

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6501761号  
(P6501761)

(45) 発行日 平成31年4月17日 (2019. 4. 17)

(24) 登録日 平成31年3月29日 (2019. 3. 29)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>C O 8 F</b> 8/28 (2006. 01)	C O 8 F 8/28
C O 9 D 129/14 (2006. 01)	C O 9 D 129/14
C O 9 D 11/106 (2014. 01)	C O 9 D 11/106
C O 9 D 7/40 (2018. 01)	C O 9 D 7/40

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-514972 (P2016-514972)	(73) 特許権者	507385165
(86) (22) 出願日	平成26年5月15日 (2014. 5. 15)		サン ケミカル コーポレイション
(65) 公表番号	特表2016-520146 (P2016-520146A)		アメリカ合衆国・ニュージャージー・07
(43) 公表日	平成28年7月11日 (2016. 7. 11)		054-1285・パーシパニー・ウォー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/038142		タービュー・ブルバード・35
(87) 国際公開番号	W02014/189755	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成26年11月27日 (2014. 11. 27)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成29年3月7日 (2017. 3. 7)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	61/825, 606		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成25年5月21日 (2013. 5. 21)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 阿部 達彦
前置審査		(72) 発明者	サフラツ・カーン
			イギリス・CR2・7JL・サウス・クロ
			イドン・バラーズ・ウェイ・26

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセタール化したポリビニルアルコールのバリアコーティング材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂溶液を調製するための現場法であって、

(a) 25モル%未満のアセタール化を得るために、エチレン基を有するポリビニルアルコールポリマー (PVOH) とアルコールと C1 ~ C3 のアルデヒドとを含む溶液を提供することと、

(b) 前記樹脂溶液に対して 20重量% ~ 35重量%の固形分含有量を有するように、溶液の液体含有量を調整することと、  
を含む、

前記溶液が、少なくとも4個の炭素を有するアルデヒドを含有せず、

前記アルコールの含有量が、前記溶液の総重量の少なくとも40重量%及び60重量%  
以下になるよう調製され、

分離ステップ、洗浄ステップ及び析出ステップからなる群から選択されるいずれかのステップを含まない、方法。

【請求項 2】

前記ポリビニルアルコールポリマーが、コポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2013年5月21日米国特許仮出願番号第61/825,606号に対する優先権を主張する。すべての出願は、全体及びあらゆる目的のため、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、ラミネート構造内の $O_2$ ガスバリア特性、及び結合強度を保持する、高アルコール耐性変性ポリビニルアセテートに関する。本発明はまた、高アルコール耐性変性ポリビニルアセタールを調製するための現場法に関する。

【背景技術】

【0003】

米国特許第7,674,854号は、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂を製造するためのプロセス、及びエステル化ポリビニルアルコール樹脂を製造するためのプロセスについて記載する。高いアセタール化度を有する樹脂であっても、固体触媒系で製造することができる。この手法により製造されたポリビニルブチラール樹脂は、固体触媒システムであっても、高い確率で実施可能である。

【0004】

米国特許第5,380,597号は、4-ヒドロキシブタナールベースの可塑化ポリビニルアセタール樹脂について記載する。また、該樹脂を含む層構造体は、この樹脂を製造するためのプロセス、及びエステル化によって内相可塑化アセタール樹脂を製造するためのプロセスについて記載する。該樹脂は、変性樹脂の洗浄及び析出によって分離される。

【0005】

米国特許第2011/0049434号は、アセタール化による上記変性PVOH（ポリビニルアルコール）樹脂について記載する。この変性PVOH樹脂組成物は、薄フィルムに形成される場合であっても、ある程度の損傷に耐える十分な可撓性を有するセラミックグリーンシートを提供することができる。PVOHをアセタール化する方法は、該反応混合物を中和、洗浄、及び析出した樹脂が粉末になるように乾燥させる必要がある。

【0006】

米国特許第2009/0093609号は、高弾性率を有するポリビニルアセタール系の樹脂が、アルコール溶媒に対して溶解性に優れ且つ、透明度の高いアルコール溶液が得られることについて記載する。ATRPによって調製されたポリビニルアルコールは、まず、0.1~1.5モル%の1,2-ジオール構造単位が分離及び精製される。この乾燥させたポリマーは、次いで溶解させ且つ、酸に続いてアルデヒドが加えられる。該ポリビニルアセタールは、樹脂を中和及び洗浄することによって分離した。

【0007】

米国特許第2004/0260020号は、優れた可撓性、高い湿度下にある樹脂基板に対する接着性、耐熱性、熱分解特性、湿度靱性、及び低い酸素透湿度を有する変性ポリビニルアセタール樹脂を提供する方法について記載する。該変性ポリビニルアセタール樹脂は、主鎖の構成単位として1~20モル%のエチレン含有量、及び80モル%以上の鹸化度で無作為なエチレンを有する、変性ポリビニルアルコールを使用することによって得られる。変性樹脂は、有機溶剤中で水溶性及び不溶性になるよう、40~80モル%のアセタールの変性が必要である。更に、酸素バリアは、50の温度で6時間且つ、酸素透過真空下の室温で更に6時間コーティング基材を乾燥させた、50 $\mu$ mのコーティング厚を有するPET上で測定された。変性ポリビニルアセタールは、エタノール及びトルエン（1:1）中に溶解させた。該有機溶媒レベルは、本特許に記載されている変性アセタールの使用を制限し、ナノプレートレットの安定した分散を妨げる。アセタール変性ポリビニルアルコール、及びエチレン-コ-ビニルアルコールコポリマーについて報告された酸素透過度は、 $cc \cdot m^2 \cdot day$  (ASTM D3985) になるように変換された場合、酸素透過度係数  $cc \cdot cm / cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$  として表される。しかしながら、コーティングされていない12.5 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム及び10 $cc \cdot m^2 / day$ 未満のバリアコーティング用の任意の適切な用途は、100 $cc \cdot m^2 / day$ の酸素透過度をはるかに超える酸素透過度である。

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、先行技術では、貯蔵安定性が40%以上のアルコール含有量を有する、PVOHベースのバリアコーティングを説明及び示唆することができない。

## 【 0 0 0 9 】

以下で説明する本発明は、水及びアルコールの混合液中における、多様な用途のバリアコーティングを提供してコーティングした場合の変性ポリビニルアセタールの現場溶液を製造する方法に関する。アルコール類などの共溶媒を必要とする様々な用途が増えてきている。多数のコーティング用途は、100m/min超の速度でグラビア印刷及びフレキソ印刷などを実行するために特定のコーティングプロセスを可能にするような、イソプロパノール、エタノール及びn-プロパノールなどの揮発性溶剤に対する利用性を必要とする。一般に、ポリビニルアルコールの水溶液は、必ず次のコーティング用途に先立ってコーティングが乾くように、コーティング用途では低速かつ高い乾燥温度にする必要がある。EVOH-コ-ポリマー類は、ポリビニルアルコールの主鎖にエチレンの存在に起因する、直鎖PVOHポリマー類よりも優れたアルコール耐性を与える。しかしながら、アルコール耐性を向上させながら、コ-ポリマー類のエチレン含有量を増加させる欠点は、ガスバリア性が低下し、高いアルコール溶解作用を有する短期的な安定性が制限されることである。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、アセタール化ポリビニルアルコールポリマーを含むポリビニルアセタール樹脂、少なくとも90%の鹸化度と25モル%のアセタール化度を有する前記樹脂を提供する。

## 【 0 0 1 1 】

本発明は更に、本発明の樹脂を含み且つ、40重量%未満の含水量を有する溶液を提供する。

## 【 0 0 1 2 】

本発明はまた：

(a) 25モル%未満のアセタール化を得るために、エチレン基を有するポリビニルアルコールポリマー(PVOH)とアルコールとC1~C3のアルデヒドとを含む溶液を提供することと、

(b) 約20重量%~約35重量%の固形分含有量を有するように、溶液の液体含有量を調整することと、

を含む、樹脂溶液を調製するための現場法であって、

分離ステップ、洗浄ステップ及び析出ステップからなる群から選択されるいずれのステップを含まない、樹脂溶液を調製するための現場法も提供する。

## 【 0 0 1 3 】

本発明は更に、インク組成物又は本発明のポリビニルアセタール樹脂を含むコーティング組成物を提供する。

## 【 0 0 1 4 】

本発明はまた：

(a) 少なくとも75%の官能性加水分解度(degree of hydrolysis functionality)(-OH)を有するアセタール化PVOH樹脂と；

(b) 40重量%超のアルコールと；

(c) 40重量%未満の水と、

を含む、インク組成物又はコーティング組成物であって、

インク又はコーティングは、10cc/m<sup>2</sup>/day未満の酸素透過度を示す、インク組成物又はコーティング組成物も提供する。

## 【 0 0 1 5 】

本発明はまた、本発明のインク組成物又はコーティング組成物を含む印刷物品も提供す

る。

【 0 0 1 6 】

これら及び他の目的、利点、及び本発明の特徴は、以下でより完全に説明する方法及び配合物の閲覧により当業者には明らかとなるであろう。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 1 7 】

本発明は、ベースポリマーのバリア特性を保持しながら、アルコール耐性を向上させる目的で変性されたポリビニルアセタールを調製するための現場法によるポリビニルアルコール（PVOH）の修飾に関する。高いアルコール耐性は、より少ない量のアルコールを許容する水溶性ポリマーよりも速く乾燥するように、コーティング配合物中でより高い割合のアルコールを使用するために配合することができる。より早い乾燥は、サンバー（Sunbar）（商標）（サンケミカル社（Sun Chemical））などの若干の水／アルコール系バリアシステムでは不可能である、300m/min以上までの速度でのフレキソ印刷又はグラビア印刷プロセスによるインライン印刷及びコーティングを可能にする。

10

【 0 0 1 8 】

本発明は、アセタール化ポリビニルアルコールポリマーを含むポリビニルアセタール樹脂であって、少なくとも90%の鹸化度と25モル%未満のアセタール化度を有する前記樹脂を提供する。好ましくは、樹脂の鹸化度が少なくとも95%、より好ましくは少なくとも98%である。また好ましくは、樹脂のアセタール化度は、15モル%未満、より好ましくは10モル%未満である。前記ポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーであってよい。

20

【 0 0 1 9 】

本発明はまた、インク組成物又は本発明のポリビニルアセタール樹脂を含むコーティング組成物を提供する。一実施形態において、インク組成物又はコーティング組成物はフィラー顔料を含有する。好ましくは、コーティング組成物又はインク組成物の含水量が、50重量%未満及び／又は40重量%以上の低級アルコール、より好ましくは、50重量%以上の低級アルコールを含む。

【 0 0 2 0 】

PvBなどのアルコール可溶性のポリビニルアセタールは数多くあるが、それらは、適切なガスバリア特性を提供しない。本出願にて記載したこの手法は、バリア性能を損なうことなく、アルコール耐性の点からポリビニルアルコールベースの微調整を可能にする。高アルコール耐性変性樹脂は、安定した溶液を提供する。ポリビニルアルコール類のアセタール化は、多様な用途のために有機溶剤に可溶な変性アセタール化樹脂へ水溶性ポリビニルアルコール類を変換するための一般的なプロセスである。しかしながら、バリア用途についてのアセタール化度は、必要なバリア特性及びポリマー内の自由体積の増加をもたらすことができることを提供する必要がある水素結合を阻害できることと同様に重要である。該ポリマー内の水素結合の低減効果は、ガス透過が増加することである。

30

【 0 0 2 1 】

本出願の重要な特徴は、アセタール化ポリビニルアルコール類の範囲で調製するための現場法であって、分離段階なし、洗浄段階なし又は析出段階なしを必要とする。

40

【 0 0 2 2 】

具体的に、本発明は、樹脂溶液を調製するための現場法であって、

（a）25モル%未満のアセタール化を得るために、エチレン基を有するポリビニルアルコールポリマー（PVOH）、好ましくはコポリマー、とアルコールとC1～C3のアルデヒドとを含む溶液を提供することと、

（b）約20重量%～約35重量%の固形分含有量を有するように、溶液の液体含有量を調整することと、

を含み、分離ステップ、洗浄ステップ、及び析出ステップからなる群から選択されるいずれのステップを含まない方法を提供する。

50

## 【 0 0 2 3 】

好ましくは本発明の方法で提供された溶液は、少なくとも4個の炭素を有するアルデヒドを含有しない。また好ましくは、アルコール含有量が、樹脂溶液の総重量の少なくとも40重量%及び60重量%以下になるように調整される。

## 【 0 0 2 4 】

ポリビニルアセタールは、重合及び適用粘度の程度に応じて、3%から16%の固体を有する種々のアルコール類で希釈することができる。アセタール化度は、所望のバリア性を得るために重要であり且つ、このことはまた、バリアコーティングが試験される相対湿度下に依存する。アセタール化度は、ガス透過を増加させることなく、必要な40%超のアルコール耐性を得るために重要である。PVOHは、水溶性ポリマーと考えられる。水溶液に対する約20%～約30%以下のエタノール又はプロパノールの追加は、通常及びより長い低温保存安定性を提供し、コーティング配合物の乾燥速度を上げるのを助ける。PVOH及びEVOH-コ-ポリマー類は、様々な分子量で使用可能である。本出願のその場合変性ポリビニルアルコールは、驚くべきことに、多くの場合低級アルコール類の有意に高いレベルまで、40%を超えて希釈を許容することができる。本性質は、従来品、及びアルコール希釈剤の並外れて高いレベルよりも高いポリマー固形分含有量を有するコーティング材の配合を可能にする。それら両方を組合せた特徴は、酸素バリア及び二酸化炭素バリアなどと同等の望ましい特性を有する高分子量グレードに基づいて、より確立されたPVOH配合物と比較して類似のドライフィルムの重量を適用する場合、より速く乾燥するコーティング材を得た。その結果、従来の印刷プロセスを用いた用途に好適な速乾性、高固形(ガス)バリアコーティング材、好ましくは一般的な印圧フレキソ印刷プロセスは、一度の操作で様々な種類の包装(例えば、食品包装)に好適なガスバリア特性を有する印刷物品を製造するための印刷インクにつながる。

## 【 0 0 2 5 】

低級アルコールは、有機化合物を含有するヒドロキシル基を定義するために本明細書で使用される用語であり、更に具体的には一価アルコール、C1とC4の間、より好ましくはC2とC4の間、及び更により好ましくはC2とC3の間の炭素数を有するただ1つのヒドロキシル基を有している。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の現場調製方法は、高アルコール耐性変性ポリビニルアセタールに対して行われ、これはスケールアップの影響を受けやすい、樹脂の分離、樹脂の洗浄段階又は乾燥段階を必要としない。この方法は、積層構造内にO<sub>2</sub>バリア特性及び結合強度を保持しながら、良好な溶液安定性を有する変性PVOH類を提供する。本出願の更なる態様は、高アルコール耐性樹脂が、バリア特性を更に向上する目的で安定した分散を提供するために、種々のナノプレートレット(充填材、粘土、体質顔料など)とブレンドすることができることである。バリアコーティング材は、様々な方法によって適用することができ、更に重要なことには、ナノプレートレット-分散液を含有又は非含有のフレキソ印刷プロセス又は、グラビア印刷プロセスによるインライン印刷に適用することができ、良好な酸素バリア特性を有する速乾コーティングシステムを提供することである。

## 【 0 0 2 7 】

先行技術に対して本発明の方法の技術的な利点を以下に述べる：

1. 変性樹脂の分離、析出した樹脂の洗浄及び乾燥の必要性を伴う複雑なポリマー合成が不要である。
2. コストと変性樹脂を調製するために要する時間の大幅な削減。
3. スケールアップに応用しやすい。
4. ポリマー由来の特性を保持し且つ、高いアルコール含有量の許容が可能。
5. ポリマー(例えば、ナノプレートレットの存在の有無に関わらずラミネート構造又は酸素バリアにおける結合強度)の特性を改良するための添加剤が不要。
6. 粘度が大幅に増加することがない高固体の実現。
7. 高アルコール含有量における変性溶液の安定。

8. 酸素バリアコーティング材は、フレキソ印刷プロセス及びグラビア印刷プロセスのためのインライン印刷が可能であり、一般に3～4倍の速さで非変性ポリビニルアルコール類を乾燥させる高アルコール耐性変性樹脂の能力に起因する、時間とコストの削減。

9. 欧州のパッケージングモデル(1kgの食品を取囲む600cm<sup>2</sup>の包装)に従って計算された場合、保持した溶媒が、特定移行量制限(SML)を十分に満たしている。特定移行量制限は、食品で許可された物質の最大許容量を定義するためにプラスチック指令に従って、ヨーロッパにおいて使用される値であり、一般に、mg (の物質)/kg (食品)に引用されている。

10. 最小限に留めたアルデヒド(使用されたアルデヒドについての特定移行量制限未滿)。アセトアルデヒドは6mg/kgの特定移行量制限(SML)を有するが、プロパナールは60mg/kgのSMLを有する。印刷物に関する我々の分析は、アルデヒドの保持レベルが非常に小さいことを示し、それは定められたアルデヒド類のSMLsを突破することは不可能である。米国では、アセトアルデヒドは、食品添加物として許可されている。

10

11. 0.6µm未滿のドライフィルム重量で、10cc/m<sup>2</sup>/day未滿の酸素透過度。

#### 【0028】

前述したように、本出願は、ガスバリアコーティング材、特に、二酸化炭素などの酸素及びその他のガスの侵入を遮断するための能力を有し且つ、コート及び種々の材料に対してガスバリア特性を付与するために使用され、特に、酸素への暴露を削減又は制限する必要のある、食品及び医薬品分野用の包装に関する。コーティングは、モノウェブ(monoweb)又は、多層積層構造の一部の形態であることができる。

20

#### 【0029】

本出願の別の態様は、ポリマー溶液中に分散させた充填材又は体質顔料が、更に、酸素と二酸化炭素及び水分などのガス類の通過を妨げるドライフィルムで迷路のような経路を生成するために使用してよい。20と10,000の間のアスペクト比を有する粘土鉱物を使用するのが好ましい。100よりも大きいアスペクト比を有する鉱物類であるのが特に好ましい。適切な材料の例としては、カオリナイト、モンモリロン石、パーミキュライ、アタパルジャイト、イライト、ベントナイト、ハロイサイト、カオリン、雲母、けいそう土及びフラー土、焼成したケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム・マグネシウム、ケイ酸ナトリウム、及びケイ酸マグネシウムが挙げられる。適切な材料の市販品の例は、クロイサイト(Cloussite)Na+(サザンクレイ(Southern Clay)から入手可能)及びベントーンND(Bentone ND)(エレメンティス(Elementis)から入手可能)が挙げられる。そのうち、粘土、特にモンモリロナイト粘土が好ましく、ナノ粒子粘土類が最も好ましい。

30

#### 【0030】

本出願は、世界で製造された合成水溶性樹脂の最大量であるポリビニルアルコール(PVOH)、ポリヒドロキシポリマーの使用に依存する。セルロース系材料に対するPVOHの優れた接着力は、溶媒、油、グリースに強く、接着剤及びコーティング材料として有用である。PVOHの耐化学性及び物理的性質は、繊維集束剤(textile sizing)、接着剤、乳化重合用の保護コロイド、繊維、ポリ(ビニルブチラル)製品、並びに紙用サイジング剤(paper sizing)などの幅広い工業的利用をもたらしてきた。この種のポリマー類の主要な使用及び用途は、ペレット又はPVOH水溶液からの共押出によるいずれかである。酸素及びその他のガスの侵入を低減するPVOHは、食品包装、医薬物品用包装のためのバリア用途に広く利用されている。

40

#### 【0031】

一般に、水とアルコールの共溶媒に基づく先行技術の溶液は、約3～6ヶ月の短期低温の(～1～6)貯蔵安定性を示す。室温又は低温で長期間静置させた場合、それらの溶液の粘度は、時間の経過とともに漸進的に増加する。(流動性は、ゲルになり最終的に消滅)しかしながら、高い加水分解度(95%超)を有する唯一のPVOHは、酸素及び二

50

酸化炭素バリアを提供する。酸素と二酸化炭素のための迷路的な経路を増加させながら、PVOHの主鎖上のヒドロキシル基間の水素結合は自由体積を減少させる。

#### 【0032】

粘度の増加は、したがって、ゲル化のための指標となり得る。粘度の増加は、例えば溶媒及び温度が酢酸ビニルで、最終的に時間をかけて溶液安定性に影響を与える重合をさせられ、多数の要因に依存するようになることが知られている。ゲル化の動的応答は、よりPVOHの結晶性に依存し且つ、モノマー及び1,2-グリコール結合などの不規則構造の存在によって、及び立体規則性効果や分岐効果によって遅らせることができるが、一般に、ガスバリア特性を犠牲にする。PVOH又は構造の規則性の程度に影響を与えるためには、構造又は可撓性、非結晶長距離無秩序内に硬質、結晶性、長距離秩序があり、PVOHのバリア用途の結晶化度のために重要である。

10

#### 【0033】

本発明は、その場で調製されたポリビニルアセタール中のバリア性及びガスバリア用途のためのバリア性能対アルコール耐性対アセタール化度の理解を基準にしている。その結果、樹脂を分離する必要なく、その場で変性ポリビニルアセタールを調製することを可能にする方法である。調製したポリビニルアセタールは、アルコール含有量が40%以上である共溶媒を許容することができる。これにより、より長期間にわたって溶液貯蔵安定性を可能にするが、更に重要なことは、より高い速度で実行する必要がある場合、及び乾燥温度がコーティング/印刷プロセスによって制限される場合、インライン印刷又はコーティング用途に適合することである。本出願の更なる拡張は、全体の40%以上のアルコール含有量を保持しながら、更にコーティングのガスバリア特性を向上させるための充填材の使用を可能にする。

20

#### 【0034】

本発明は、ガスバリア特性が、変性ポリビニルアセタールは、8モル%~20モル%のアセタール変性の好ましい程度、より好ましくは20モル%未満を有する場合に達成され、最も好ましくは15モル%未満であることを示す。本発明のPVOHは、100~2000の重合度を有することが好ましい。変性ポリビニルアセタールは、アルコール含有量は、好ましくは40%以上であり、室温で安定な溶液を提供する共溶媒、通常はアルコールと水の中にその場で溶解する。40%以上の高アルコール含有量を有するPVOHと共重合体は更に、気体の透過に迷路的な経路を与えるために充填材で改善させることができる。先行技術では、貯蔵安定性である40%以上のアルコール含有量を有するPVOHに基づいたバリアコーティングは記載していない。

30

#### 【0035】

本発明及び実施例は、ポリビニルアルコールが、ブルックフィールド(Brookfield)粘度計により測定した際に、20で4%の溶液の粘度が、好ましくは4.5 mPa s未満、より好ましくは3.8 mPa s未満、及び最も好ましくは3.2 mPa s未満であるような粘度を有する場合に、充填材を有する及び有さない良好なガスバリア特性が達成され得ることを示す。好ましい実施形態においては、PVOHは16000 Da未満、より好ましくは12000 Da未満の分子量分布を有し且つ、最も好ましくは7000 Da未満である。PVOHは、アルコール含有量が、好ましくは40%超、より好ましくは50%超であり、室温で安定的な溶液を提供する水及びアルコールの共溶媒に溶解させる。40%以上の高アルコール含有量を有するPVOHは、更にコーティング中のガスのための迷路的な経路を与えるために充填材で改善させることができる。最大4ヶ月以上安定である40%以上のアルコール含有量を有するPVOHに基づいたバリアコーティングの既知の例は存在しない。アセタール化のPVOH溶液の高いアルコール含有量にもかかわらず、コーティングが適用されるときに形成された迷路的な経路を介してバリアの更なる改善を得るために、親水性のナノプレートット粘土充填材を剥離及び安定化することも可能である。

40

#### 【0036】

本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂から作製されたインク又はコーティング材は、

50

非色素性ガスバリアコーティング材として使用されるのが好ましい。しかしながら、着色剤は、インク又はコーティング材の着色に利用できる。適切な着色剤としては、有機又は無機の顔料及び染料類が挙げられるが、これらに限定されない。前記染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、キサンテン染料、アジン染料などこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0037】

ほとんどのインクとコーティング組成物と同様に、添加剤は、様々な特性を高めるために組み込んでよい。かかる添加剤の部分的な一覧としては、接着促進剤、光安定剤類、脱気添加剤、フロー促進剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、レオロジー添加剤、蠟、シリコン類などが挙げられるが限定されない。

10

#### 【0038】

本発明は、その好ましい実施態様を含め、詳細が記載されている。しかしながら本開示を考慮すれば、当業者は、本発明の主旨及び範囲に含まれる本発明に修正及び/又は改良を行うことができることが理解されるであろう。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0039】

以下の実施例は、本発明の特定の態様を説明し且つ、いかなる点においてもその範囲を限定することを意図しておらず、本発明の範囲は、すべての点でそのように解釈されるべきではない。

#### 【0040】

20

##### 試験方法

##### 非揮発性含有量 % ( % N V C )

試験はペトリ皿にコーティング材の約 1 g を計量することを伴い、実際の重量は小数点以下 2 桁を記録している。これを次に、 150 で 30 分間、電氣的に加熱したファンアシストオーブン内に置いた。次いで、試料を室温まで冷却し、再計量した。

#### 【0041】

前記 N V C % は以下の通りに計算された：

$$N V C \% = \text{乾燥コーティングの最終重量} \div \text{液状コーティングの初期重量} \times 100$$

#### 【0042】

##### 貯蔵安定性

30

コーティング溶液の初期粘度は、23 にて ( S e t a ) ザーンカップ # 2 を使用して測定する。100 g のコーティング溶液をガラスジャー内に入れて密閉し、4 に設定した冷蔵庫内に置いた。試料は定期的に ( 毎 4 ~ 5 日 ) を除去し、その粘度を測定した。粘度又は外観及び均質性の変化は、適用粘度として設定された初期測定ザーン # 2 秒で 25 超のグラビア印刷プロセス及び 30 超のフレキソ印刷プロセスの粘度の増加などの否定的な要素と考えられている。良好な貯蔵安定性は目に見える相分離、及び 14 超のホルマジン濁度単位 ( F T U ' s ) の溶液の混濁によっても明らかである。F T U は、ピーク波長 890 nm の I R L E D 光源で放射される水 / 水アルコール系システムの濁度を決定するために、濁度計を用いて測定された。センサーは、試料中に存在する溶解していない粒子による散乱光の量を検出する光の方向に対して 90 ° に位置する。測定値は、0 ~ 1000 の F T U のものをカバーする。我々の測定するための範囲は、すべての比較とメーター A M C O - A E P A - 1 に付属している一次標準に対して F T U の校正 0 ~ 50 で設定した。

40

#### 【0043】

##### 酸素透過度 ( O T R )

ポリエステルフィルムに適用されるコーティング材の酸素透過度 ( O T R ) は、23 且つ、0 / 65 % の相対湿度で M o c c o n O x t r a n 2 / 2 1 ガス透湿度試験機にて測定した。この条件は、乾燥食品の包装のための通常の試験プロトコルを表す。式中、透過ガス ( O <sub>2</sub> ) は、65 % R H ( 23 ) 及びキャリアガス ( 100 % N <sub>2</sub> ) は、0 % R H ( 23 ) に調節された。

50



## 【0044】

使用した基板を新たに、マイラー（Mylar）800又はメリネックスS（Melinex S）（旧デュポン社）12ミクロンのコロナ放電で処理した。コーティング材は、No. 0K - Bar（旧RKプリント（RK Print）；フィルム厚が約4ミクロンウェットで送達）及び温風（ヘアードライヤーで乾燥させた研究室用プリント）で乾燥させた。

## 【0045】

## 乾燥速度（実験室試験）

コーティング溶液は、新たにコロナ処理された12マイクロメートルのメリネックスS（Melinex S）基板に対し、No. 0K bar（RK プリントコートUK社（RK Print Coat UK Ltd）製）を用いて塗布した。No. 0K barは、1ウェットフィルム重量平方メートル当たり約4グラムのコーティングを塗布するために使用された。コーティングフィルムを伸ばした直後に、ストップウォッチを開始し且つ、コーティングの表面を、コーティングの乾燥を感じるまで、および指先にウェットコーティングが移らなくなるか、明らかな粘着性がなくなるまで、接触によって5秒間隔で検査し、そして、この状態に達するのに要した時間を記録した。

## 【0046】

## 乾燥速度（プレス試験）

コーティングの例は、ウィンドミラー社（Windmoller & Holtscher）（6色共通の印圧）ソロフレックス（Soloflex）フレキシ印刷機で評価した。評価対象のコーティングは、印刷ユニット領域と最後の印刷ユニットNo. 6における典型的な比較包装インクにポンプで汲み上げた。プレスの乾燥用空気温度は、60 に設定し且つ、新たにコロナ処理されたメリネックスS（Melinex S）を供給リールから送出しリールへ供給した。プレスの速度は、かかるポイントまで徐々に加速していき、ユニットNo. 6の包装インクは、ユニットNo. 1から塗布されるコーティングに対して、もはや満足に移ることはない。この時点で試験を停止し、転写不良が生じた直前に到達した速度を記録した。プレス機が問題なく最高速度に達したとき、ユニットNo. 6の包装インクを取り出し、ユニットNo. 5内に置き且つ、適切に送達しなかった速度に到達するまでこの試験を続けた。より速い速度（m/minで測定）及びより低速の印刷ユニット数は、より速い乾燥例を示している。

## 【0047】

## ラミネーション結合強度

積層体は、ポリエステルフィルムの処理面にコーティングを塗布することにより調製し、その後、30  $\mu$ mゲージポリ（エチレン）の処理面にラミネート加工して、接着剤を乾燥させたコーティングの上に塗布した。使用された接着剤は、ヘンケル（Henkel）ラベル用、ライフォール（LIOFOL）UR39662とUR6055によって、2つの部分に適用された。それらは、64.03部のエチルアセテートで希釈された33.3部のUR39662と2.67部のUR6055の重量比で適用直前に混合され、最終乾燥フィルムの重量が4.32 g/s mを達成するように、製造業者の手順書に従って適用した。ラミネートはその後、イソシアネート系接着剤の完全な硬化を確実にするために、25 で14日間保存した。結合強度は、‘T’ピール剥離条件下で30 mm/minのクロスヘッド速度を使用してJJロイド（JJ Lloyd）LRX表面張力計で測定した。ラミネート試料は、幅15 mmであり、15 mm当たりのグラム抵抗力の結果を示した。

## 【0048】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0049】

以下の実施例1～10からの樹脂#1～10は、改善された性質を有するバリアコーティング材を提供するために、バリアコーティング材として使用されるか、または更に修飾

10

20

30

40

50

(例えば、充填材で)することができる。

【0050】

実施例1 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#1のその場での調製

反応槽に脱イオン水の62.39部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたモヴィオール(Mowiol)2-97、14.40部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.2部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽を90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の0.92部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.2部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器を、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、99.5%の収率を示し、15.29%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、97%超の鹸化度を有する57部のエタノール、29.5部の脱イオン水及び13.5部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

10

【0051】

実施例2 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#2のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.32部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたモヴィオール(Mowiol)2-97、14.38部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.17部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の1.04部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.2部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器を、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、99.8%の収率を示し、15.38%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、97%超以上の鹸化度を有する57.8部のエタノール、28.9部の脱イオン水及び13.3部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

20

30

【0052】

実施例3 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#3のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.26部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたモヴィオール(Mowiol)2-97、14.37部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.15部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.19部中の1.15部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.19部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器を、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、98.2%の収率を示し、15.18%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって真空下で還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、97%超の鹸化度を有する57部のエタノール、29.5部の脱イオン水及び13.5部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

40

【0053】

50

**実施例 4 - 変性ポリビニルアルコール樹脂 # 4 のその場調製**

反応槽に脱イオン水の 61.9 部を添加し、続いて反応槽を 60 まで加熱した。クラレ (Kuraray) より供給されたモヴィオール (Mowiol) 2-97、14.28 部を、10~15 分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.04 部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は 90 まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を 40 に冷却した。一旦 40 で、塩酸の 0.68 部をゆっくりと添加した。pH ~ 1 - 2 を測定し、次いでイソプロピルアルコールの 1.19 部中の 1.72 部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を 40 で 4 時間混合し、1.19 部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器を、更に、1.5 時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、98% の収率を示し、15.63% の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で 30~32% の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、97% 超以上の鹸化度を有する 60 部のエタノール、26 部の脱イオン水及び 14 部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

10

**【 0 0 5 4 】****実施例 5 - 変性ポリビニルアルコール樹脂 # 5 のその場調製**

反応槽に脱イオン水の 63.16 部を添加し、続いて反応槽を 60 まで加熱した。クラレ (Kuraray) より供給されたポバール (Poval) 102、14.58 部を、10~15 分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.44 部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は 90 まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を 40 に冷却した。一旦 40 で、塩酸の 0.81 部をゆっくりと添加した。pH ~ 1 - 2 を測定し、次いで 0.71 部のプロパノールを反応器に添加した。反応器の内容物を 40 で 4 時間混合し、1.3 部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5 時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、98.8% の収率を示し、15.1% の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で 30~32% の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98% 超の鹸化度を有する 53 部のエタノール、34.2 部の脱イオン水及び 12.8 部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

20

30

**【 0 0 5 5 】****実施例 6 - 変性ポリビニルアルコール樹脂 # 6 のその場調製**

反応槽に脱イオン水の 62.96 部を添加し、続いて反応槽を 60 まで加熱した。クラレ (Kuraray) より供給されたポバール (Poval) 102、14.53 部を、10~15 分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.37 部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は 90 まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を 40 に冷却した。一旦 40 で、塩酸の 0.81 部をゆっくりと添加した。pH ~ 1 - 2 を測定し、次いで 1.03 部のプロパノールを反応器に添加した。反応器の内容物を 40 で 4 時間混合し、1.3 部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5 時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、99% の収率を示し、15.4% の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で 30~32% の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98% 超の鹸化度を有する 53 部のエタノール、33.5 部の脱イオン水及び 13.5 部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

40

**【 0 0 5 6 】****実施例 7 - 変性ポリビニルアルコール樹脂 # 7 のその場調製**

反応槽に脱イオン水の 62.73 部を添加し、続いて反応槽を 60 まで加熱した。クラレ (Kuraray) より供給されたポバール (Poval) 102、14.48 部を、10~15 分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.3 部のイソプロピルアル

50

コールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.8部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いで1.4部のプロパノールを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.29部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、99.1%の収率を示し、15.73%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する53部のエタノール、33.7部の脱イオン水及び13.3部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

10

## 【0057】

## 実施例8 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#8のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.5部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたポバール(Poval)102の14.42部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.23部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。

pH~1-2を測定し、次いで1.06部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、2.1部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、98.2%の収率を示し、15.2%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する55部のエタノール、31.77部の脱イオン水及び13.23部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

20

## 【0058】

## 実施例9 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#9のその場調製

反応槽に脱イオン水の61.94部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。デュポン(DuPont)より供給されたエルバノール(Elvanol)70-03の14.33部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.11部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の1.03部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.7部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、99%の収率を示し、15.21%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する57部のエタノール、30.5部の脱イオン水及び12.5部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

30

40

## 【0059】

## 実施例10 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#10のその場調製

反応槽に脱イオン水の61.47部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。デュポン(DuPont)より供給されたエルバノール(Elvanol)70-03の14.24部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.68部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の1.7

50

1部のアセトアルデヒドを反応器に添加した。反応器の内容物を40で4時間混合し、1.7部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、97%の収率を示し、15.47%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する57部のエタノール、30.5部の脱イオン水及び12.5部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

#### 【0060】

##### 実施例11 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#11のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.63部を添加し、続いて反応槽を60まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたエクセパール(Exceval)AQ4104の14.45部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.3部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40に冷却した。一旦40で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.21部中の0.51部のプロパナールを反応器に添加した。反応器の内容物を40で4時間混合し、1.21部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、97.8%の収率を示し、14.65%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~32%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する50部のエタノール、38.35部の脱イオン水及び11.65部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

#### 【0061】

##### 実施例12 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#12のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.57部を添加し、続いて反応槽を60まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたエクセパール(Exceval)AQ4104の14.44部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.24部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40に冷却した。一旦40で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の0.66部のプロパナールを反応器に添加した。反応器の内容物を40で4時間混合し、1.2部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、96.7%の収率を示し、14.6%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~33%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する56部のエタノール、32.51部の脱イオン水及び11.49部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

#### 【0062】

##### 実施例13 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#13のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.5部を添加し、続いて反応槽を60まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたエクセパール(Exceval)AQ4104の14.42部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.22部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40に冷却した。一旦40で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の0.77部のプロパナールを反応器に添加した。反応器の内容物を40で4時間混合し、1.2部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。

該固体はこの段階で測定され、97.7%の収率を示し、14.8%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~33%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する56.7部のエタノール、31.7部の脱イオン水及び11.6部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

#### 【0063】

##### 実施例14 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#14のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.34部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたエクセバール(Exceval)AQ4104の14.38部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.17部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.2部中の1.02部のプロパノールを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.2部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、99%の収率を示し、15.3%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~33%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する50.1部のエタノール、38.46部の脱イオン水及び11.44部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

#### 【0064】

##### 実施例15 - 変性ポリビニルアルコール樹脂#15のその場調製

反応槽に脱イオン水の62.18部を添加し、続いて反応槽を60℃まで加熱した。クラレ(Kuraray)より供給されたエクセバール(Exceval)AQ4104の14.35部を、10~15分かけて添加した。一旦添加が完了したら、19.13部のイソプロピルアルコールを添加した。反応槽は90℃まで加熱し、ポリビニルアルコールを溶解した。次いで、反応器を40℃に冷却した。一旦40℃で、塩酸の0.69部をゆっくりと添加した。pH~1-2を測定し、次いでイソプロピルアルコールの1.19部中の1.27部のプロパノールを反応器に添加した。反応器の内容物を40℃で4時間混合し、1.19部の水性アンモニアで反応を中和した。反応器は、更に、1.5時間攪拌した。該固体はこの段階で測定され、98.3%の収率を示し、15.4%の固形分が生成された。反応器の内容物は、次いで、反応器からイソプロパノール、水、アンモニア、及びあらゆる残余アセトアルデヒドなどの揮発性物質をバッチ式で30~33%の固体になるまで除去することによって還元された。これにエタノールを添加し、最終組成物が、98%超の鹸化度を有する59.1部のエタノール、29.22部の脱イオン水及び11.68部の変性ポリビニルアセタールになるまで適宜調製した。

#### 試験結果

#### 【0065】

##### 試験結果

実施例1~15は、12μmのPETに、4gsmウェットのNo.0KBar(RKプリントコートUK社(RK Print Coat UK Ltd)から入手可能)を適用し、標準的なヘアードライヤーによって4~6秒間かけて乾燥させた。10ccm<sup>2</sup>/day未満の酸素透過度(OTR)が好ましいが、より好ましくは、5ccm<sup>2</sup>/day未満の酸素透過度；更により好ましいのは、3.5ccm<sup>2</sup>/day未満の酸素透過度；最も好ましいのは2.6ccm<sup>2</sup>/day未満の酸素透過度である。表1は、本出願の樹脂に基づくコーティング材が、許容できるOTRを有していることを示す。

#### 【0066】

【表 1】

表 1 - 樹脂 # 1 ~ 15 含有するコーティング材の酸素透過度 (OTR)

実施例	ドライフィルム wt (μm)	酸素透過度 (cc m <sup>2</sup> /day RH 65/0%, 23°C)
1	0.54	1.95
2	0.54	1.98
3	0.532	3.1
4	0.56	6
5	0.512	2.2
6	0.54	2.5
7	0.532	4
8	0.53	1.9
9	0.5	1.3
10	0.5	8
11	0.47	1.73
12	0.46	2.09
13	0.464	2.1
14	0.458	3.4
15	0.467	6.7

10

20

## 【0067】

実施例 16 ~ 20 - 樹脂 # 1、7、8、9 及び相対的なサンバー樹脂 (Sun Bar Resin) を有するコーティング材 # 1 ~ 5 の調製及び試験

樹脂 # 1、7、8 及び 9 からの実施例 1、7、8 及び 9 の溶液は、剥離ペントナイト粘土の添加によって更に修飾された。粘土は、クロイサイト (Cloisite) Na+ として、サザンクレイ社 (Southern Clays Inc) によって供給された。コーティング材 # 1 ~ 5 の配合物は、各々、比較実施例 20 と実施例 16、17、18 及び 19 として以下に記載する。いずれの場合にも、溶液又は粘土分散液の不安定性を生じないように、アルコールの適正量が存在するよう注意した。粘土複合材料配合物は、ウィンドミラー社 (Windmoeller and Holtscher) の一般的なフレキソ印刷機である 6 色ソロフレックス (Soloflex) で比較実施例 20 の未改質溶液と一緒に比較された。比較例 20 は、98% 超の鹸化度を有する商業的に入手可能な Sun Bar (サンケミカル社 (Sun Chemical)) のゲン 1.0 (Gen 1.0) (A と B を混ぜ合わせた部) を表す。

30

## 【0068】

コーティング材は、新たにコロナ処理され 50 で乾燥したマイラー 800 PET に対して 2.5 ~ 3 gsm ウェットで適用された。

## 【0069】

## 【表 2】

表 2－添加した充填材及びOTRを有するコーティング材 # 1～5 組成物

コーティング材#	1	2	3	4	5 (比較用)
変性 PvOH	(Ex. 1) 6.75	(Ex. 7) 6.62	(Ex. 8) 6.75	(Ex. 9) 6.25	
商業用 PvOH					4
エタノール	52.5	52.5	52.5	52.5	
N-プロパノール					10
イソプロパノール					15
DI H2O	38.75	38.88	38.75	39.25	69.5
クロイサイト Na +	2	2	2	2	1.5
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
非揮発物	8.75	8.62	8.75	8.25	5.5
ドライフィルム wt (μm)	0.35	0.34	0.35	0.33	0.22
OTR (cc m2/day 65/0% RH)	1.4	0.84	1.5	0.9	1.6

10

## 【0070】

表 2 は、充填材の添加（この場合には剥離ベントナイトクレイ）で更に、OTR が向上  
することを示す。

20

## 【0071】

## 【表 3】

表 3－樹脂 # 1 及びコーティング材 # 1 6 及び 2 0 の乾燥速度

実施例	乾燥速度 m/min 限界 <sup>1</sup>	乾燥速度 m/min と NC 包装インク <sup>2</sup>	粘度 20℃ ザーン 2 秒
コーティング材 # 5 (比較物)	130	35	21
樹脂 # 1	160	100	27
コーティング材 # 1	160	100	31

30

<sup>1</sup> 本出願の「試験方法」のセクションで概説したように、表 3 の乾燥速度の結果は、1  
60 m/min の最高速度を持つウィンドミラー社 (Windmoller & Hol s c h e r ) ( 6 色 共 通 の 印 圧 ) ソロフレックス (S o l o f l e x ) フレキシ印刷機での印  
刷試験から得られた。したがって、樹脂 # 1 及びコーティング材 # 1 は、最大使用可能な  
プレス速度で乾燥し且つ、そのようなプレスが可能である場合、それらはより速い速度で  
乾燥できると推測される。最大プレス速度で乾燥させた比較樹脂 # 5 は 130 m/min  
であり、インベンティブ樹脂 (I n v e n t i v e R e s i n ) # 1 及びコーティング  
材 # 1 試料は、比較コーティング材 # 5 よりもより速く乾燥することを示す。

40

<sup>2</sup> この列は、更に、フレキシマックス (F l e x o M a x ) (サンケミカル社 (S u n  
C h e m i c a l ) より商業的に入手可能なニトロセルローズ包装用インク) はインク  
/コーティング例の上面に印刷された印刷試験を表す。この試験では、樹脂 # 1 及びコー  
ティング材 # 1 は、比較コーティング材 # 5 よりもほぼ 3 倍速く乾燥した。

## 【0072】

乾燥速度と印刷 NC インク上でインライン印刷コーティング材の乾燥速度の比較を表 3  
に示す。

## 【0073】

上述された印刷試験は、160 m/min の最大速度をもつウィンドミラー社 (W i n

50



dmoeller and Holscher) のソロフレックス (Soloflex) フレキシ印刷機で実施されたが、本発明のインク類とコーティング類は、より優れた / より速い乾燥機能を備えたより速い印刷機 (高い加熱 / 乾燥機能を備えた C1 フレキシ印刷機の例は、チェルッティ (Cerutti) によって製造された、フレキシテクニカ N8 G (Flexotechnica N8 G) (8 色 C I (硬化型インク)) がその 1 つではないかと思われる)。したがって、本発明のインクは、実質上あらゆる印刷機のより速い速度 (その多くは、300 m/min、400 m/min 及び場合によってはそれ以上) か、それに近い速度で良好に機能し、適切に乾燥することが想定できる。

#### 【0074】

この結果は、高いアルコール含量をもつ変性 PVOH を有するコーティング材がインラインで印刷される場合、比較コーティング材 #5 と同じほぼ 3 倍の速さで乾燥することを示している。

#### 【0075】

樹脂 #1 とコーティング材 #1 の印刷した試料は、試料中の保持溶媒を決定するために、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー分析により分析した。得られた結果は、印刷の mgm<sup>-2</sup> に示され、最大予想アセトアルデヒドレベルは、40 及び 100 の保温温度両方ですべての印刷について 1 ppm 未満 (EU フードモデル) の結果になるように移行できる。この 6 ppm を大きく下回る特定移行量制限は、委員会指令 (EU) 第 10 / 2011 の一覧表に記載されている。

#### 【0076】

#### 【表 4】

表 4 - 樹脂 #1 及びコーティング材 #1 中の残余溶媒

溶媒	樹脂 #1	コーティング材 #1
アセトアルデヒド	0.09	0.03
エチルアセテート	0.01	0.01
イソプロピルアセテート	0.00	0.00
メチルエチルケトン	0.00	0.00
エタノール	1.84	1.64
n-プロピルアセテート	0.10	0.05
n-プロパノール	0.00	0.00
エトキシプロパノール	0.00	0.00
合計溶媒	2.04	1.73

#### 【0077】

アセタール変性ポリビニルアルコール樹脂 #1 及びコーティング材 #1 並びに比較コーティング材 #5 のラミネーション結合強度。表 5 は、樹脂 #1 及びコーティング材 #1 が許容可能なラミネーション結合強度性能であることを示す。コーティング材 #1 については、このフィルム破壊によって、ピーク負荷を得ることが防止され、したがって結合強度は、上述の図よりも高いことが見込まれる。典型的な包装用途については、1 超の結合強度が好ましく、2 超の結合強度がより好ましく、2.5 超の結合強度が最も好ましい。概して、より高いラミネーション結合強度が好ましい。

#### 【0078】

## 【表 5】

表 5－樹脂 # 1 及びコーティング材 # 1 並びに比較コーティング材 # 5 のラミネーション結合強度

試料	結合強度 (接着剤 L i o f o l)
比較用コーティング材 # 5	2 . 8 0 N F T (フィルム引裂き)
樹脂 # 1	4 . 4 8 N F T (フィルム引裂き)
コーティング材 # 1	2 . 4 8 N F D (フィルム破壊)

## 【 0 0 7 9 】

10

本明細書に引用される全ての参考文献は、あらゆる目的のためにその全体が参照として本明細書に組み込まれる。

## 【 0 0 8 0 】

本発明は、その特定の実施形態を参照して説明したが、それは様々な変更を行うことができ、等価物が本発明の真の主旨及び範囲から逸脱することなく置換されていてもよいことは、当業者によって理解されるべきである。加えて、多くの改良が本発明の目的、主旨及び範囲に、特定の状況、材料、組成物、プロセス、プロセス段階又は工程に適応するようにできる。すべてのそのような改良は、本発明の範囲内であることを意図するものである。

---

フロントページの続き

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開昭58-074740(JP,A)  
特開平11-116619(JP,A)  
特開昭53-065386(JP,A)  
特開昭56-022310(JP,A)  
特開2006-104309(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F

C09D