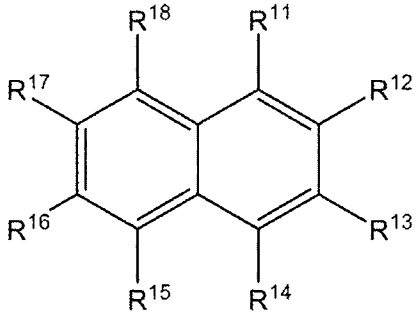
[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明人等進行了潛心研究，結果發現藉由於含有胺改質聚乙烯醇之塗佈劑中摻合具有特定結構之化合物（A），可解決上述課題，從而完成以下之本發明。即，本發明提供以下[1]至[22]。

[1]一種塗佈劑，其含有胺改質聚乙烯醇、以及選自由以下式（1）所表示之化合物（A1）、及以下式（2）所表示之化合物（A2）所組成之群中之至少1種化合物（A）。



(1)



(2)

其中，於式（1）中，R^1～R^6分別獨立地為羧基、磺基、羥基、氫原子、碳數為1～6之烷基、碳數為6～12之芳基、及鹵素原子中之任一者，R^1～R^6中之1個為羧基及磺基之任一者，R^1～R^6中之2個或3個為羥基。於式（2）中，R^{11}～R^{18}分別獨立地為羧基、磺基、羥基、氫原子、碳數為1～6之烷基、碳數為6～12之芳基、及鹵素原子中之任一者，R^{11}～R^{18}中之1個為羧基及磺基之任一者，R^{11}～R^{18}中之2個或3個為羥基。

[2]如上述[1]之塗佈劑，其中，上述化合物（A）係上述化合物（A1）。

[3]如上述[2]之塗佈劑，其中，上述化合物（A）係選自由二羥基苯甲酸及三羥基苯甲酸所組成之群中之至少1種苯甲酸類。

[4]如上述[3]之塗佈劑，其中，上述苯甲酸類係選自由2,4-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、3,4,5-三羥基苯甲酸、及2,4,6-三羥基苯甲酸所組成之群中之至少1種。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之塗佈劑，其中，相對於塗佈劑所含之聚乙烯醇系樹脂100質量份，上述化合物（A）之摻合量為30質量份以下。

[6]如上述[1]至[5]中任一項之塗佈劑，其中，相對於胺改質聚乙烯醇100質量份，上述化合物（A）之摻合量為30質量份以下。

[7]如上述[1]至[6]中任一項之塗佈劑，其中，上述胺改質聚乙烯醇係含有乙烯胺殘基及乙烯醇殘基之乙烯醇-乙烯胺共聚物。

[8]如上述[1]至[7]中任一項之塗佈劑，其中，上述塗佈劑所含之聚乙烯醇系樹脂由上述胺改質聚乙烯醇所構成，或者由上述胺改質聚乙烯醇及除胺改質聚乙烯醇以外之聚乙烯醇系樹脂所構成。

[9]如上述[1]至[8]中任一項之塗佈劑，其中，聚乙烯醇系樹脂之含量以固形物成分總量為基準計為50質量%以上。

[10]如上述[1]至[9]中任一項之塗佈劑，其中，胺改質聚乙烯醇之含量以固形

物成分總量為基準計為50質量%以上。

[11]如上述[1]至[10]中任一項之塗佈劑，其中，相對於上述聚乙烯醇系樹脂100質量份，塗佈劑所含之聚乙烯醇系樹脂之胺改質量為1質量份以上40質量份以下。

[12]如上述[1]至[11]中任一項之塗佈劑，其中，於式（1）中，R^1～R^6中之1個為羧基，R^1～R^6中之2個或3個為羥基，並且其餘全部為氫原子。

[13]如上述[1]至[12]中任一項之塗佈劑，其中，於式（2）中，R^{11}～R^{18}中之1個為羧基，R^{11}～R^{18}中之2個或3個為羥基，並且其餘全部為氫原子。

[14]如上述[1]至[13]中任一項之塗佈劑，其中，上述化合物（A）係選自由二羥基苯甲酸、三羥基苯甲酸、及二羥基萘甲酸所組成之群中之至少1種。

[15]一種塗膜，其係由上述[1]至[14]中任一項之塗佈劑所形成。

[16]一種積層體，其具有基材、及形成於上述基材之至少一面之如上述[15]之塗膜。

[17]如上述[16]之積層體，其進而具備熱密封層。

[18]如上述[17]之積層體，其依序設置有上述基材、上述塗膜、及上述熱密封層。

[19]如上述[16]至[18]中任一項之積層體，其將形成有上述塗膜之上述基材從設置於上述塗膜上之熱密封層剝離時之剝離強度為2 N/15 mm以上。

[20]如上述[16]至[19]中任一項之積層體，其透氧度為15.0 $cc/m^2 \cdot day \cdot MPa$以下。

[21]一種積層包裝材料，其具備上述[15]之塗膜。

[22]一種積層包裝材料，其具備上述[16]至[20]中任一項之積層體。

[發明之效果]

【0008】 藉由本發明，可提高由含有胺改質聚乙烯醇之塗佈劑形成之塗膜

之耐水性，即使用於各種用途，亦可維持良好之阻氣性而塗膜不剝離。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 以下，參照實施形態對本發明進行詳細說明。

＜塗佈劑＞

本發明之塗佈劑含有胺改質聚乙烯醇、及化合物（A）。

【0010】 [胺改質聚乙烯醇]

胺改質聚乙烯醇係具有胺基之改質聚乙烯醇。藉由使塗佈劑含有胺改質聚乙烯醇，可使由塗佈劑所形成之塗膜之阻氣性良好，並且亦可提高對塑膠膜等之密接性。

胺改質聚乙烯醇典型而言為含有乙烯胺殘基及乙烯醇殘基之乙烯醇-乙烯胺共聚物，可為該等之嵌段共聚物，可為無規共聚物，亦可為該等之組合。

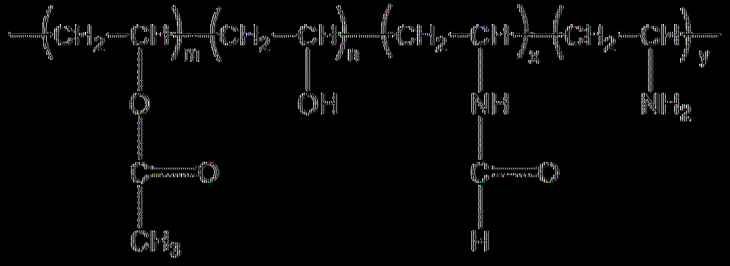
【0011】 乙烯醇-乙烯胺共聚物之製造方法並無特別限定，可藉由下述方式獲得：使N-乙烯基醯胺與乙烯酯共聚，得到由N-乙烯基醯胺單元與乙烯酯單元所構成之共聚物，使所得之共聚物進行水解。N-乙烯基醯胺單元與乙烯酯單元例如可以70%以上、較佳為90%以上、更佳為95%以上之比率進行水解。

作為N-乙烯基醯胺之具體例，可列舉N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺，其中較佳為列舉N-乙烯基甲醯胺。

作為乙烯酯之具體例，可列舉：乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯及新癸酸乙烯酯等，該等之中較佳為乙酸乙烯酯。

[0012] 乙烯醇-乙烯胺共聚物中，乙烯胺殘基及乙烯醇殘基之莫耳比（乙烯胺殘基/乙烯醇殘基）並無特別限定，例如為1/99以上50/50以下，較佳為3/97以上40/60以下，更佳為5/95以上25/75以下。藉由提高乙烯胺殘基之比率，容易提高乙烯醇-乙烯胺共聚物對塑膠膜等之密接性。又，藉由增加乙烯醇殘基之量，容易表現出良好之阻氣性。

[0013] 乙烯醇-乙烯胺共聚物典型而言具有以下結構。



其中，以全部構成單元為基準計，m為0莫耳%以上15莫耳%以下，n為50莫耳%以上99莫耳%以下，x為0莫耳%以上30莫耳%以下，y為1莫耳%以上50莫耳%以下。

[0014] 關於胺改質聚乙烯醇，於23℃之4質量%濃度之水溶液黏度較佳為100 mPa・s以下，更佳為50 mPa・s以下，進而較佳為20 mPa・s以下。又，較佳為2 m・sPa以上，較佳為3 mPa・s以上，進而較佳為4 mPa・s以上。4質量%濃度之水溶液黏度係依據JIS Z 8803：2011法，利用B型黏度計進行測定。

[0015] 於一實施形態中，胺改質聚乙烯醇可成為塗佈劑之主成分。於該情形時，於塗佈劑中，胺改質聚乙烯醇之含量以固形物成分總量為基準計例如為50質量%以上，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為75質量%以上。藉由將胺改質聚乙烯醇之含量設為上述下限值以上，可賦予由塗佈劑所形成之塗膜適當之阻氣性。又，亦容易使對塑膠基材等之密接性良好。再者，所謂固形物成分總量，係指塗佈劑所含之除液體介質以外之所有成分之合計量。

又，胺改質聚乙烯醇之含量以固形物成分總量為基準計，較佳為94質量%以下，更佳為92質量%以下，進而較佳為90質量%以下。藉由將胺改質聚乙烯醇之

含量設為上述上限值以下，容易使塗佈劑含有所需量之下述化合物（A）。

【0016】 於本發明之塗佈劑中，作為聚乙烯醇系樹脂，可單獨使用胺改質聚乙烯醇，除胺改質聚乙烯醇以外，亦可含有除胺改質聚乙烯醇以外之聚乙烯醇系樹脂。以成為下述胺改質量之方式將除胺改質聚乙烯醇以外之聚乙烯醇系樹脂與胺改質聚乙烯醇混合即可。

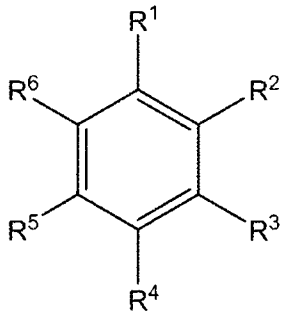
因此，較佳之另一實施形態之塗佈劑可以聚乙烯醇系樹脂為主成分。於該情形時，於塗佈劑中，聚乙烯醇系樹脂之含量（即胺改質聚乙烯醇與其他聚乙烯醇系樹脂之合計含量）以固形物成分總量為基準計，例如為50質量%以上，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為75質量%以上。藉由將聚乙烯醇系樹脂之含量設為上述下限值以上，容易對塗膜賦予適當之阻氣性，並且亦容易使對塑膠基材等之密接性良好。

又，聚乙烯醇系樹脂之含量以固形物成分總量為基準計，較佳為94質量%以下，更佳為92質量%以下，進而較佳為90質量%以下。藉由將聚乙烯醇系樹脂之含量設為上述上限值以下，容易使塗佈劑含有所需量之下述化合物（A）。

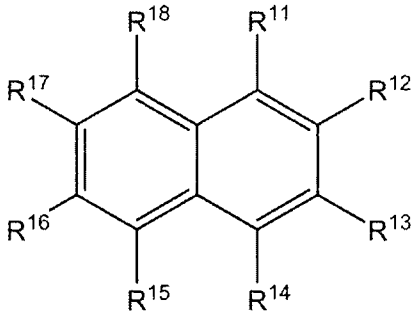
【0017】 相對於聚乙烯醇系樹脂100質量份，塗佈劑所含之聚乙烯醇系樹脂之胺改質量例如為1質量份以上40質量份以下，較佳為2質量份以上30質量份以下，更佳為3質量份以上20質量份以下，進而較佳為6質量份以上18質量份以下。藉由將胺改質量調整至上述範圍內，可提高耐水性，同時容易提高阻氣性及對塑膠膜等之密接性等。再者，所謂胺改質量，意指相對於聚乙烯醇系樹脂100質量份之具有胺基之構成單元（典型而言為乙烯胺殘基）之含量。

【0018】 [化合物（A）]

化合物（A）係選自由以下式（1）所表示之化合物（A1）、及以下式（2）所表示之化合物（A2）所組成之群中之至少1種化合物。



(1)



(2)

其中，於式（1）中，R^1～R^6分別獨立地為羧基、磺基（$-SO_3H$）、羥基、氫原子、碳數為1～6之烷基、碳數為6～12之芳基、鹵素原子等取代基中之任一者，R^1～R^6中之1個為羧基或磺基，R^1～R^6中之2個或3個為羥基。於式（2）中，R^{11}～R^{18}分別獨立地為羧基、磺基、羥基、氫原子、碳數為1～6之烷基、碳數為6～12之芳基、鹵素原子等取代基中之任一者，R^{11}～R^{18}中之1個為羧基或磺基，R^{11}～R^{18}中之2個或3個為羥基。

【0019】 化合物（A）藉由具有於芳香族環上鍵結有複數個羥基、及1個羧基或磺基之結構，而使胺改質聚乙烯醇適當地交聯。因此，可於由塗佈劑所形成之塗膜中導入交聯結構，提高耐水性，從而即使在與水接觸之環境下使用，亦可維持良好之阻氣性而塗膜不剝離。

又，交聯效果較高之一般之交聯劑有時會產生酮基等而產生黃變、褐變，但由於化合物（A）容易抑制交聯時之黃變、褐變等，故容易使由塗佈劑所形成之塗膜之外觀良好。進而，化合物（A）之安全性較高，根據結構，亦可作為食品添加劑使用，可適合用於食品用途。再者，含有胺改質聚乙烯醇及化合物（A）之塗佈劑相對不易凝膠化，操作性亦良好。

【0020】 R^1～R^6及R^{11}～R^{18}中之烷基較佳為碳數為1～4之烷基，更佳為碳數為1或2之烷基。

烷基可為直鏈，可具有支鏈結構，亦可具有環狀結構。作為烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、

正戊基、正己基及環己基等。該等之中，更佳為甲基、乙基，進而較佳為甲基。

R^1～R^6及R^{11}～R^{18}中之芳基較佳為碳數為6～9之芳基。芳基可為苯基、萘基，亦可為甲苯基、二甲苯基、乙基苯基及甲基萘基等烷基取代芳基。

R^1～R^6及R^{11}～R^{18}中之鹵素原子可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0021】 於式（1）中，較佳為R^1～R^6中之1個為羧基或磺基，R^1～R^6中之2個或3個為羥基，並且其餘全部為氫原子。作為化合物（A1）之適合之具體例，可列舉：二羥基苯磺酸、三羥基苯磺酸、二羥基苯甲酸及三羥基苯甲酸。又，於式（1）中，更佳為R^1～R^6中之1個為羧基，因此，更佳為二羥基苯甲酸、三羥基苯甲酸。

【0022】 又，於式（2）中，較佳為R^{11}～R^{18}中之1個為羧基或磺基，R^{11}～R^{18}中之2個或3個為羥基，並且其餘全部為氫原子，該等之中，更佳為R^{11}～R^{18}中之2個為羥基。又，更佳為R^{11}～R^{18}之1個為羧基。

【0023】 作為式（2）所表示之化合物（A2），可列舉二羥基萘磺酸、二羥基萘甲酸，其中較佳為二羥基萘甲酸。

又，作為化合物（A2）之具體之化合物，可列舉：1,4-二羥基-2-萘甲酸、3,5-二羥基-2-萘甲酸及3,7-二羥基萘甲酸等。

又，就提高交聯性之觀點而言，二羥基萘甲酸較佳為於同一環上存在2個羥基及1個羧酸之化合物，作為其具體之化合物，可列舉1,4-二羥基-2-萘甲酸。

【0024】 化合物（A）較佳為式（1）所表示之化合物（A1），其中，更佳為選自由二羥基苯甲酸及三羥基苯甲酸所組成之群中之至少1種苯甲酸類。藉由使用二羥基苯甲酸及三羥基苯甲酸，容易使由塗佈劑形成之被膜之耐水性更良好。又，該等苯甲酸類之安全性較高，亦可適合用於食品用途。進而，亦有不易產生塗膜之黃變或褐變、或塗佈劑之凝膠化之傾向。

【0025】 二羥基苯甲酸及三羥基苯甲酸之耐水性等性能根據羥基及羧基

之位置而變化。就耐水性等觀點而言，作為化合物（A）之較佳之具體例，可列舉：2,3-二羥基苯甲酸、2,4-二羥基苯甲酸、2,5-二羥基苯甲酸、2,6-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、2,4,6-三羥基苯甲酸及3,4,5-三羥基苯甲酸。

上述之中，較佳為2,4-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、3,4,5-三羥基苯甲酸及2,4,6-三羥基苯甲酸，其中就抑制黃變及褐變，同時提高耐水性之觀點而言，更佳為2,4-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸及2,4,6-三羥基苯甲酸，特佳為3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸及2,4,6-三羥基苯甲酸。

又，就進一步抑制黃變及褐變之觀點而言，較佳為二羥基苯甲酸。

化合物（A）可單獨使用1種，亦可併用2種。

【0026】 於一實施形態之塗佈劑中，相對於胺改質聚乙烯醇100質量份，化合物（A）之摻合量較佳為30質量份以下。藉由將化合物（A）之摻合量設為30質量份以下，不易產生凝膠化或黃變及褐變，同時可使耐水性良好。就該等觀點而言，相對於胺改質聚乙烯醇100質量份，化合物（A）之摻合量更佳為28質量份以下，進而較佳為25質量份以下，進而更佳為20質量份以下。

又，相對於胺改質聚乙烯醇100質量份，化合物（A）之摻合量較佳為6質量份以上。藉由設為6質量份以上，容易使耐水性良好。相對於胺改質聚乙烯醇100質量份，化合物（A）之摻合量更佳為8質量份以上，進而較佳為10質量份以上。

【0027】 如上所述，於另一實施形態中，塗佈劑除胺改質聚乙烯醇以外，還含有除胺改質聚乙烯醇以外之聚乙烯醇系樹脂作為聚乙烯醇系樹脂。因此，於較佳之另一實施形態之塗佈劑中，就不易產生凝膠化或黃變及褐變，同時使耐水性良好之觀點而言，相對於塗佈劑所含之聚乙烯醇系樹脂100質量份，化合物（A）之摻合量為30質量份以下即可，更佳為28質量份以下，進而較佳為25質量份以

下，進而更佳為20質量份以下。又，就容易使耐水性良好之觀點而言，相對於聚乙烯醇系樹脂100質量份，化合物（A）之摻合量較佳為6質量份以上，更佳為8質量份以上，進而較佳為10質量份以上。

【0028】 [其他成分]

本發明之塗佈劑可含有除上述化合物（A）以外之添加劑，例如可含有無機層狀化合物。無機層狀化合物係極薄之單元結晶層重疊而形成1個層狀粒子之無機化合物。

作為無機層狀化合物之代表例，可列舉頁矽酸鹽礦物等含水矽酸鹽，例如可列舉：多水高嶺土、高嶺土、安德石、狄克石、透輝橄無球粒隕石等高嶺土族黏土礦物；葉蛇紋石、纖蛇紋石等葉蛇紋石族黏土礦物；蒙脫石、鋁膨潤石、綠脫石、皂石、鋰膨潤石、鋅膨潤石、矽鎂石等膨潤石族黏土礦物；蛭石等蛭石族黏土礦物；白雲母、金雲母、珍珠雲母、四矽雲母（tetrasililic mica）、帶雲母等雲母或雲母族黏土礦物等。

該等無機層狀化合物可單獨使用1種，或者組合2種以上使用。該等無機層狀化合物之中，較佳為蒙脫石等膨潤石族黏土礦物、水膨潤性雲母等雲母族黏土礦物。

塗佈劑中之無機層狀化合物之含量以固形物成分總量為基準計，例如為5質量%以上35質量%以下，較佳為8質量以上30質量%以下。

【0029】 只要不損害本發明之效果，塗佈劑亦可含有除無機層狀化合物以外者作為除化合物（A）以外之添加劑。作為此種添加劑，例如可列舉：抗氧化劑、耐候劑、熱穩定劑、潤滑劑、結晶成核劑、紫外線吸收劑、塑化劑、抗靜電劑、著色劑、除無機層狀化合物以外之填料、消泡劑、矽烷偶合劑、界面活性劑等添加劑。

又，構成塗佈劑之樹脂成分可為單一之胺改質聚乙烯醇，只要不損害本發明

之效果，亦可含有除胺改質聚乙烯醇以外之樹脂成分，例如，可含有除胺改質聚乙烯醇以外之含羥基之樹脂。具體而言，可列舉除胺改質聚乙烯醇以外之聚乙烯醇系樹脂等。

除胺改質聚乙烯醇以外之聚乙烯醇系樹脂並無特別限定，可列舉未改質聚乙烯醇。未改質聚乙烯醇係使聚乙烯酯皂化而成者，可由乙烯醇殘基所構成、或由乙烯醇殘基及乙烯酯殘基所構成。

【0030】 [液體介質]

本發明之塗佈劑可含有水、有機溶劑等液體介質，由液體介質稀釋。構成上述塗佈劑之各成分可溶解或分散於液體介質中。

作為液體介質中使用之有機溶劑，例如可列舉：一元醇、乙二醇、二甲基甲醯胺、二甲基亞碸及丙酮等。作為一元醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及丁醇等。作為有機溶劑，較佳為乙醇及異丙醇。藉由使用乙醇及異丙醇，胺改質聚乙烯醇或化合物（A）之乾燥加快，並且安全性較高，可適合用於食品用途。

【0031】 塗佈劑較佳為使用水作為液體介質之水系塗佈劑。若使用水作為液體介質，則容易使胺改質聚乙烯醇等溶解於液體介質中，並且安全性較高，亦可適合用於食品用途。

於水系塗佈劑中，可單獨使用水作為液體介質，就塗佈劑之乾燥時間、塗佈劑之穩定性、各成分於塗佈劑中之溶解性等觀點而言，可併用水與有機溶劑作為混合介質。此時併用之有機溶劑並無特別限定，較佳為一元醇，其中更佳為乙醇。混合介質中之水與有機溶劑之質量比（水/有機溶劑）並無特別限定，例如為30/70以上95/5以下，較佳為50/50以上90/10以下。

又，就造膜性、操作性、各成分之溶解性等觀點而言，塗佈劑中之固形物成分濃度例如為0.5質量%以上20質量%以下，較佳為1質量%以上12質量%以下，

更佳為2質量%以上8質量%以下。

【0032】 本發明之塗佈劑可藉由一般之塗佈劑之製造方法來製造，例如可藉由將胺改質聚乙烯醇、化合物（A）、及其他視需要摻合之其他成分加入液體介質中並進行混合來製造。

【0033】 ＜塗膜＞

本發明之塗膜係由上述塗佈劑所形成者。本發明之塗膜例如可藉由將塗佈劑塗佈於基材上，並且視需要適當地進行乾燥而形成。於塗膜中，塗佈劑所含之胺改質聚乙烯醇可與化合物（A）反應而交聯。化合物（A）與胺改質聚乙烯醇可在塗佈於基材前已於塗佈劑中反應，亦可於塗佈後反應。本發明之塗膜之透氧率較低，可適合作為阻氣層使用。

【0034】 將塗佈劑塗佈於基材之方法並無特別限定，可使用公知之方法。作為塗佈方法，例如可列舉：凹版塗佈法、輥塗法、刮刀法、模嘴塗佈法、棒式塗佈法、浸漬法、噴塗法、簾塗佈法、旋轉塗佈法、柔版塗佈法、絲網塗佈法、使用毛刷等之塗佈法等。

又，為了提高基材與塗膜之接著性，可對基材之所要塗佈塗佈劑之面實施電暈處理、臭氧處理、電子束處理、增黏塗層劑（anchor coat agent）之塗佈等表面處理。

【0035】 塗佈後之塗佈劑之乾燥並無特別限定，可使用公知之手段。乾燥能夠以使塗佈劑所含之液體介質揮發之方式進行。乾燥例如可列舉：藉由加熱所進行之乾燥、藉由減壓等非加熱手段所進行之乾燥、及藉由該等之組合所進行之乾燥。藉由加熱所進行之乾燥溫度例如為30～150℃，較佳為40～100℃，又，其乾燥時間例如為1秒～24小時，更佳為10秒～60分鐘。

由塗佈劑所形成之塗膜之塗佈量以乾燥後之固形物成分總量計，例如為0.5～5.0 g/m^3，較佳為1.0～2.0 g/m^3。若將塗佈量設為上述範圍內，則可不過度增大

塗膜之厚度而使阻氣性等良好。

【0036】 基材並無特別限定，較佳為樹脂膜。樹脂膜中使用之樹脂具體而言例如可列舉：低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、直鏈狀低密度聚乙烯（LLDPE）等聚乙烯系樹脂、均聚丙烯、無規聚丙烯等聚丙烯系樹脂、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、聚-4-甲基戊烯-1、環狀烯烴樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、離子聚合物樹脂等烯烴系樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等酯系樹脂、聚醯胺6、聚醯胺66、間苯二甲胺-己二酸縮聚物、聚甲基甲基丙烯醯亞胺等醯胺系樹脂、丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、聚丙烯腈樹脂、賽璐玢等纖維素系樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂等。

於樹脂膜中，上述樹脂可單獨使用1種，亦可混合2種以上之樹脂使用。又，樹脂膜可為多層膜，例如可為各層由不同種類之樹脂所形成之多層膜。又，作為樹脂膜，可未經延伸，亦可為延伸膜。作為延伸膜，可列舉延伸丙烯系樹脂膜（OPP膜）、延伸PET膜、延伸醯胺系樹脂膜等作為較佳之具體例。

【0037】 作為樹脂膜，上述中較佳為烯烴系樹脂膜、酯系樹脂膜及醯胺系樹脂膜。

基材之厚度並無特別限定，例如為1～500 μm，較佳為5～200 μm。

又，藉由適當選擇用作熱塑性樹脂層之熱塑性樹脂之種類，基材亦可作為藉由熱熔而與其他構件接著之熱密封層使用。於此種情形時，構成基材之樹脂較佳為烯烴系樹脂。

【0038】 ＜積層體＞

本發明亦提供一種具有基材、及形成於該基材之至少一面之上述塗膜之積層體。塗膜如上所述般由塗佈劑所形成。塗膜可介隔增黏塗層或印刷層等其他層

而積層於基材之表面，亦可直接形成於基材之表面。

於積層體中，塗膜可僅設置於基材之單面，亦可設置於基材之兩面。又，亦可於上述積層體上進而積層樹脂膜或印刷層。

由於塗膜之阻氣性優異，故具有此種基材及塗膜之積層體可作為阻氣膜使用。

【0039】 又，積層體較佳為具有作為與上述基材不同之層之熱密封層。熱密封層係可藉由熱熔而與其他層接著之層，較佳為熱塑性樹脂層。作為熱密封層中使用之熱塑性樹脂，較佳為烯烴系樹脂。作為烯烴系樹脂，可使用作為可用於上述基材之樹脂所列舉者，更佳為LDPE、LLDPE等聚乙烯系樹脂。作為與基材不同之層之熱密封層之厚度並無特別限定，例如為10～500 μm，較佳為20～200 μm。藉由將熱密封層之厚度設為上述範圍內，可不過度增大積層體之厚度而對熱密封層賦予適當之熱密封性。

【0040】 熱密封層可設置於基材之形成有塗膜之面之相反側，較佳為設置於基材之形成有塗膜之面側。即，積層體較佳為具有依序設置有基材、塗膜及熱密封層之層結構。藉由具有此種層結構，積層體可利用基材及熱密封層從兩側保護塗膜，同時能夠藉由加熱而經由熱密封層接著於其他膜等。

於熱密封層與塗膜之間可具有接著劑層，熱密封層可經由接著劑層而接著於基材之形成有塗膜之面等。接著劑層可由乾式積層用接著劑等公知之接著劑形成。就提高接著性之觀點而言，可對熱密封層之與基材貼合之側之面實施電暈處理、臭氧處理、電子束處理、增黏塗層劑之塗佈等表面處理。

【0041】 就使阻氣性良好之觀點而言，上述積層體之透氧度較佳為15 cc/m^2・day・MPa以下，更佳為12 cc/m^2・day・MPa以下，進而較佳為10 cc/m^2・day・MPa以下。透氧度越低越佳，為0 cc/m^2・day・MPa以上即可。

再者，透氧度係按照JIS-K-7126-2（等壓法），於23℃、0%RH之環境下測得

之值。

【0042】 於上述積層體具有熱密封層，並且該熱密封層設置於基材之形成有塗膜之面側之情形時，塗膜對基材或接著劑層等之密接性提高，積層強度亦提高。該情形時之積層強度具體而言較佳為2 N/15 mm以上，更佳為4 N/15 mm以上。積層強度越高越佳，其上限並無特別限定，例如為30 N/15 mm以下。再者，積層強度係將形成有塗膜之基材從塗膜上設置之熱密封層剝離時之剝離強度。剝離強度之測定可於實施例所記載之條件進行。

【0043】 ＜積層包裝材料＞

於本發明中，積層包裝材料係具備上述塗膜之包裝材料。積層包裝材料可由上述中詳細說明之具有塗膜及基材之積層體所構成。

積層包裝材料較佳為積層於膜等構件上使用之包裝材料，就該觀點而言，積層包裝材料較佳為具有熱密封層。因此，積層包裝材料較佳為具備基材、塗膜及熱密封層之積層體。又，亦可於塗膜上具有印刷層。

【0044】 積層包裝材料可用於各種物品之包裝用途，較佳為用於食品用途。本發明之積層包裝材料（積層體）如上所述透氧率較低，阻氣性良好，因此藉由用於食品用途，可長期良好地維持所包裝之食品之新鮮度。又，由於塗膜如上所述耐水性良好，積層包裝材料亦可適合用於水分容易附著之用途、進行煮沸殺菌之用途、含有大量水分之食品之包裝用途等。

【0045】 積層包裝材料並無特別限定，例如可製成袋狀或封合袋（pouch）狀使用。又，可準備2片積層包裝材料，或將1片回折，使熱密封層彼此重疊，將熱密封層彼此加熱熔合來使用，亦可與其他構件重疊並進行加熱熔合來使用。積層包裝材料可將熱密封層彼此加熱熔合，或將熱密封層與其他構件加熱熔合，製成封合袋狀或袋狀等。

實施例

【0046】 藉由實施例更加詳細地對本發明進行說明，但本發明並不受該等例任何限定。

【0047】 [實施例1]

於作為聚乙烯醇系樹脂之乙烯醇-乙烯胺共聚物（SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS CO., LTD.製造，商品名「Ultiloc（註冊商標）5003」，胺改質量12質量份）100質量份中，加入作為化合物（A）之2,3-二羥基苯甲酸（一級試劑）25質量份，並且利用水與乙醇之混合溶劑（水/乙醇（質量比）＝2/1）進行稀釋，調整為5質量%之溶液，得到塗佈劑。

藉由設定為於溶液狀態之塗佈量為20 g/m^{2}左右之線棒塗佈器將所得之塗佈劑塗佈於一面經電暈處理之雙軸延伸聚醯胺膜（東洋紡織股份有限公司製造，「HARDEN N1102」）之電暈處理面，使乾燥後之塗佈量為1.0 g/m^2，利用烘箱於80℃進行2分鐘乾燥，形成塗膜。

其後，將乾式積層用接著劑（製品名：三井化學股份有限公司製造，主劑：Takelac A-616，硬化劑：Takenate A65）塗佈於基材之塗膜形成面。將於塗膜形成面塗佈有接著劑之基材經由接著劑貼合於一面經電暈處理之LLDPE膜（厚度：70 μm，東洋紡織股份有限公司「Lix L4102」）之電暈處理面，得到積層包裝材料。將所得之積層包裝材料放置於40℃之環境下72小時，使其熟化。其後，將製作之積層膜切割成一定之尺寸，重疊能夠熱熔之LLDPE面，一邊作為開口部，將剩餘之三邊熱密封，製成試驗用封合袋。

【0048】 [實施例2～12、16、比較例1～3]

除了將化合物（A）之種類、及添加量如表1～4中所記載般變更以外，以與實施例1相同之方式實施。再者，各實施例、比較例中之化合物（A）使用一級試劑。

【0049】 [實施例13～15、17]

作為聚乙烯醇系樹脂，使用於乙烯醇-乙烯胺共聚物（「Ultiloc（註冊商標）5003」）中以成為表3、4中所記載之胺改質量之方式混合有聚乙烯醇系樹脂（SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS CO., LTD.製造、商品名「SELVOL103」）者來代替乙烯醇-乙烯胺共聚物單一成分，並且將化合物（A）之種類、及添加量如表3、4中所記載般變更，除此以外，以與實施例1相同之方式實施。

【0050】 如下述般對各實施例及比較例進行評價。

[透氧度]

對於各實施例、比較例中得到之積層包裝材料，按照JIS-K-7126-2（等壓法），使用透氧度測定裝置（商品名「OXTRAN」，MOCON公司製造），於23℃、0%RH之環境下對透氧度（cc/（m^2・day・MPa））進行測定。

【0051】 [積層強度]

對於各實施例、比較例中得到之積層包裝材料，按照依據JIS-K-7127之方法，對積層強度進行測定。具體而言，將積層包裝材料切割成15 mm寬之短條狀，於室溫環境下（23℃），藉由拉伸試驗機「Tensilon」以200 mm/分鐘之速度將形成有塗膜之聚醯胺膜（基材）從LLDPE膜（熱密封層）上T型剝離，測定積層強度（N/15 mm）。

【0052】 [耐水性評價]

將各實施例、比較例中得到之積層包裝材料夾於充分含浸有水之2張擦拭紙（商品名「Kimtowel」、NIPPON PAPER CRECIA CO., LTD.製造）之間，於該狀態，進而夾於A4尺寸之透明檔案夾之間，於常溫（20℃）下放置。觀察經過1小時後及經過8小時後之積層包裝材料之皺褶之狀態、及剝離狀態，按照以下評價基準進行評價。

A：未產生皺褶及剝離。

AB：產生少量皺褶或剝離，但可判斷為實用上無問題之等級。

B：皺褶或剝離中之至少一者相對產生得較多。

C：產生較大之皺褶，或LLDPE膜與聚醯胺膜完全剝離，為實用上完全無法使用之等級。

【0053】 [黃變性]

將各實施例、比較例中得到之試驗用封合袋與空白樣品進行比較，藉由目視觀察對黃變性進行評價。其後，於常溫放置4週，亦對其放置後之外觀進行觀察，於存在變化之情形時，於表1～3中亦示出放置後之評價。再者，將除了未摻合化合物（A）以外，以與實施例1相同之方式製作之試驗用封合袋作為空白樣品。

A：與空白樣品之外觀相同。

B：與空白樣品相比產生稍多之黃變，但為外觀上無問題之等級。

C：與空白樣品相比明顯產生較多之黃變或褐變，為於外觀上、實用上無法使用之等級。

【0054】 [表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
胺改質量 質量份		12 質量份				
化合物（A）	種類	2,3-二羥基苯甲酸	2,4-二羥基苯甲酸	2,5-二羥基苯甲酸	2,6-二羥基苯甲酸	3,4-二羥基苯甲酸
	添加量	25 質量份	25 質量份	25 質量份	25 質量份	25 質量份
透氧度	cc/m^2•day•MPa（23℃ dry）	4	9	1	5	1
積層強度	N/15 mm 寬	10.7	10.8	10.8	10.8	10.4
耐水性	1 hrs/8 hrs	A/C	A/A	A/B	AB/C	A/A
黃變性		A	A	A	A	A

【0055】 [表2]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
胺改質量 質量份		12 質量份				
化合物（A）	種類	3,5-二羥基苯甲酸	3,5-二羥基苯甲酸	3,5-二羥基苯甲酸	2,4,6-三羥基苯甲酸	2,4,6-三羥基苯甲酸
	添加量	11 質量份	18 質量份	25 質量份	11 質量份	18 質量份
透氧度	cc/m^2•day•MPa（23℃ dry）	6	3	1	5	8
積層強度	N/15 mm 寬	10.9	11	10.7	10.9	10.9
耐水性	1 hrs/8 hrs	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
黃變性		A	A	A	A	A

【0056】 [表3]

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
胺改質量 質量份		12 質量份		8 質量份		4 質量份
化合物（A）	種類	2,4,6-三羥基苯甲酸	3,4,5-三羥基苯甲酸	3,5-二羥基苯甲酸	2,4,6-三羥基苯甲酸	3,5-二羥基苯甲酸
	添加量	25 質量份	25 質量份	11 質量份	11 質量份	11 質量份
透氧度	cc/m^2•day•MPa（23℃ dry）	2	1	1	1	3
積層強度	N/15 mm 寬	10.7	9.7	10.5	8.2	10.6
耐水性	1 hrs/8 hrs	A/A	A/A	A/A	A/A	A/C
黃變性		A→C（放置後）	C	A	B	B

【0057】 [表4]

		實施例 16	實施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3
胺改質量 質量份		12 質量份	4 質量份	12 質量份		
化合物（A）	種類	1,4-二羥基萘甲酸	2,4,6-三羥基苯甲酸	2-羥基苯甲酸	3-羥基苯甲酸	4-羥基苯甲酸
	添加量	11 質量份	11 質量份	25 質量份	25 質量份	25 質量份
透氧度	cc/m^2•day•MPa（23℃ dry）	5	1	5	5	5
積層強度	N/15 mm 寬	10.2	4	9.8	10.2	10.2
耐水性	1 hrs/8 hrs	A/B	A/C	C	C	C
黃變性		A	B	A	A	A

※於比較例1～3中，未實施經過8小時後之耐水性評價。

※表1～4中之添加量係相對於聚乙烯醇系樹脂100質量份之化合物（A）之質量份。

【0058】 如以上表1～4所示，於各實施例中，藉由摻合具有鍵結於芳香族環之1個羧基及2個或3個羥基之化合物（A），胺改質聚乙烯醇適當地交聯，塗膜之耐水性變得良好。又，積層強度較高且對基材等之密接性良好，並且透氧率較低，阻氣性亦良好。

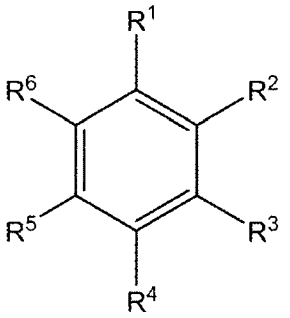
與此相對，於各比較例中，由於未摻合具有上述特定結構之化合物（A），故胺改質聚乙烯醇未適當地交聯，耐水性未變得良好。

【符號說明】

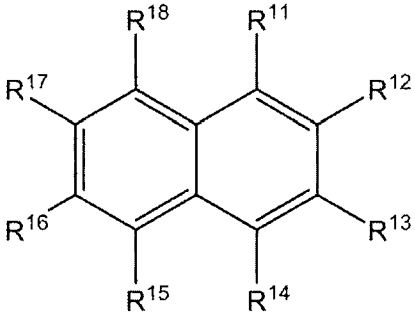
無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種塗佈劑，其含有胺改質聚乙烯醇、以及選自由以下式（1）所表示之化合物（A1）、及以下式（2）所表示之化合物（A2）所組成之群中之至少 1 種化合物（A），



(1)



(2)

其中，於式（1）中，R^1～R^6 分別獨立地為羧基、磺基、羥基、氫原子、碳數為 1～6 之烷基、碳數為 6～12 之芳基、及鹵素原子中之任一者，R^1～R^6 中之 1 個為羧基及磺基之任一者，R^1～R^6 中之 2 個或 3 個為羥基；於式（2）中，R^{11}～R^{18} 分別獨立地為羧基、磺基、羥基、氫原子、碳數為 1～6 之烷基、碳數為 6～12 之芳基、及鹵素原子中之任一者，R^{11}～R^{18} 中之 1 個為羧基及磺基之任一者，R^{11}～R^{18} 中之 2 個或 3 個為羥基。

【請求項2】如請求項1之塗佈劑，其中，上述化合物（A）係上述化合物（A1）。

【請求項 3】如請求項 2 之塗佈劑，其中，上述化合物（A）係選自由二羥基苯甲酸及三羥基苯甲酸所組成之群中之至少 1 種苯甲酸類。

【請求項 4】如請求項 3 之塗佈劑，其中，上述苯甲酸類係選自由 2,4-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、3,4,5-三羥基苯甲酸、及 2,4,6-三羥基苯甲酸所組成之群中之至少 1 種。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之塗佈劑，其中，相對於塗佈劑所含之聚乙烯醇系樹脂 100 質量份，上述化合物（A）之摻合量為 30 質量份以下。

【請求項 6】一種塗膜，其係由請求項 1 至 5 中任一項之塗佈劑所形成。

【請求項7】一種積層包裝材料，其具備請求項6之塗膜。