(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2004-331864
(P2004-331864A)
(43)公開日　平成16年11月25日(2004.11.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09D 153/00	C09D 153/00		4F100
B32B 27/30	B32B 27/30	A	4J038
C09D 175/04	B32B 27/30	102	
	C09D 175/04		

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2003-131516(P2003-131516)
(22)出願日　平成15年5月9日(2003.5.9)

(71)出願人　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100088764
弁理士　高橋　勝利
(72)発明者　武衛　弘之
埼玉県北本市朝日２－２３８ワコーレＲＧ北本Ｄ－３０３
(72)発明者　松沢　博
大阪府泉大津市東雲町１５－３８－Ａ２０３
(72)発明者　堀田　康伸
大阪府高石市千代田２－３－６喜泉寮５０５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスバリア性コーティング組成物及び積層体

(57)【要約】
【課題】ガスバリア性に優れたコーティング組成物及び該コーティング組成物をコーティングしてなる積層体を提供する。
【解決手段】第一の構成は、ポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）とアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を構成成分として有するブロック共重合体（Ａ）、および硬化剤（Ｂ）を含有することを特徴とするガスバリア性コーティング組成物であり、第二の構成は、基材上に、前記したガスバリア性コーティング組成物の硬化皮膜を有することを特徴とする積層体である。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）とアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を構成成分として有するブロック共重合体（Ａ）、および硬化剤（Ｂ）を含有することを特徴とするガスバリア性コーティング組成物。
【請求項２】
前記したブロック共重合体（Ａ）を構成するアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を形成するモノマー成分がシアノ基含有ビニル系化合物を含むものである請求項１に記載のガスバリア性コーティング組成物。
【請求項３】
前記したブロック共重合体（Ａ）を構成するポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）とアクリル系重合体セグメント（ａ－２）との質量比［（ａ－１）／（ａ－２）］が８５／１５～１５／８５である請求項１または２に記載のガスバリア性コーティング組成物。
【請求項４】
前記したブロック共重合体（Ａ）が、分子末端の少なくとも一方にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体の存在下に（メタ）アクリル系単量体を必須成分とする単量体を重合して得られるものである、請求項１～３の何れかに記載のガスバリア性コーティング組成物。
【請求項５】
前記した硬化剤（Ｂ）がポリアルデヒド化合物、メチロール基含有化合物、およびポリイソシアネート化合物から成る群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～４の何れかに記載のガスバリア性コーティング組成物。
【請求項６】
基材上に、請求項１～５の何れかに記載のガスバリア性コーティング組成物の硬化皮膜を有することを特徴とする積層体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ガスバリア性に優れたコーティング組成物及び該コーティング組成物をコーティングしてなる積層体に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
内容物の品質を保持する必要から包装材料に対するガスバリア性が必要とされている。特に食品・医薬品等に用いられる場合、内容物の鮮度を保持し、変質・酸化を防止する性能を有していることが求められる。
【０００３】
従来、このような要求性能を満足する材料として、ガスバリア性が良好である素材、例えばポリ塩化ビニリデン（以下「ＰＶＤＣ」と略記する）が知られている。また、ガスバリア性が良好である素材であるポリビニルアルコール（以下「ＰＶＡ」と略記する）を他の樹脂材料にコーティングしたフィルムが提案されている（例えば特許文献１参照）。
【０００４】
より良好な酸素ガスバリア性を有するものとしては、アルミニウム（箔）のラミネートフィルムが使用される。
【０００５】
しかしながら、ＰＶＤＣが包装材料として使用された場合、最終的に消費者から一般廃棄物として廃棄されることとなるが、ＰＶＤＣは燃焼により塩化水素ガスやダイオキシンの発生源となることから、他材料への移行が強く望まれているまた、ＰＶＡは吸湿の少ない状態では非常に酸素ガスバリア性の良い素材であるが、吸湿が激しく、相対湿度が５０％を越えるあたりからガスバリア性が大幅に低下するという大きな欠点がある。

【０００６】
この問題を解決する方法として、ＰＶＡとアクリル酸－無水マレイン酸共重合体からなる組成物をフィルム上に皮膜形成させた後、さらに２００℃で熱処理する方法が記載されている（例えば、特許文献２参照）。
【０００７】
しかしながら、高温下での熱処理を要することやフィルムが着色するといった問題を有している。
【０００８】
【特許文献１】
特開平６－３２９２４公報
【特許文献２】
特開２００２－１９４２６５公報
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の課題は、塩化水素ガスやダイオキシンの発生源となることなく、高温での熱処理を要せず、着色がなく高湿時においても良好なガスバリア性を有する硬化皮膜を形成するコーティング組成物及び当該硬化皮膜を有する積層体を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明で特定するブロック共重合体を必須成分とするコーティング組成物が上記課題を有利に達成できることを見出し本発明を完成させるに至った。
【００１１】
すなわち本発明は、第一に、ポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）とアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を構成成分として有するブロック共重合体（Ａ）、および硬化剤（Ｂ）を含有することを特徴とするガスバリア性コーティング組成物を提供する。
【００１２】
本発明は第二に、基材上に、前記したガスバリア性コーティング組成物の硬化皮膜を有することを特徴とする積層体を提供する。
【００１３】
【発明の実施の形態】
本発明の、ガスバリア性コーティング組成物について詳細に説明する。まず本発明で使用するブロック共重合体（Ａ）について説明する。
【００１４】
本発明で使用するブロック共重合体（Ａ）の製造方法としては公知の方法を使用できる。簡便で好ましいものは、特公平３－２４４８１号公報に開示されているように、分子の末端の少なくとも一方にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体［以下、ＳＨ基含有ＰＶＡ系重合体（ｂ）と略称する］の存在化で、アクリル系共重合体セグメント（ａ－２）を形成するモノマー成分を重合させることによりブロック共重合体（Ａ）を得る方法である。
【００１５】
ＳＨ基含有ＰＶＡ系重合体（ｂ）は、連鎖移動剤としてチオカルボン酸基（－ＣＯＳＨ）を有する化合物の存在下でビニルエステル類を重合することにより得られるビニルエステル系重合体をケン化することにより調製される。
【００１６】
かかるビニルエステル系重合体の調製に使用されるビニルエステル類としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミルスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オ

クチル酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等が例示できる。工業的には酢酸ビニルが好適に使用できる。

【００１７】

また、ビニルエステル系重合体の調製に当たり、本発明の効果を損なわない範囲で、上述のビニルエステルと共重合可能な他のモノマーも使用可能である。たとえば、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類などが挙げられる。

【００１８】

チオカルボン酸基（－ＣＯＳＨ）を有する化合物としては、例えば、チオ酢酸、チオプロピオン酸、チオ酪酸、チオ吉草酸、チオ安息香酸等が挙げられる。

【００１９】

上述した単量体からビニルエステル系重合体を調製する場合の重合方法に制約はなく、塊状ラジカル重合法、溶液ラジカル重合法、非水分散ラジカル重合法、水性媒体中での懸濁重合法、水性媒体中での乳化重合法等の公知慣用の種々の重合法を適用できる。これらのうち、特に有機溶剤中でのラジカル重合法が、簡便であり好ましい。

【００２０】

有機溶剤中でのラジカル重合法を適用するに当たり、重合開始剤としては公知慣用の種々の化合物を使用できる。代表的なものとしては、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）の如き、アゾ化合物類；ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートの如き、過酸化物類等が挙げられる。

【００２１】

また、有機溶剤中でのラジカル重合法を適用するに当たり、有機溶剤としては公知慣用の各種の化合物を使用することが出来る。かかる溶媒として使用される化合物の代表的なものとしては、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタンの如き、脂肪族系または脂環族系の炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き、芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、ｎ－ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルの如き、アルコール類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｎ－アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの如き、エステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルｎ－アミルケトン、シクロヘキサノンの如き、ケトン類；ジ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ブチルエーテルの如き、ポリアルキレングリコールジアルキルエーテル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き、エーテル類；Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはエチレンカーボネート、等が挙げられる。そして、かかる化合物はそれぞれを単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

【００２２】

上述のようにして調製されるビニルエステル系重合体に含有されるエステル基をアルカリ触媒存在下に加水分解（ケン化）することにより、ＳＨ基含有ＰＶＡ系重合体（ｂ）を調製することができる。その際に使用されるアルカリ触媒として好適なものの例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムエチラート等があげられる。ケン化反応は通常１０～１００℃の温度範囲で行えばよい。

【００２３】

ポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）のケン化度はガスバリア性を考慮するとなるべく高い方が好ましい。通常、７０モル％以上、好ましくは８０モル％以上、よ

り好ましくは９０モル％以上である。従って、ＳＨ基含有ＰＶＡ系重合体（ｂ）のケン化度も、通常７０モル％以上、好ましくは８０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上である。

【００２４】

ポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）の重合度は特に制限はないが、作業性や安定性を考慮すると、通常１００～３０００の範囲で、好ましくは１００～２０００の範囲で、さらに好ましくは１００～１０００の範囲である。

従って、ＳＨ基含有ＰＶＡ系重合体（ｂ）の重合度は、通常１００～３０００の範囲で、好ましくは１００～２０００の範囲で、さらに好ましくは１００～１０００の範囲である。

【００２５】

上述のようにして調製されるＳＨ基含有ＰＶＡ系重合体（ｂ）としては、市販されているものも使用することができる。市販品としては、たとえば、Ｍ－１１５、Ｍ－２０５［（株）クラレ製］等が例示できる。

【００２６】

本発明で使用するブロック共重合体（Ａ）を構成するアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を形成するモノマー成分としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸、あるいは、これらから誘導される各種の（メタ）アクリル系単量体を必須成分として含有する。

【００２７】

かかる、（メタ）アクリル系単量体の代表的なものとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸４－ヒドロキシブチル等の水酸基含有アクリレート類；メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸４－ヒドロキシブチル等の水酸基含有メタクリレート類；アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド等のアミド化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル系化合物が挙げられる。

【００２８】

また、上掲した各種の（メタ）アクリル系単量体に加えて、公知慣用の各種の（メタ）アクリル系以外のビニル系単量体を併用することもできる。かかる（メタ）アクリル系以外の単量体の代表的なものとしては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸あるいはクロトン酸等の（メタ）アクリル酸以外のカルボキシル基含有モノマー；前記した（メタ）アクリル酸以外のカルボキシル基含有モノマーと各種の１価アルコール類とのエステル；クロトノニトリル、クロトン酸アミドあるいはそのＮ－置換誘導体等のクロトン酸の誘導体；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルエステル系重合体を調製する際に使用できるものとして前掲した各種のビニルエステル類等が挙げられる。

【００２９】

本発明において使用されるブロック共重合体（Ａ）のアクリル系重合体セグメント（ａ－２）にシアノ基含有ビニル系化合物に由来する繰り返し単位を導入しなくても優れたガスバリア性を有する硬化皮膜を与えるコーティング組成物が得られるが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリルの如きシアノ基含有ビニル系化合物を使用して、当該繰り返し単位を導入することにより、さらにガスバリア性を向上させることができる。

【００３０】

そして、かかるシアノ基含有ビニル系化合物に由来する繰り返し単位を導入する場合のそ

の導入量は、アクリル系重合体セグメント（ａ－２）の３０質量％、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上である。

【００３１】

本発明で使用するブロック共重合体（Ａ）を構成するポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）とアクリル系重合体セグメント（ａ－２）との質量比［（ａ－１）／（ａ－２）］は８５／１５～１５／８５の範囲で、好ましくは７０／３０～３０／７０の範囲である。ポリビニルアルコール系重合体セグメント（ａ－１）が１５質量％未満あるいは８５質量％を超える場合には、本発明の効果が得られにくい。従って、ブロック共重合体（Ａ）の調製に当たり、ＳＨ基を含有するＰＶＡ系重合体（ｂ）とアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を形成するビニル単量体の比率を、８５／１５～１５／８５の範囲、好ましくは７０／３０～３０／７０の範囲に設定する必要がある。

【００３２】

ＳＨ基を含有するＰＶＡ系重合体（ｂ）の存在下にアクリル系重合体セグメント（ａ－２）を形成するビニル単量体を重合させブロック共重合体（Ａ）を調製する場合の重合方法に制約はなく、塊状ラジカル重合法、溶液ラジカル重合法、非水分散ラジカル重合法、水性媒体中での懸濁重合法、水性媒体中での乳化重合法等の公知慣用の種々の重合法を適用できる。そして、これらの中で簡便で特に好ましいのは、ＳＨ基を含有するＰＶＡ系重合体（ｂ）の水溶液中でビニル単量体を乳化重合させる方法である。

【００３３】

上述した方法でブロック共重合体（Ａ）を調製する際に使用される重合開始剤としては公知慣用の種々の化合物を使用できる。代表的なものとしては、ビニルエステル系重合体を調製する際に使用できるものとして例示した如き各種のアゾ系および有機過酸化物系化合物に加えて、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩が挙げられる。

【００３４】

本発明で用いる硬化剤（Ｂ）としては、１分子中に２個以上の水酸基と反応する官能基を有する公知慣用の各種の化合物が挙げられる。その代表的なものとしては、ポリカルボキシ化合物、カルボン酸無水基含有化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物、ポリアセタール化合物、ポリケタール化合物、ポリケトン化合物、ポリアルデヒド化合物、アルコキシメチルアミノ基を含有する化合物、メチロール基含有化合物、ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。これらは、それぞれを単独で使用しても良いし、２種類以上を併用しても良い。そして、これらの中で、硬化性の点から特に好ましいものは、ポリアルデヒド化合物、メチロール基含有化合物およびポリイソシアネート化合物である。

【００３５】

ここで言うポリアルデヒド化合物とは、１分子中に２個以上のアルデヒド基を有する化合物を指称し、その具体例としてはグリオキザール、グルタルアルデヒド等が挙げられる。

【００３６】

ポリアルデヒド化合物の使用量は、［ブロック共重合体（Ａ）中の水酸基］／（アルデヒド基）のモル比が１／３～３／１の範囲、好ましくは１／２～２／１の範囲、より好ましくは１／１．５～１．５／１なる範囲となるように設定される。モル比が１／３未満あるいは３／１を超える場合には所定の本発明の効果が得られにくい。

【００３７】

メチロール基含有化合物としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、または、これらの共縮合物が挙げられる。メチロール基がメタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール類によりアルキルエーテル化したものも使用できる。

【００３８】

メチロール基含有化合物の使用量は、［ブロック共重合体（Ａ）］／（メチロール基含有

化合物）なる重量比が、９７／３～６０／４０の範囲、好ましくは９５／５～７０／３０の範囲、より好ましくは９５／５～７０／３０なる範囲となるように設定される。

【００３９】

ポリイソシアネート化合物としては、ヘキサ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、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート類、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシ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、１，５－ナフチレンジイソシアネート等の芳香族系イソシアネート類、４，４‘－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（水素化ＭＤＩ）、メチルシクロヘキサン－２，４－ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，６－ジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式イソシアネート類が挙げられる。

【００４０】

また、これらを変性したものも使用できる。たとえば、イソシアネート化合物をトリメチロールプロパン等のポリオールで変性したアダクト型、ポリイソシアネート化合物を水と反応させて得られるビュレット型、イソシアネート基を環化三量化して得られるイソシアヌレート型等が挙げられる。

【００４１】

さらに、上掲した如き各種のポリイソシアネートのイソシアネート基をアルコール類、フェノール類、オキシム類、活性メチレン化合物等のブロック剤でブロックして得られる各種のブロックポリイソシアネートも使用することができる。これらのイソシアネート化合物は水分散体として用いることが好ましい。

【００４２】

ポリイソシアネート化合物の使用量は、［ブロック共重合体（Ａ）中の水酸基］／（イソシアネート基）なるモル比が、１／４～４／１の範囲、好ましくは１／２～２／１の範囲、より好ましくは１／１．５～１．５／１なる範囲となるように設定される。モル比が１／４未満あるいは４／１を超える場合には所期の効果が得られにくい。

【００４３】

また、公知慣用の他の各種樹脂を、本発明で用いるブロック共重合体（Ａ）と混合して使用できる。すなわち、本発明で用いるブロック共重合体（Ａ）以外のビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、あるいはこれらの変性樹脂等が必要に応じて使用できる。

【００４４】

本発明のコーティング組成物に使用できるその他の成分としては、必要に応じて公知のものが使用できる。たとえば、無機顔料、有機顔料、体質顔料、粘土鉱物、ワックス、界面活性剤、安定剤等を添加することができる。

【００４５】

本発明のコーティング組成物の製造方法としては、特に制限がなく常法にて可能である。

【００４６】

本発明で使用するプラスチック基材は特に限定がなく、公知のものを適宜用いることができる。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィン類、ポリエチレンイソフタレート、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、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル類、ナイロン１、ナイロン１１、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロンＭＸ－Ｄなどのポリアミド類、ポリスチレン、スチレン－ブタジエンブロック共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ブタジエン－アクリロニトリル共重合体（ＡＢＳ樹脂）等のスチレン系重合体、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート・エチルアクリレート共重合体等のアクリル系重合体、ポリカーボネート等を用いることができる。

【００４７】

これらの基材は単層でもよいし、２層以上の積層でもよい。また、未延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもかまわない。

【００４８】

基材の形状は特に制限がなく、シート状、板状、あらかじめ成型されたものでもよい。

【００４９】

また基材には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、公知の帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、滑剤等の公知の添加剤を配合してもよい。

【００５０】

さらに基材には、本発明のガスバリア性コーティング組成物の皮膜の密着性を更に向上させるための公知の表面処理を施すことも可能である。たとえば、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレームプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理等が挙げられ、これらの１種または２種以上を組み合わせた処理を行ってもよい。

【００５１】

本発明のガスバリア性コーティング組成物を基材の表面に塗布する方法は、本発明の目的を損なわない限りにおいて特に問わず、例えば、浸漬塗布法、スプレー塗布法、ブラシ塗布法、ローラ塗布法、静電塗布法、遠心塗布法等の公知の方法を用いることができる。塗布は、一回で行っても、或いは二回以上の多段階塗布で行ってもよい。さらに、基材の片面、あるいは両面のどちらでもよい。塗布後、例えば、８０～２００℃の温度で、１秒～３０分乾燥させればよい。

【００５２】

本発明のコーティング組成物の膜厚は特に制限はないが、通常、０．１～２０μｍである。

【００５３】

上述のように本発明のコーティング組成物を基材上に塗布した後、加熱硬化せしめることにより、本発明の硬化皮膜を有する積層体を得ることができる。

【００５４】

【実施例】

以下本発明の理解を容易にするため、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、各例中の部及び％は質量基準によるものである。

【００５５】

（参考合成例１）

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管および窒素ガス導入口を備えた反応容器にイオン交換水　７６３部、メルカプト基を有するポリビニルアルコール（（株）クラレ製：Ｍ－２０５　重合度４００　ケン化度８８．０％）１００部を仕込んで、窒素ガス気流下に攪拌しながら９０℃に昇温し２時間保持した。室温まで冷却した後、１Ｎ硫酸水溶液　１７部を添加し、次いで、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）　９０部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（２－ＨＥＭＡ）　１０部から成るモノマー混合物を調製し、このモノマー混合物の４０部を添加した。ついで、窒素ガスを１０分間液面下に吹き込んだ後、７０℃に昇温した。過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の２％水溶液　２０部を４時間で滴下し、滴下開始１時間後からモノマー混合物の残り全量を２時間で並行して添加した。ＡＰＳの２％水溶液の添加終了後、２時間攪拌しブロック共重合体（Ａ－１）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．８％であった。

【００５６】

（参考合成例２）

モノマー混合物として、ＭＭＡの９０部、２－ＨＥＭＡの１０部に代えてＭＭＡの９０部、メタクリル酸（ＭＡＡ）の１０部を使用する以外は参考合成例１と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－２）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．６％であった。

【００５７】
（参考合成例３）
モノマー混合物として、ＭＭＡの９０部、２－ＨＥＭＡの１０部に代えてＭＭＡの５０部、アクリロニトリル（ＡＮ）の５０部を使用する以外は参考合成例１と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－３）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．５％であった。
【００５８】
（参考合成例４）
モノマー混合物として、ＭＭＡの９０部、２－ＨＥＭＡの１０部に代えてＭＭＡの１０部、ＡＮの９０部を使用する以外は参考合成例１と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－４）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．８％であった。
【００５９】
（参考合成例５）
参考合成例１と同様の反応容器にイオン交換水　７７０部、メルカプト基を有するポリビニルアルコール（（株）クラレ製：Ｍ－２０５）６０部を仕込んで、窒素ガス気流下に攪拌しながら９０℃に昇温して２時間保持した。室温まで冷却した後、１Ｎ硫酸水溶液　１０部を添加し、次いで、ＭＭＡ　１２６部、２－ＨＥＭＡ　１４部から成るモノマー混合物を調製し、このモノマー混合物の４０重量％を添加した。ついで、窒素ガスを液面下に１０分間吹き込んだ後、７０℃に昇温した。ＡＰＳの２．８％水溶液　２０部を４時間で滴下し、滴下開始１時間後からモノマー混合物の残り全量を２時間で並行して添加した。ＡＰＳの２．８％水溶液の添加終了後、２時間攪拌しブロック共重合体（Ａ－５）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．８％であった。
【００６０】
（参考合成例６）
参考合成例１と同様の反応容器にイオン交換水　７６０部、メルカプト基を有するポリビニルアルコール（（株）クラレ製：Ｍ－２０５）１４０部を仕込んで、窒素ガス気流下に攪拌しながら内温９０℃に昇温して２時間保持した。室温まで冷却した後、１Ｎ硫酸水溶液　２０部を添加し、次いで、ＭＭＡ　５４部、２－ＨＥＭＡ　６部から成るモノマー混合物を調製し、このモノマー混合物の４０重量％を添加した。ついで、窒素ガスを液面下に１０分間吹き込んだ後、７０℃に昇温した。ＡＰＳの１．２％水溶液　２０部を４時間で滴下し、滴下開始１時間後、モノマー混合物の残り全量を２時間で並行して添加した。ＡＰＳの１．２％水溶液の添加終了後、２時間攪拌しブロック共重合体（Ａ－６）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．５％であった。
【００６１】
（参考合成例７）
モノマー混合物として、ＭＭＡの１２６部、２－ＨＥＭＡの１４部に代えてＭＭＡの７０部、ＡＮの７０部を使用する以外は参考合成例５と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－７）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．９％であった。
【００６２】
（参考合成例８）
モノマー混合物として、ＭＭＡの１２６部、２－ＨＥＭＡの１４部に代えてＭＭＡの１４部、ＡＮの１２６部を使用する以外は参考合成例５と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－８）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．７％であった。
【００６３】
（参考合成例９）
モノマー混合物として、ＭＭＡの５４部、２－ＨＥＭＡの６部に代えてＭＭＡの３０部、ＡＮの３０部を使用する以外は参考合成例６と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－９）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．６％であった。
【００６４】
（参考合成例１０）

モノマー混合物として、ＭＭＡの５４部、２－ＨＥＭＡの６部に代えてＭＭＡの６部、ＡＮの５４部を使用する以外は参考合成例６と同様に重合操作を行ってブロック共重合体（Ａ－１０）を得た。この乳化重合体の不揮発分は１９．６％であった。

【００６５】

（比較合成例１）

参考合成例１と同様の反応容器にイオン交換水　５４０部、エマルゲン９５０（花王製、ノニオン乳化剤）　９．２部、エマルゲン９２０（花王製、ノニオン乳化剤）６．８部、レベノールＷＺ（花王製、アニオン乳化剤）　８．０部を仕込んで、窒素ガス気流下に攪拌しながら７０℃に昇温した。イオン交換水に溶解した５％濃度の過硫酸ソーダ水溶液の３０部を添加し、次いで、ＭＭＡ　６７．７部、２－ＨＥＭＡ　７．５部から成る混合物を加え８０℃に昇温した。８０℃に保ちつつ、ＭＭＡ　２７０．７部、２－ＨＥＭＡ　３０．１部から成る混合物とイオン交換水に溶解した５％濃度の過硫酸ソーダ水溶液の３０部を２時間かけて滴下した。滴下終了後８０℃で２時間保持した後、室温まで冷却し、アクリル系重合体（Ｘ－１）を得た。この乳化重合体の不揮発分は４０．０％であった。

【００６６】

参考合成例１～１０及び比較合成例１について、表１にまとめる。

【００６７】

【表１】

		(a-1) PVA(部)	(a-2) 単量体組成(部)		(a-1)/(a-2) の質量比	不揮発分 (%)
参考合成例1	A-1	100	MMA 90	2-HEMA 10	50/50	19.8
参考合成例2	A-2	100	MMA 90	MAA 10	50/50	19.6
参考合成例3	A-3	100	MMA 50	AN 50	50/50	19.5
参考合成例4	A-4	100	MMA 10	AN 90	50/50	19.8
参考合成例5	A-5	60	MMA 126	2-HEMA 14	30/70	19.8
参考合成例6	A-6	140	MMA 54	2-HEMA 6	70/30	19.5
参考合成例7	A-7	60	MMA 70	AN 70	30/70	19.9
参考合成例8	A-8	60	MMA 14	AN 126	30/70	19.7
参考合成例9	A-9	140	MMA 30	AN 30	70/30	19.6
参考合成例10	A-10	140	MMA 6	AN 54	70/30	19.6
比較合成例1	X-1	0	MMA 90	2-HEMA 10	0/100	40.0

【００６８】
表１に於ける、略号は以下を表す。
ＭＭＡ：メチルメタクリレート
２－ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタクリレート
ＭＡＡ：メタクリル酸
ＡＮ：アクリロニトリル
【００６９】
（実施例１）

参考合成例１で得たブロック共重合体（Ａ－１）１００部、グリオキザール１０部、１Ｎ塩酸水溶液２部、シリコーン系添加剤（ポリシロキサン系消泡剤　ＢＹＫ－０２０　ビックケミー・ジャパン（株）製）０．１部、イオン交換水１０部を混合後、よく撹拌しコーティング液を得た。このコーティング液を２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み２５μｍ）に塗布し、１００℃５分で乾燥し、コーティングフィルムを得た。このときのコーティング層の厚みは４μｍであった。

【００７０】

また、各コーティング組成物の皮膜の評価は以下の方法により実施した。

【００７１】

酸素バリア性（ＪＩＳ　Ｋ７１２６　プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法に準拠）：酸素透過率測定装置　ＯＸ－ＴＲＡＮ　２／２０（ＭＯＣＯＮ社製）を用いて測定した。（温度２０℃、相対湿度８５％）　コーティング層の酸素透過係数は以下の式により算出した。

$1/P_F = 1/P_B + d/P_C$

P_F：コーティングフィルムの酸素透過度（ｍｌ／m^2・ｄａｙ・ＭＰａ）

P_B：基材フィルム（２軸延伸ポリエチレンテレフタレート）の酸素透過度（ｍｌ／m^2・ｄａｙ・ＭＰａ）

P_C：コーティング層の酸素透過度係数（ｍｌ・μｍ／m^2・ｄａｙ・ＭＰａ）

ｄ：コーティング層の厚み（μｍ）

尚、基材として用いた２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み２５μｍ）の酸素透過度（P_B）は４３８ｍｌ／m^2・ｄａｙ・ＭＰａであった。

【００７２】

耐水性評価：コーティングフィルムを１００℃１０分の煮沸処理した後、コーティング層の状態を観察し、異常の無いものを（○）、剥離のみられるものを（×）として判定した。

【００７３】

（実施例２～１０）

表２に示した配合にてコーティング液を調製し、実施例１と同様にしてコーティングフィルムを得た。

【００７４】

（実施例１１）

参考合成例４で得たブロック共重合体（Ａ－４）１００部、メラミン樹脂（商品名；ウォーターゾールＳ－６９５　大日本インキ化学工業株式会社製）１０部、シリコーン系添加剤（ポリシロキサン系消泡剤　ＢＹＫ－０２０　ビックケミー・ジャパン（株）製）０．１部、イオン交換水１０部を混合後、よく撹拌しコーティング液を得た。このコーティング液を２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み２５μｍ）に塗布し、１５０℃５分で乾燥し、コーティングフィルムを得た。

【００７５】

（実施例１２～１３）

表２に示した配合にてコーティング液を調製し、実施例１１と同様にしてコーティングフィルムを得た。

【００７６】

（実施例１４）

参考合成例４で得たブロック共重合体（Ａ－４）１００部、水分散型ポリイソシアネート樹脂（商品名；ＤＮＷ－５１００　大日本インキ化学工業株式会社製）１０部、シリコーン系添加剤（ポリシロキサン系消泡剤　ＢＹＫ－０２０　ビックケミー・ジャパン（株）製）０．１部、イオン交換水１０部を混合後、よく撹拌しコーティング液を得た。このコーティング液を２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み２５μｍ）に塗布し、１１０℃５分で乾燥した後、２５℃で２４時間エージングしてコーティングフィルムを得た。

【００７７】

（実施例１５～１６）
表２に示した配合にてコーティング液を調製し、実施例１４と同様にしてコーティングフィルムを得た。
【００７８】
（比較例１）
比較合成例１で得たアクリル共重合体（Ｘ－１）１００部、メラミン樹脂（商品名；ウォーターゾールＳ－６９５　大日本インキ化学工業株式会社製）１０部、シリコーン系添加剤（ポリシロキサン系消泡剤　ＢＹＫ－０２０　ビックケミー・ジャパン（株）製）０．１部、イオン交換水１０部を混合後、よく撹拌しコーティング液を得た。このコーティング液を２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み２５μｍ）に塗布し、１５０℃５分で乾燥し、コーティングフィルムを得た。
【００７９】
（比較例２）
ポリビニルアルコール（商品名；ＰＶＡ－１０３　クラレ株式会社製　重合度３００　ケン化度９９モル％：表２中で「Ｘ－２」と表示）１５部、グリオキザール１０部、１Ｎ塩酸水溶液２部、シリコーン系添加剤（ポリシロキサン系消泡剤ＢＹＫ－０２０　ビックケミー・ジャパン（株）製）０．１部、イオン交換水９５部を混合後、よく撹拌しコーティング液を得た。このコーティング液を２軸延伸ポリエチレンテレフタレート（厚み２５μｍ）に塗布し、１００℃５分で乾燥し、コーティングフィルムを得た。
【００８０】
上記実施例、及び比較例の配合を表２に、コーティングフィルムの酸素透過度、及び耐水性の測定結果を表３に示す。
【００８１】
【表２】

	(A),(X)	(B) 硬化剤	A/B又はX/B 配合比(部)	A/B又はX/B 配合比(mol)
実施例1	A-1	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/13	1/1
実施例2	A-2	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/13	1/1
実施例3	A-3	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/13	1/1
実施例4	A-4	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/13	1/1
実施例5	A-5	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/8	1/1
実施例6	A-6	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/18	1/1
実施例7	A-7	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/8	1/1
実施例8	A-8	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/8	1/1
実施例9	A-9	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/18	1/1
実施例10	A-10	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	100/18	1/1
実施例11	A-4	ﾒﾗﾐﾝ樹脂	100/11	－
実施例12	A-8	ﾒﾗﾐﾝ樹脂	100/11	－
実施例13	A-10	ﾒﾗﾐﾝ樹脂	100/11	－
実施例14	A-4	ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ樹脂	100/10	1/1
実施例15	A-8	ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ樹脂	100/10	1/1
実施例16	A-10	ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ樹脂	100/10	1/1
比較例1	X-1	ﾒﾗﾐﾝ樹脂	100/11	－
比較例2	X-2	ｸﾞﾘｵｷｻﾞｰﾙ	15/10	2/1

【００８２】
上記表２における、「Ａ／Ｂ、又はＸ／Ｂ配合比（モル）」は、（Ａ又はＸの水酸基）／（Ｂのアルデヒド基またはイソシアネート基）のモル比を表す。
【００８３】
【表３】

	d	PF	PC	耐水性
実施例1	4	43	191	○
実施例2	4	44	196	○
実施例3	4	19	79	○
実施例4	4	9	37	○
実施例5	4	51	231	○
実施例6	4	33	143	○
実施例7	4	25	106	○
実施例8	4	13	54	○
実施例9	4	14	58	○
実施例10	4	15	62	○
実施例11	4	27	115	○
実施例12	4	29	124	○
実施例13	4	30	129	○
実施例14	4	36	157	○
実施例15	4	38	166	○
実施例16	4	41	181	○
比較例1	4	427	68009	○
比較例2	4	101	525	×

【００８４】
表３に於ける略号は以下を示す。
ｄ：コーティング層の厚み（μｍ）
P_F：コーティングフィルムの酸素透過度（ｍｌ／m^2・ｄａｙ・ＭＰａ）
P_C：コーティングの酸素透過度係数（ｍｌ・μｍ／m^2・ｄａｙ・ＭＰａ）
【００８５】
【発明の効果】
以上、実施例等で示した通り、本発明で特定する樹脂成分を含有するコーティング組成物は、優れた酸素ガスバリア性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者　大岡　正隆
奈良県生駒市鹿ノ台北３－２０－２

Ｆターム(参考) 4F100 AH02A AK21A AK25A AK42 AL02A AT00B BA02 BA07 CA02A EH46A
EJ08A GB90 JD02
4J038 CE021 CG141 CG161 CG171 CH031 CH041 CH121 CQ001 DA142 DA162
DA172 DG262 JA17 JA31 KA03 NA08