

(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2005-281409

(P2005-281409A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 83/04

C08K 5/00

F I

C08L 83/04

C08K 5/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-95097 (P2004-95097)</p> <p>(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004. 3. 29)</p>	<p>(71) 出願人 000221111 ジーイー東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号</p> <p>(74) 代理人 100087642 弁理士 古谷 聡</p> <p>(74) 代理人 100076680 弁理士 溝部 孝彦</p> <p>(74) 代理人 100091845 弁理士 持田 信二</p> <p>(74) 代理人 100098408 弁理士 義経 和昌</p> <p>(72) 発明者 下津 弘義 東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー東芝シリコーン株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 4J002 CH022 CP031 DE029 EC048 EF047 EH127 FD187 FD312 FD316</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 シリコーン離型剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 防腐剤としてパラベンやソルビン酸を配合したシリコーンエマルジョン離型剤に特有の問題である、フィルムの曇り、白濁等による外観低下を防止、低減し得るシリコーンエマルジョン離型剤を提供する。

【解決手段】

(A) 25 における粘度が10~1,000,000cSt であるポリジオルガノシロキサン ; 1 ~ 60重量%

(B) 界面活性剤 ; 0.1~30重量%

(C) パラベン及び/又はソルビン酸 ; 0.01~3重量%

(D) プロピレングリコール ; 0.1~20重量%

(E) 水 ; 残部

からなるシリコーン離型剤組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 25 における粘度が10~1,000,000cSt であるポリジオルガノシロキサン； 1~60重量%

(B) 界面活性剤； 0.1~30重量%

(C) パラベン及び/又はソルビン酸； 0.01~3重量%

(D) プロピレングリコール； 0.1~20重量%

(E) 水；残部

からなるシリコーン離型剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、合成樹脂フィルムないしシート（以下、フィルム等と言う）の離型剤として有用な水性のシリコーンエマルジョン組成物に関するものであり、特に食料包装材用フィルム等に好適なシリコーン離型剤組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

熱可塑性樹脂フィルム等の大部分は成形性、耐水性が優れているので、各種食料品等の包装材として広く使用されている。樹脂フィルム等はその製造工程においてロール状に巻き、食料品の包装材として使用する場合にはロール状に巻かれたフィルム等を巻きもどしながらカップ又は袋状に成形される。しかし、離型剤を使用しない場合、樹脂フィルム等の表面同士が付着し、巻きもどしが円滑にできず、剥がす際にフィルム等が変形したり破れたりするトラブルがあった。また、容器の型成形時には、型への接着の問題、取り出し性の低下等の問題が発生し、更に多数枚積重ねた打ち抜き成形の際には、製品間が接着する等の問題があった。

20

## 【0003】

これらの問題を解決する手段として、シリコーン離型剤の塗布、特に作業性、安全性の面からシリコーンエマルジョンが多用されている（例えば、特許文献1）。

## 【0004】

このようなシリコーンエマルジョンは、離型剤としては大変有用であるが、水を分散媒としているため、腐敗や菌が発生しやすいという問題がある。この問題を解決するために、各種防腐剤、殺菌剤、防菌剤の添加が行われており、食品容器用離型剤の場合には、人体への安全性から、パラベンやソルビン酸が多用されている。

30

## 【0005】

しかし、パラベン、ソルビン酸は固形物であり、シリコーンや乳化剤に対し不溶である。そのため、これら防腐剤成分を配合したシリコーンエマルジョン離型剤を塗布した場合、フィルム表面で防腐剤成分が凝集析出し、フィルムに曇り、白濁、場合によりザラツキを発生させ、外観を著しく低下されるという問題があった。

【特許文献1】特開平8-188744号公報

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、防腐剤としてパラベンやソルビン酸を配合したシリコーンエマルジョン離型剤に特有の問題である、フィルムの曇り、白濁等による外観低下を防止、低減し得るシリコーンエマルジョン離型剤の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、シリコーンエマルジョン中にパラベン、ソルビン酸と共に特定量のプロピレングリコールを存在させることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

50

## 【0008】

即ち、本発明は、

(A) 25 における粘度が10~1,000,000cSt であるポリジオルガノシロキサン；1~60重量%

(B) 界面活性剤；0.1~30重量%

(C) パラベン及びノ又はソルビン酸；0.01~3重量%

(D) プロピレングリコール；0.1~20重量%

(E) 水；残部

からなるシリコーン離型剤組成物である。

## 【発明の効果】

10

## 【0009】

本発明のシリコーン離型剤組成物は、合成樹脂フィルム等の表面の透明性を損なうおそれがないので、食品包装容器シート等、外観が重視されるものへの使用に最適である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる(A)成分のポリジオルガノシロキサンは、両末端がメチル基あるいは水酸基で閉塞されたものである。

## 【0011】

ポリジオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合した有機基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基；ビニル基、プロペニル基のようなアルケニル基；フェニル基のようなアリール基；フェネチル基のようなアラルキル基；およびこれらの炭化水素基の水素原子の一部がハロゲン原子、ニトリル基などで置換されたものが例示されるが、合成のしやすさから、メチル基が好ましい。

20

## 【0012】

ポリジオルガノシロキサンの粘度は、25 において10~1,000,000cSt であり、好ましくは100~500,000cStである。10cSt 未満では離型効果が乏しく脆くなり、また1,000,000cSt を超えると安定したエマルジョン組成物を得ることが困難である。

## 【0013】

使用するポリシロキサンは、25 における粘度が上記範囲内であればよくその1種を単独で用いても2種以上混合して用いても良い。さらにこのポリシロキサンは、直鎖状のポリシロキサンであることが好ましいが、部分的に分岐や網構造があっても差し支えない。

30

## 【0014】

この(A)成分のオルガノポリシロキサンの配合量は1~60重量%とされるが、これは1重量%より少ないと合成樹脂フィルム等に塗布した場合十分な離型性を付与することができないし、60重量%より多いとエマルジョン組成物の粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難になる上、合成樹脂フィルム等に塗布した場合ベタツキがでるなどの欠点があるためである。好ましくは2~40重量%の範囲とするのがよい。

## 【0015】

本発明で用いられる(B)成分は、(A)成分を含む安定な乳化物の構成材料である。界面活性剤としては特に制限はないが、(A)成分を含む乳化物を形成するのに適するものであればよく各種のアニオン、カチオン、非イオン性界面活性剤が使用できる。

40

## 【0016】

乳化重合製造では、ドデシルベンゼンスルホン酸や硫酸を重合触媒として用いる場合、各種アニオン界面活性剤が用いられ、さらにエマルジョンの安定性を高める為各種アニオン系界面活性剤やノニオン系の界面活性剤を組み合わせることが一般的である。KOHなどのアルカリ重合においては、セチルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤を組み合わせることが一般的である。

## 【0017】

また、機械乳化においてはポリオキシエチレンアルキルエーテルに代表されるようなノニオン系界面活性剤が用いられ、さらにエマルジョンの安定性を高めるためノニオン系と

50

アニオン系の乳化剤の組み合わせが一般的である。

【0018】

(B)成分の配合量は、0.1~30重量%の範囲とされるが、これは0.1重量%より少ないと乳化物の形成が困難であり、また30重量%より多いとエマルジョンの粘度が高くなり過ぎるため取り扱いが困難になる上に、合成樹脂フィルム等に塗布した場合の離型性が低下するためである。好ましくは1~10重量%の範囲である。

【0019】

本発明で用いられる(C)成分は、パラベン及びノ又はソルビン酸である。パラベンとは、パラオキシ安息香酸エステルの総称であり、例えばパラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル等が例示される。(C)成分の配合量は、0.01~3重量%である。0.01重量%未満では腐敗防止効果がなく、3重量%を超えると皮膚の白濁、ザラツキが顕著になる。

10

【0020】

本発明で用いられる(D)成分は、プロピレングリコールであり、(B)成分の凝集析出による曇り、白濁を防止する成分である。

【0021】

プロピレングリコールは、パラベンやソルビン酸の溶剤として知られているが、その溶液は薄膜塗布するとプロピレングリコールが蒸発しパラベン等の固形物が析出して白濁し、またプロピレングリコールの溶解度以上のパラベン等を配合した場合、析出する固形物に起因して白濁する。これに対し、シリコーンエマルジョン中にパラベン、ソルビン酸とプロピレングリコールとを共存させると上記問題は生じず、離型剤として使用した場合にも析出によるフィルム等の表面の曇り、白濁を生じさせない。また、プロピレングリコール以外の多価アルコール類も同様な効果を持つものとして期待できるが、パラベンやソルビンを防腐剤として用いる目的、即ち、人体に対し安全性である必要がある。エチレングリコール類は安全性面でパラベンやソルビン酸を用いる目的に反する。また、安全性の高い多価アルコールとしてのグリセリンでは白濁防止効果が得られず、安全性と白濁防止効果を兼ね備える添加剤としてプロピレングリコール最適である。

20

【0022】

(D)成分の配合量は、0.1~20重量%である。0.1重量%未満では曇り、白濁の防止効果がなく、20重量%を超えると離型性を損なうためである。

30

【0023】

本発明のシリコーンエマルジョン組成物は、公知の手法により機械乳化あるいは乳化重合により製造できる。この場合、(C)、(D)成分は、(A)、(B)、(E)成分を混合してエマルジョンを製造する際に同時に添加しても良いし、(A)、(B)、(E)成分のエマルジョンを製造後に添加してもよい。

【0024】

また本発明を逸脱しない範囲で防曇剤、帯電防止剤などの各種添加剤を配合することができる。

【実施例】

【0025】

40

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

(乳化重合エマルジョンの製造)

ソルビン酸3g、水400g、ドデシルベンゼンスルホン酸10g、50%ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩水溶液20gを加え、加熱攪拌し溶液を均一化したのち、オクタメチルシクロトトラシロキサラン300g、ヘキサメチルジシロキサラン0.9gを混合し30℃に冷却した後、高圧ホモジナイザーで500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2回処理した後70℃で5時間、さらに20℃で10時間攪拌した。次いで10%の炭酸ナトリウム水溶液46gを加えてpHを7に調整した後、プロピレングリコール50g、50%ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩水溶液60g、水113gを加え攪拌し、乳白色のエマルジョン組成物を得た。この乳化物400gにIPA600gを添加しオイルを

50

抽出し、水洗乾燥後その粘度を測定すると1100cStであった。

【0026】

次いで、以下の方法により評価した。

(シートの透明性)

エマルジョン組成物をガラス製シャーレにとり、風乾により水分を飛ばした。風乾残分をよくかき混ぜた後、これをYBA型ペーカアプリーターにてOPSシートに25 $\mu$ mの厚さで塗布し、濁度計にてヘイズ値を測定した。結果を表1に示す。

実施例2

パラオキシ安息香酸メチル1.0gとパラオキシ安息香酸プロピル2.0g、水400g、ドデシルベンゼンスルホン酸10g、50%ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩水溶液20gを加え、加熱攪拌し溶液を均一化したのち、オクタメチルシクロテトラシロキサン300g、ヘキサメチルジシロキサン0.9gを混合し30に冷却した後、高圧ホモジナイザーで500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2回処理した後、70で5時間、さらに20で10時間攪拌した。次いで10%の炭酸ナトリウム水溶液46gを加えてpHを7に調整した後、プロピレングリコール50g、50%ポリオキシエチレンラウリルエーテル水溶液60g、水113gを加え攪拌し、乳白色のエマルジョン組成物を得た。この乳化物400gにIPA600gを添加しオイルを抽出し、水洗乾燥後その粘度を測定すると9700cStであった。

10

【0027】

得られたエマルジョン組成物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

実施例3

20

(機械乳化エマルジョンの製造)

ソルビン酸3.0g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル50g、水150gを添加し、70で30分混合した後、200cStのジメチルシリコンオイル300gを加え混合した。次いで60に溶液を調整し、コロイドミル処理をしたのち、水467g、プロピレングリコール30gを添加攪拌し、乳白色のエマルジョン組成物を得た。

【0028】

得られたエマルジョン組成物を実施例1と同様に評価し、その結果を表1に示す。

実施例4

ソルビン酸の代わりにパラオキシ安息香酸プロピルを用いた以外は実施例3と同様にエマルジョンを製造し評価した結果を表1に示す。

30

比較例1~4

実施例1~4のエマルジョン組成物のプロピレングリコールを水に置き換えた以外は同様にエマルジョンを製造し、評価した。その結果を表1に示す。

比較例5

実施例1のエマルジョン組成物のプロピレングリコールをグリセリンに置き換えた以外は同様にエマルジョンを製造し、評価した。その結果を表1に示す。

【0029】

【表 1】

	実施例1 乳化重合	実施例2 乳化重合	実施例3 機械乳化	実施例4 機械乳化	比較例1 乳化重合	比較例2 乳化重合	比較例3 機械乳化	比較例4 機械乳化	比較例5 乳化重合
エマルジョン製法									
(A) 1000cSt DMF	300	300			300	300			300
(A) 200cSt DMF			300	300			300	300	
(B) DDBSA-Na塩	52	22			52	22			52
(B) POEラウリルエーテル		30	50	50		30	50	50	
(C) ソルビン酸	3		3		3		3		3
(C) パラオキシ安息香酸メチル		1				1			
(C) パラオキシ安息香酸プロピル		2				2		3	
(D) プロピレングリコール	50	50	30	30					
グリセリン									50
(E) 水	595	595	617	617	645	645	647	647	595
濁度ヘイズ値	25	22	28	24	78	73	81	75	68