

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578863号
(P4578863)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

| | | | |
|--------------------|------------------|-------------|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| CO8G 65/332 | (2006.01) | CO8G 65/332 | |
| D21H 19/24 | (2006.01) | D21H 19/24 | Z |
| D21H 21/16 | (2006.01) | D21H 21/16 | |

請求項の数 10 (全 15 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-164584 (P2004-164584) | (73) 特許権者 | 503023047 |
| (22) 出願日 | 平成16年6月2日(2004.6.2) | | ソルヴェイ ソレクシス エス.ピー.エー. |
| (65) 公開番号 | 特開2004-359955 (P2004-359955A) | | Solvay Solexis S.p.A. |
| (43) 公開日 | 平成16年12月24日(2004.12.24) | | イタリア、ミラノ、ヴィア トゥラティ |
| 審査請求日 | 平成19年3月29日(2007.3.29) | | 12 |
| (31) 優先権主張番号 | MI2003A001104 | | Via Turati 12 - MILANO, Italy |
| (32) 優先日 | 平成15年6月3日(2003.6.3) | (74) 代理人 | 100065248 |
| (33) 優先権主張国 | イタリア(IT) | | 弁理士 野河 信太郎 |
| | | (72) 発明者 | アントニオ ルッソ |
| | | | イタリア、20100 ミラノ、ヴィア |
| | | | カムピアシ 8 |

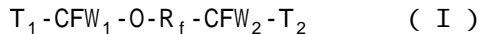
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】撥油紙サイジング用(ペル)フルオロポリエーテルカルボン酸およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：



〔式中、

-T₁とT₂は互いに同一または異なり、-CH₂-B-Y-(COOH)_n、-CH(CF₃)O-Y(COOH)_n、-F、-CF₃、-C₂F₅、-(C₂F₄)Cl (式中、Bは-O-または-S-、Yは任意にO、N、Sから選択されるヘテロ原子を含有するC₁~C₂₀アルキレン鎖、nは1~4の整数)、但し、2つの末端基T₁、T₂の少なくとも1つは-CH₂-B-Y-(COOH)_nか-CH(CF₃)O-Y(COOH)_nであり、

-W₁とW₂は互いに同一または異なり、-Fまたは-CF₃であり、

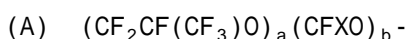
-R_fは次の構造：(CFXO)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)、(CR₄R₅CF₂CF₂O)、(CF(CF₃)CF₂O)、(CF₂CF(CF₃)O)

(式中、Xは-Fまたは-CF₃であり、R₄とR₅は互いに同一または異なり、H、Clまたは1~4の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基より選択される)

を含有する1以上の繰返し単位から形成され、鎖に沿って統計的に分布した(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、R_fは500~10,000の範囲の数平均分子量を有する]のペルフルオロポリエーテル鎖からなるカルボン酸。

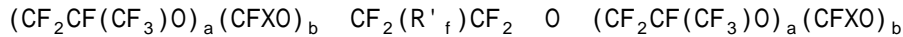
【請求項2】

ペルフルオロポリエーテル鎖R_fが、次の構造：



(式中、XはFまたはCF₃であり、aとbは数平均分子量が上記の範囲内である整数であり、a/bは10と100の間である)；

または、(A)における繰り返し単位は、次のように結合している：



(式中、R'_fは1~4の炭素原子を含有するフルオロアルキレン基である)；

(B) $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c(\text{CF}_2\text{O})_d(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O})_h-$

(式中、c、dおよびhは数平均分子量が上記の範囲内である整数であり、c/dは0.1と10の間であり、h/(c+d)は0と0.05の間であり、zは2または3であり、またhは0に等しい)；

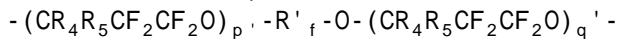
(C) $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_e(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_f(\text{CFXO})_g$

(式中、XはFまたはCH₃であり、e、f、gは数平均分子量が上記の範囲内である整数であり、e/(f+g)は0.1と10の間であり、f/gは2と10の間であり、(C₃F₆O)は-(CF₂CF(CF₃)O)または-(CF(CF₃)CF₂O)-の単位を表わす)；

(D) $-(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O})_s-$

(式中、sは上記の分子量を与えるような整数であり、zは既に定義された意味を有している)；

(E) $-(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j-$ または



(式中、R₄とR₅は互いに同一または異なり、H、Clまたは1~4の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基から選択され、R'_fは、1~4の炭素原子を含有するフルオロアルキレン基であり、j'、p'とq'は分子量が上記で述べたものであるような整数である) 20

(F) $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j-$

(式中、j'は、上記の分子量を与えるような整数であり、R'_fは1から4の炭素原子のフルオロアルキレン基である)

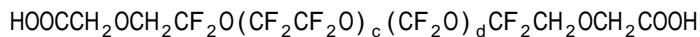
から選択される請求項1に記載されるカルボン酸。

【請求項3】

R'_fが、構造(A)または(B)を有する請求項2に記載されるカルボン酸。

【請求項4】

式



(式中、c/dは0.1~10の範囲である) 30

を有する請求項2また3に記載されるカルボン酸。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1つに記載される式(I)のカルボン酸の塩。

【請求項6】

次の工程：

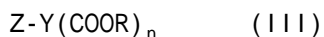
a)式



(式中、R'_f、W₁、W₂は上記と同一意味を有し、T'₁とT'₂は互いに同一または異なり、末端基-OCH₂OH、-OCH₂SH、-CH(OH)CF₃、-F、-CF₃、-C₂F₅または-(C₂F₄)Clを表し、但し、2つの末端基T'₁とT'₂の少なくとも1つは-O-CH₂OH、-O-CH₂SHまたは-CH(OH)CF₃である) 40

のペルフルオロポリオキシアルキレンを含有するアルコールと、有機または無機塩基とを、フッ素化アルコールに対する塩基当量の比が1.1~2の範囲で、20~100の範囲の温度で、反応させて対応するアルコレートを得、

b)式(II)の化合物のアルコレートからなる工程a)で得た混合物と、式



(式中、Yは式(I)で示したと同一意味を有し、ZはCl、Br、Iまたは-OSO₂-PhCH₃であり、RはC₁~C₅の線状または分枝状アルキル基である)

の化合物とを、20~100の範囲の温度で、アルコレート当量と化合物(III)との比が1:1~1:2の間で使用して、反応させ、

c)工程b)で得た生成物を室温で水性アルカリ液を添加し、攪拌下に80℃まで加熱して加水 50

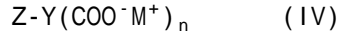
分解し、

d)工程c)で得た反応混合物を酸性化し、有機相と水相とを得、有機相から式(I)の化合物を分離する

ことからなる請求項1の式(I)のカルボン酸の製造方法。

【請求項7】

工程a)に得られる混合物が、工程b)と同じ条件下で、式



(式中、Y、Zとnは前記式(III)の定義と同じであり、MはLi、NaまたはKである)

のカルボン酸の塩と反応させ、得られる反応混合物を酸性化工程d)に付すことからなる請求項6に記載される方法。

10

【請求項8】

請求項1～5のいずれか1つに記載される式(I)の酸またはその塩の0.01～30重量%と、任意に2～6の炭素原子を有する脂肪族アルコール、2～8の炭素原子を有し、任意にエステル化された水酸基を有する脂肪族グリコール、3～10の炭素原子を有するケトンまたはエステルから選択された上記の酸またはその塩用の溶剤を含有する水性組成物。

【請求項9】

請求項1～5のいずれか1つに記載される式(I)の化合物またはその塩の、ウエットエンドとサイズプレス適用での撥油性紙サイジングでの使用。

【請求項10】

請求項8に記載される水性組成物の、ウエットエンドとサイズプレス適用での撥油性紙サイジングへの使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、ペルフルオロポリエーテル鎖を含むカルボン酸とその塩、その製造方法、および各種の人工あるいは天然基材、特に紙に撥油性を付与しうる上記カルボン酸を含有する水性組成物に関する。

より詳しくは、この発明は、以下に示される厳格なテストをパスしうる撥油性を紙に付与できるペルフルオロポリエーテル鎖からなるカルボン酸とその塩に関する。

【背景技術】

30

【0002】

各種の基材、特に、植物油脂、コーヒーやチョコレートのような製品の包装、または肉、チップ、ハンバーガー、ポップコーンのような高脂肪含量の食品、マイクロオープンで調理される食品、ペット食品の包装に使用される紙製品を撥油性にすることが知られている。その用途に、包装用基材、特に紙は、食品包装の製造業者で使用される適用テストをパスしうる耐油脂性を付与する製品でサイズ処理される。

【0003】

撥油性は、通常キットテスト(TAPPI 557法)で評価され、これはサイズ処理された紙に対し、炭化水素中または徐々に低下する表面張力を有する炭化水素混合物液滴中に含まれる油の浸透に対する耐性を、15秒間接触させて計るものである。ヒマシ油、トルエンとヘプタンの各種割合の混合物で形成された液滴が一般に使用される。

40

【0004】

しかし、キットテストで得られる撥油性値は、撥油剤(フッ素化合物)の表面のみの活性の指標で、食品との接触時間が長く紙包装の通常の使用条件、温度(マイクロオープン中での食品包装物の加熱)や製造物品を得るための折り目による機械的ストレスによるシビアな使用条件での、油脂に対する保護障壁に関して実性能と相関が悪いことが多々ある。

【0005】

この理由から、使用者は、より実用に関連した次のような一連の性能テストを利用して

50

- ラルストンクリーズテスト (RP - 2テスト)

ペット食品包装用の抗油脂紙での油浸透の耐性が評価される。着色油で汚染された表面の%が測定される。サンプルの許容限界は、汚染表面の2%である。

【0006】

- オレイン酸に対する耐性テスト

オレイン酸耐性は、60 で2時間評価される。紙が汚染されず、かつ八口を示さない(汚染表面の% = 0)ときテストをパスする(プラス)。

【0007】

- 脂肪酸混合物に対する耐性テスト

5つの脂肪酸混合物(A^{*})、(B^{*})、(C^{*})、(D^{*})、(E^{*})でサイズ処理された紙について60 で10分間の耐性を評価する。

ヒマシ油の80重量%で希釈し、脂肪酸の20重量%を含有し、低アグレッシブ力(aggressive power)を有する混合物(A^{*})を低性能レベルを識別するのに使用する。脂肪酸混合物(B^{*})、(C^{*})、(D^{*})と(E^{*})の組成物は、上昇アグレッシブ力を有し、それぞれオリブ油、動物性ラード、バターとやし油の脂肪酸組成物を示す。各混合物に対し、サイズ処理された側かまたはとりわけその反応側でも何れも八口を示さない(プラス)と考えられ、そのテスト結果を標品を浸透するものの前のテスト混合物について文字で表す。(E^{*})は、得ることができる最良の撥油値を示す。撥油紙により、(E^{*})以下の値でも許容できる。

【0008】

- トレメンチンに対する耐性テスト(ターペンチンテスト TAPPI T455)

トレメンチンに対し30分間の耐性が評価される。テストは紙が汚染されないときパスする(プラス)。

【0009】

- 癩種油に対する耐性(熱とうもろこし油テスト)

このテストは、キットテスト値3~6を有するサイズ処理された紙について、癩種油への100、20分間の耐性を評価する。20分以内に吸収または油の汚染がみられないとき、テストはパスする(プラス)。

【0010】

ペルフルオロポリエーテル鎖構造を含有する水性ポリウレタン組成物とそれの撥油紙サイジングへの使用が、例えば欧州特許出願公開第02.014.155号明細書(特許文献1)で知られている。そのポリウレタンは紙への撥油性を付与し、その特許出願に示されたテストの中でラルストンクリーズテストを満足できる。そのテストは、セルロースパルプのウエットエンド処理またはサイズプレスの表面のもので得られる紙がユーザーの要件を満たすかどうかを証明するのに製紙工場ですべてに使用される。その特許出願では、この水性のポリウレタン組成物が、製紙工場ですべてに用いられる最もシビアなテスト、例えば脂肪酸混合物およびトレメンチンに対する耐性テストを満足しうるかどうかは述べられていない。

【0011】

本出願人の行ったテストでは、そのポリウレタンでサイズ処理された紙は、そのテストの殆どを合格しないことが分かった。全ての上記テストに合格するには、製紙で殆ど負担し得ないコスト上昇となる大量のポリウレタンを使用することを必要とする。

【0012】

ペルフルオロポリエーテル鎖を含有し、ウエットエンドとサイズプレス処理の両方で紙に撥油性を付与するリン酸エステルベースの他の製品も知られている。例えば欧州特許出願公開第03.000.384号明細書(特許文献2)と同第03.000.385号明細書(特許文献3)参照。2種類の処理は、前記化合物が使用される場合、異なる処方が必要とする。それらの特許出願の中では、リン酸エステルの水性組成物でサイズ処理された紙が、製紙工場ですべてに用いられる最もシビアな上記テスト、例えば脂肪酸混合物およびトレメンチンに対する耐性テストを満足しうるかどうか述べられていない。

【0013】

10

20

30

40

50

本出願人の行ったテストでは、リン酸エステルでサイズ剤処理した紙は、そのテストの殆どをパスしないことが分かった。そのテストをパスするには、製紙工場で殆ど負担し得ないコスト上昇を招くかなり大量のリン酸エステルの使用を必要とする。

【0014】

【特許文献1】欧州特許出願公開第02.014.155号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第03.000.384号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第03.000.385号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、紙基材に、サイズプレスとウエットエンド処理の両方で、最もシビアな耐性テスト、例えばラルストンクリーズテスト、オレイン酸と脂肪酸混合物に対する耐性を、従来技術の化合物で使用された量より低い使用量で、満足するようなごく良好な撥油性を付与できる化合物を見出すことの必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この技術的問題を解決しうる化合物が、ここに意外にも見出された。

【0017】

この発明の目的は、式：



〔式中、

-T₁とT₂は互いに同一または異なり、-CH₂-B-Y-(COOH)_n、-CH(CF₃)O-Y(COOH)_n、-F、-CF₃、-C₂F₅、-(C₂F₄)Cl (式中、Bは-O-または-S-、Yは任意にO、N、Sのようなヘテロ原子を含有するC₁~C₂₀アルキレン鎖、nは1~4の整数)、但し、2つの末端基T₁、T₂の少なくとも1つは-CH₂-B-Y-(COOH)_nか-CH(CF₃)O-Y(COOH)_nであり、

-W₁とW₂は互いに同一または異なり、-Fまたは-CF₃であり、

-R_fは次の構造：(CFXO)、(CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂O)、(CF₂CF₂CF₂CF₂O)、(CF₄R₅CF₂CF₂O)、(CF(CF₃)CF₂O)、(CF₂CF(CF₃)O)

(式中、Xは-Fまたは-CF₃であり、R₄とR₅は互いに同一または異なり、H、Clまたは1~4の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基より選択される)

を含有する1以上の繰り返し単位から形成され、鎖に沿って統計的に分布した(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、R_fは500~10,000、好ましくは800~3,000の範囲の数平均分子量を有する)

のペルフルオロポリエーテル鎖からなるカルボン酸を提供する。

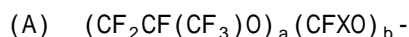
【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

このカルボン酸で、カルボキシルは、1つのOまたはS原子を含有するアルキレンによって(ペル)フルオロポリエーテル鎖に結合している。

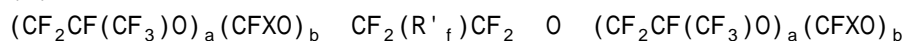
【0019】

好ましいペルフルオロポリエーテル鎖R_fは、次の構造：



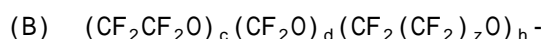
(式中、XはFまたはCF₃であり、aとbは数平均分子量が上記の範囲内である整数であり、a/bは10と100の間である)；

または、(A)における繰り返し単位は、次のように結合している：



(式中、R'_fは1~4の炭素原子を含有するフルオロアルキレン基である)；

【0020】



(式中、c、dおよびhは数平均分子量が上記の範囲内である整数であり、c/dは0.1と10の間であり、h/(c+d)は0と0.05の間であり、zは2または3であり、またhは0に等しい)；

10

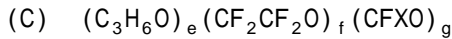
20

30

40

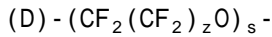
50

【 0 0 2 1 】



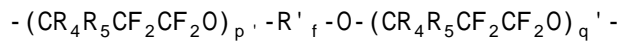
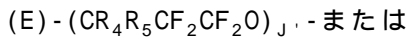
(式中、YはFまたはCH₃であり、e、f、gは数平均分子量が上記の範囲内である整数であり、e/(f+g)は0.1と10の間であり、f/gは2と10の間であり、(C₃H₆O)は-(CF₂CF(CF₃)O)または-(CF(CF₃)CF₂O)-の単位を表わす)；

【 0 0 2 2 】



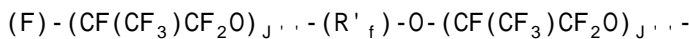
(式中、sは上記の分子量を与えるような整数であり、zは既に定義された意味を有している)；

【 0 0 2 3 】



(式中、R₄とR₅は互いに同一または異なり、H、Clまたは1~4の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基から選択され、R_fは、例えば1~4の炭素原子を含有するフルオロアルキレン基であり、j'、p'とq'は分子量が上記で述べたものであるような整数である)

【 0 0 2 4 】



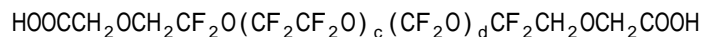
(式中、j'は、上記の分子量を与えるような整数であり、R_fは1から4の炭素原子のフルオロアルキレン基である)

から選択される

【 0 0 2 5 】

特に好ましい構造は、(A)と(B)である。

式(I)の特に好ましい化合物は、次式：



(式中、c/dは0.1~10、好ましくは1~5の範囲である)

である。

【 0 0 2 6 】

この発明のさらなる目的は、式(I)のカルボン酸の製造方法である。

その製造方法は、次の工程：

a)式

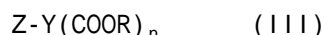


(式中、R_f、W₁、W₂は上記と同一意味を有し、T'₁とT'₂は互いに同一または異なり、末端基-OCH₂OH、-OCH₂SH、-CH(OH)CF₃、-F、-CF₃、-C₂F₅または-(C₂F₄)Clを表し、但し、2つの末端基T'₁とT'₂の少なくとも1つは-O-CH₂OH、-O-CH₂SHまたは-CH(OH)CF₃である)

のペルフルオロポリオキシアルキレンを含有するアルコールと、有機または無機塩基とを、フッ素化アルコールに対する塩基当量の比が1.1~2、好ましくは1.2~1.5の範囲で、20~100、好ましくは40~80の範囲の温度で、反応させて対応するアルコレートを得、

【 0 0 2 7 】

b)式(II)の化合物のアルコレートからなる工程a)で得た混合物と、式



(式中、Yは式(I)で示したと同一意味を有し、ZはCl、Br、Iまたは-OSO₂-PhCH₃であり、RはC₁~C₅の線状または分枝状アルキル基である)

の化合物とを、20~100、好ましくは40~80の範囲の温度で、アルコレート当量と化合物(III)との比が1:1~1:2、好ましくは1:1.2~1:1.6の間で使用して、反応させ、

【 0 0 2 8 】

c)工程b)で得た生成物を室温で水性アルカリ液を添加し、攪拌下に80℃まで加熱して加水分解し、

【 0 0 2 9 】

10

20

30

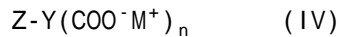
40

50

d)工程c)で得た反応混合物を酸性化し、有機相と水相とを得、有機相から式(1)の化合物を分離することからなる。

【0030】

代わりに、工程b)で、式



(式中、Y、Zとnは前記式(III)の定義と同じであり、MはLi、NaまたはKである)のカルボン酸の塩が化合物(III)の代わりに使用できる。続いて、得た生成物は、工程d)に記載のように処理される。化合物(IV)が使用されるこの代替方法で、加水分解工程c)は必要とされない。

10

【0031】

工程a)で、有機または無機塩基が使用できるが、その例としては、カリウムt-ブチレート、KOH、第3級アミン、炭酸カリウムを挙げることができる。

反応条件下で不活性であるフッ素化アルコール用の溶媒、例えばt-ブチルアルコール、アセトニトリル、ジグリムを使用することも可能である。

【0032】

工程b)で、式(III)または(IV)の化合物は、工程a)で得られる混合物で、一度にまたは分けて添加できる。反応時間は、一般で使用される反応時間と任意の溶媒との関連で、4~15時間である。

工程d)で、無機酸水性溶液で酸性化が行われ、分離した有機相を酸性の水で洗浄し、次いで、水と可能な溶媒を除去するよう加熱で乾燥される。

20

式(II)のプレカーサーは、例えば上記のペルフルオロポリエーテル構造に適用される米国特許第3,810,874号明細書の教示に従って得ることができる。

【0033】

式(1)の生成物は、酸の形態または塩にした形態で使用できる。

塩は、式(1)の酸を、塩基、例えばアルカリ金属水酸化物、または1級、2級と3級アミン類で中和して得られる。塩基の好ましい例は、メチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、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、モルホリンなどの1級、2級または3級アミン類である。

【0034】

式(1)の酸およびその塩は、上記の撥油性応用のため任意に溶剤の存在下での、水性分散液の形態で使用される。

30

【0035】

この発明の更なる目的は、式(1)の酸またはその塩の0.01~30重量%、好ましくは0.1~10重量%と、任意に2~6の炭素原子を有する脂肪族アルコール、2~8の炭素原子を有し、任意にエステル化された水酸基を有する脂肪族グリコール、3~10の炭素原子を有するケトンまたはエステルから選択された上記の酸またはその塩用の溶剤を含有する水性を提供することである。

【0036】

この発明の化合物およびその組成物は、サイズプレスとウエットエンド適用、好ましくはウエットエンド適用での撥油紙サイジングに使用するのが好ましい。

40

【0037】

ウエットエンド法は、セルロースの水スラリーから出発して、この発明の組成物で多量に(in mass)紙サイジングすることからなる。スラリーは、硫酸塩および/または亜硫酸塩で処理され、適宜精製された、生、軟または堅木で作られ、またはリサイクルスラリーで、またはこれら2種類のスラリーの混合物で作ることができる。スラリー中の乾燥セルロース濃度は、0.1~10重量%である。

【0038】

パルプスラリーは、製紙工業で普通に使用される添加剤、例えばタルク、カオリン、炭酸カルシウムまたは二酸化チタンのような有機または無機充填剤、澱粉、デキストリン、

50

保持剤、凝集剤、緩衝系、殺菌剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、ASA(アルケニル無水コハク酸)またはAKD(アルキルケテンダイマー)のような接着剤を含むことができる。セルロース懸濁液は、酸性と塩基性pH、好ましくは塩基性を有することができる。

【0039】

この発明の組成物は、通常、セルロース水性スラリー中に、乾燥セルロースに対し0.2~5重量%の範囲の式(1)の酸またはその塩の含有量を有する紙を得るような量で添加される。

【0040】

セルロース繊維に製品保持性を改良するため、サイジングの前に固定剤を紙スラリーに添加するのが好ましい。その固定剤は、一般に、10,000~5,000,000の範囲の分子量を有する一般に高分子のカチオン化合物で、乾燥セルロースに対し、カチオン化合物0.01~1重量%の量で用いられる。固定剤は、例えばカチオン性のポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリアミドアミン-エピクロロヒドリンまたはジメチルアミン-エピクロロヒドリンコポリマー、ポリエチレンイミン、ポリジアリル-ジメチル-アンモニウムクロリドである。パルプスラリー封鎖剤を水硬度を中等度にするのに添加できる。

この発明の組成物をセルローススラリーに添加後に、水を除去し、製紙工業で使用される標準手順に従い、例えば90~130の温度で乾燥して、湿潤紙を得る。

【0041】

サイズプレス方法は、予め形成した紙の両側に処理組成物を適用し、ロールシステム(サイズプレス)で撥油性を付与する紙外部サイジングからなる。

両方の適用で、この発明の化合物は、上記塗布テスト(application test)をパスすることから実要件に関係した以上の撥油値を得させることを知るべきである。その上、従来技術の化合物と比較して、化合物より少ない量を塗布することでその結果が得られる。

【0042】

実施例

以下の実施例は、本発明の範囲を限定することなしに、本発明を説明する。

撥油性評価

撥油性評価は、以下のテストにより行う：

【0043】

- キットテスト(Kit Test:KT)

このテストは、ひまし油、トルエンおよびヘプタンの異なる濃度の16の溶液に関するTA PPI 557法に従う。前記溶液は、撥油処理の種々のレベルを識別し、それゆえ、溶液1の34.5ダイン/cmから、溶液12の22ダイン/cmおよび溶液16の20.3ダイン/cmまでの範囲の表面張力の本質的な関数としてキットテスト値にそれぞれ割り当てられる。動物または植物油は、24ダイン/cmより低い表面張力を有し、それは約7のキットテスト値に対応する。

サイズ処理された紙に対するキットテスト値は、以下の手順により選定される：紙片を清浄な平面の黒色表面上に置き、溶液1の液滴を高さ25mmからその上に滴下する。液滴を15秒間紙と接触させ、次いで清浄な吸い取り紙により液滴を除去し、液滴下の表面を評価する。前記表面が暗色(ハ口)でない場合、暗色のハ口の存在が観察されるまで、より低い表面張力を有する溶液を使用してテストを繰り返す。

紙に対して与えられるキットテスト値は、黒色のハ口の上昇が与えられる、先の溶液に対するそれである。

【0044】

- ラルストンクリーズ(Ralston Crease)テスト(RP-2テスト)

このテストに必要な反応剤および装置は、ラルストン プリナ(Purina)(登録商標)社から入手し得る。ラルストンクリーズテストは、ペットフード包装に使用されるグリースプルーフ紙についての油浸透への耐性を評価する。テストされる紙片は、10cm x 10cmのサイズを有し、23、50±2%の相対湿度で24時間調整される。次いで、紙片を、この紙片と同じ表面を有し、100個の小四角の格子が印刷された被覆紙シート状に置く。全体を平坦、平滑でかつ硬い面に置く。

10

20

30

40

50

直径7.5cmの金属環をテストされる紙片上に置く。金属パイプ(高さ=2.5cm、内径2.5cm)を紙片の中心に置き、次いで砂5g(オタワ砂、20~30メッシュ)をパイプに注ぐ。次いで、パイプを取り除き、紙片の中心に砂の円錐を形成する。

次に、赤色染料を0.1重量%含むラルストン プリナより供給される特殊な合成油1.3ccをシリンジにより砂の円錐に添加する。通常、テストにおいて、少なくとも同じ紙サンプルの4紙片を用意する。次いで、砂と紙片を、60、50±2%の相対湿度で24時間ストーブ中に置く。時間が経過すると、砂と紙片を取り除き、油により汚れた下部の格子表面を評価する。

【0045】

RP-2テスト結果は、同じサンプルの少なくとも4例で得られる結果の平均であり、汚れた小四角の数で示され、小四角のパーセンテージでも示される。

サンプルの許容限度は、汚れた表面の2%である。

類似するより厳格なテスト(クリーズ化RP-2)は、重さ2040±45g、直径9.5cmおよび幅4.5cmを有する好適なロールにより2つの斜線に沿って予め折り目が付けられ、厚さ0.6cmのゴム層で覆われた紙サンプルを使用することからなる。折り目を付ける間のロールスピードは、2-3cm/秒にする必要がある。

この場合も、上記と同じ許容限度が有効である。

【0046】

- オレイン酸に対する耐性テスト

サイズ処理された紙片は、10cm×10cmのサイズを有し、60の条件でストーブ中に配置され、次いで、同じ温度を有するオレイン酸を高さ25mmから滴下する。それから、紙片を60で2時間、ストーブ中に置く。時間が経過すると、ストーブから取り出し、油滴を除去し、上記テストのように視覚的に紙を評価する。

このテストは、紙が、側面または対向面のどちらかに八口を示さない場合、有効であると判断する。

【0047】

- 脂肪酸混合物に対する耐性テスト

遊離脂肪酸の混合物5種を、それぞれ純粋な化合物から用意する。考慮される混合物は以下の組成を有する：

【0048】

【表1】

| | 混合物(A*) (重量%) | 混合物(B*) (重量%) | 混合物(C*) (重量%) | 混合物(D*) (重量%) | 混合物(E*) (重量%) |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ひまし油 | 80 | — | — | — | — |
| オレイン酸C18 | 20 | 75 | 62 | 41 | 9 |
| リルン酸C18 | — | 11 | 4 | 3 | 2 |
| パルミチン酸C16 | — | 14 | 32 | 38 | 18 |
| ラウリン酸C12 | — | — | 2 | 8 | 56 |
| カプリン酸C10 | — | — | — | 3 | 6 |
| カプリル酸C8 | — | — | — | 1 | 8 |
| カプロン酸C6 | — | — | — | 6 | 1 |

【0049】

(A*)、(B*)、(C*)、(D*)、(E*)と称される脂肪酸の単一の混合物をそれぞれ含む5つの容器を、組成と温度の均一性を補償するために、テスト前に少なくとも30分間、60に維持されたストーブ中に置く。事実として、前記混合物には、室温では、種々の融点を有するワックス状固形物が現れる。

次に、テストされるべき個々の試験片用に、大きさが5×5cmの試験片を10個切り出す。これら試験片を、例えば黒いカードのような暗い表面上に試験片を置くことに注意を払

10

20

30

40

50

いながら、60 で、ストーブ中に置く。次いで、個々の試験片上に、ある数のテスト混合物の液滴を置く。少なくとも2つの試験片を各混合物用に使用する。

この操作の終わりに、ストーブを閉じ、試験片を10分間テスト混合物の流動性液滴と接したままにする。時間が経過すると、ストーブを開け、混合液滴を吸い取り紙で除去する。紙片へのテスト混合物の流動体の浸透が、それぞれの液滴下の領域の暗色化により示される。

個々のテスト混合物において、テストは、浸透が生じないときにプラスである。

テスト結果は、試験片を透過する最初のテスト混合物の前のテスト混合物の意味として表現されている。

【0050】

出願人により行われたテストは、40 ~ 60 の温度範囲の熱脂肪酸の浸透可能性がそれらの化学構造に依存することを示している。特に、直鎖脂肪酸において、撥油物でサイズ処理された紙の上での熱浸透可能性は、主として炭化水素鎖の長さ、すなわち脂肪酸の炭素原子数に依存している。炭素原子数が低い場合、必要な時間が低くなり、一定の温度で、脂肪酸液滴がサイズ処理された紙に浸透する。

更に、出願人は、等しい炭素原子数において、直鎖脂肪酸の構造中の不飽和の存在が、不飽和でない同種の脂肪酸に対して、サイズ処理された紙片の浸透可能性を実質的に変動させないことを見出している。

これら考察は、グリースブルーフ特性の評価のための脂肪酸テストに基づいている。テストは、(A*) ~ (E*)の種々の組成を有する熱脂肪酸混合物と、撥油物質とサイズ処理紙片との接触を含み、炭化水素鎖の平均長さは減少する。

【0051】

混合物(A*)は、脂肪酸を20重量%含み、ひまし油80重量%で希釈されている。(A*)は、低アグレッシブ力であり、一般にファーストフード用の低い性能値、例えば、ハンバーガー用の使い捨て紙を製造するのに必要な性能値を識別するために使用される。上記のような商業上使用されるサイズ処理された紙は、通常3 ~ 5のキットテスト値を有する。

混合物(B*)、(C*)、(D*)および(E*)の組成は、オリーブ油、動物油、バターおよびやし油の脂肪酸の組成をそれぞれ代表している。

本テストは、テストを完遂するために要求される時間が短いことに関して、キットテストの有効な選択肢であり、その上、本テストでは、一般的な油脂に含まれるトリグリセリド類中に存在する脂肪酸を使用するので、より現実的な期間で紙のグリースブルーフ挙動が評価される。

【0052】

- トレメンチンに対する耐性テスト (ターベンチンテストTAPPI T455om-00)

オタワ砂5gを秤量し、漏斗により砂を、被覆された紙白色シート上に配置した約10×10 cmのサイズを有するサイズ処理紙片上に順番に置く。漏斗は、砂が試験片上に円錐状に配置されるように、横にカットされたステムを有している必要がある。砂コーン頂点に、着色されたトレメンチン1.1ml (約1%の赤色染料)をメスピペットで滴下する。テスト時間を計る。

最初の5分間、紙片は、下部シートから分ごとに移動し、汚れを付け得るトレメンチンがマーカースとして機能する白色紙シート上で観察する。最初の5分後、この操作を、5~10分毎に、最大30分まで行う。

テストは、30分後に、下部白色シートに汚れが示されていない場合、有効とする。

【0053】

- 癩種油(exhausted seed-oil)に対する耐性 (熱とうもろこし油テスト)

このテストは、3~6の範囲のキットテスト値を有するファーストフード用のサイズ処理された包装紙について、ヨーロッパで使用されている。下部黒色紙シート上に配置されたサイズ処理された紙片を、110 でストーブ中に置き、次いで癩種油1mlをその上に置き、テスト時間を計り始め、20分間続ける。規則的な間隔で、油が試験片に吸収されるかどうかを観察する。吸収は、紙が透明になり、下部紙シートに黒色が示されることで油汚れの

10

20

30

40

50

暗化により示される。汚れが、20分が経過する前に示された場合、テストを中断し、経過時間を記録する。

20分以内に黒色汚れが示されない場合、表面に吸着された油のパーセンテージを差重量、すなわち付着した油を含む紙片を秤量し、吸い取り紙で表面油を除去した後に再度紙片を秤量すること、により計算する。

【 0 0 5 4 】

実施例 1

CICH₂COONaを出発原料とする式：H₀₀CCH₂OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_c(CF₂O)_dCF₂CH₂OCH₂COOHの化合物の製造

機械攪拌器、温度計およびコンデンサを備えた500mlガラス製反応器に、t-ブチルアルコール40gおよびカリウムt-ブチレート19g(0.17モル)を供給した。 10

次いで、室温で、攪拌下にHOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_c(CF₂O)_dCF₂CH₂OH(EW=751)(式中、c/dは2)100g(0.13当量)を供給した。反応混合物を約30分間攪拌し、次いで、反応器にCICH₂COONa19.7g(0.17モル)を供給した。そのようにして得られた混合物を80 に加熱し、攪拌下で12時間維持した。冷却後、10重量%のHCl水溶液200gを加えた。次いで、相を分離し、重い有機相を分離し、10重量%のHCl水溶液200gで洗浄した。分離後、100、10⁻²mbarの減圧下で約4時間揮散することにより、有機相を無水化した。このようにして収率96%を有する生成物103gを得た。IRおよびNMR(¹H、¹⁹Fおよび¹³C)で上記の生成物の構造を確認した。 20

【 0 0 5 5 】

実施例 2

CICH₂COOEtを出発原料とする式：H₀₀CCH₂OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_c(CF₂O)_dCF₂CH₂OCH₂COOHの誘導体の製造

機械攪拌器、温度計およびコンデンサを備えた500mlガラス製反応器に、t-ブチルアルコール40gおよびカリウムt-ブチレート19g(0.17モル)を供給した。

次いで、室温で、攪拌下にHOCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_c(CF₂O)_dCF₂CH₂OH(EW=751)(式中、c/dは2)100g(0.13当量)を供給した。反応混合物を約30分間攪拌し、次いで、反応器にCICH₂COOEt20.7g(0.17モル)を供給した。そのようにして得られた混合物を80 に加熱し、攪拌下で8時間維持した。次いで、滴下により30重量%のKOH水溶液200gを混合物に加えた。混合物を、80 で攪拌下に3時間維持した。冷却後、酸性のpH(pH=1-2)に達するまで、37重量%のHCl水溶液を加えた。次いで、相を分離し、重い有機相を分離し、10重量%のHCl水溶液200gで洗浄した。分離後、100、10⁻²mbarの減圧下で約4時間揮散することにより、有機相を無水化した。このようにして収率92%を有する生成物99.3gを得た。IRおよびNMR(¹H、¹⁹Fおよび¹³C)で上記の生成物の構造を確認した。 30

【 0 0 5 6 】

実施例 3

それぞれ以下のものを含む3種類の組成物を調製した。

| | | |
|---------------------------|---------|----|
| A) 実施例 1 の化合物 | 20%w/w | |
| NH ₄ OH | 0.6%w/w | |
| H ₂ O | 100に補完 | 40 |
| B) 実施例 1 の化合物 | 20%w/w | |
| NH ₄ OH | 0.6%w/w | |
| ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM) | 3%w/w | |
| H ₂ O | 100に補完 | |
| C) 実施例 1 の化合物 | 20%w/w | |
| トリエチルアミン(TEA) | 4%w/w | |
| H ₂ O | 100に補完 | |

【 0 0 5 7 】

ウエットエンド処理(多量に)

実施例 4 ~ 6

2種類の生セルロース繊維のスラリーを、UNI 7621-76規格によるATICELCA MC 201-76法により測定される28°SRおよび32°SR(Shopper度)で精砕し、NALCO 7607(カチオン性保持剤(cationic retentive agent))0.4%でカチオン化して、調製した。表1の例に示されるように乾燥セルロースに基づく、実施例1のフッ素化合物の重量含量を有する紙試料となるように、各スラリーの試料を、実施例3で調製した組成物A、BおよびCでサイジングした。紙試料の乾燥を105で実施した。

110 加熱された2つのシリンダー間の200bar(20MPa)に達する圧力により、その紙をカレンダー処理に付した。

種々のテストで得られた数値を、実施例1のフッ素化合物の重量%の関数で表1に示す。

10

種々のテストで得られた数値は、紙の精砕度から独立した結果になっている。

【0058】

実施例7-7a(比較)

式： $\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_p(\text{OCF}_2)_q\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中、 $p/q=2$ 、数平均分子量1,500)を有する(ペル)フルオロポリエーテルジオール、イソフォロンジイソシアネート(isophorondio cyanate)、ジメチルプロピオン酸およびトリエチルアミンを出発原料とし、乾燥繊維に基づく重量で、0.7%(実施例7)および0.45%(実施例7a)に等しいポリウレタンの最終的な量になるように、セルローススラリーと処理することにより、欧州特許出願第02.014.155号の実施例1により得られるアニオン性ポリウレタンの2種類の分散体を用いること以外は、実施例4~6の操作を繰り返した。

20

応用試験が撥油性能を示すことを表1に示す。

【0059】

実施例8-8a(比較)

構造： $(\text{OH})_m(\text{O}^-\text{Z}^+)_{2-m}\text{P}(\text{O})[\text{O}-\text{L}-\text{YFC}-\text{O}-\text{R}_f-\text{CFY}-\text{L}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-\text{Z}^+)]_{m'}-\text{[O}-\text{L}-\text{YFC}-\text{O}-\text{R}_f-\text{CFY}-\text{L}-\text{O}]\text{P}(\text{O})(\text{O}^-\text{Z}^+)_{2-m}(\text{OH})_m$ (B)

(式中、 m' は0であり； Z は NH_4^+ であり； L は n が2である $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ であり； m は0,5であり； Y は F であり； R_f は a'/b' が0.5である $-(\text{CF}_2\text{O})_{a'}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{b'}$ -タイプの繰り返し単位からなり、数平均分子量1,400を有する)

のホスフェートが85モル%および構造(B)(式中、 m' は2であり； Z は NH_4^+ であり； L は n が2である $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ であり； m は0,5であり； Y は F であり； R_f が a'/b' が0.5である $-(\text{CF}_2\text{O})_{a'}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{b'}$ -タイプの繰り返し単位からなり、数平均分子量1,400を有する)のホスフェートが25モル%をなすホスフェートの混合物、およびテトラヒドロフラン(THF)20重量%を含む2種類の水性配合物(pH=9)を用いること以外は、実施例4~6の操作を繰り返した。

30

乾燥セルロースに基づくホスフェート0.7重量%(実施例8)および乾燥繊維に基づく0.45重量%(実施例8a)をそれぞれ含有するスラリーを得た。

応用試験が撥油性能を示すことを表1に示す。

【0060】

サイズプレス処理

実施例9-17

実施例3の処方A、B、CおよびDを、3barの圧力でロールを通過させることにより、紙重量65g/m²を有する、サイズ処理されたフィルター紙シートを有するサイズプレス装置のシリンダー上にそれぞれ析出させた。

40

応用試験が撥油性能を示すことを表2に示す。

【0061】

実施例18(比較)

紙重量65g/m²を有する紙支持体を、室温でサイズプレス装置で処理した。シリンダー間の圧力は、3bar(3×10^5 Pa)であった。実施例7(比較)のアニオン性のポリウレタン1重量%を含む水性分散体を用いた。処理後、紙を105、圧力下で乾燥させた。

応用試験が撥油性能を示すことを表2に示す。

50

【 0 0 6 2 】

実施例 19 (比較)

構造(B) : $(OH)_m(O^-Z^+)_{2-m}P(O)[O-L-YFC-O-R_f-CFY-L-O-P(O)(O^-Z^+)]_m-[O-L-YFC-O-R_f-CFY-L-O]P(O)(O^-Z^+)_{2-m}(OH)_m$ (B)

(式中、 m' は0であり； Z は NH_4^+ であり； m は1であり； L は n が2である $-CH_2-CH_2(OCH_2CH_2)_n-$ であり； Y は $-F$ であり； R_f は a'/b' が0.5である $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-$ タイプの繰り返し単位からなり、数平均分子量1,400を有する)

のホスフェートが85モル%および構造(B) (式中、 m' は1であり； Z は NH_4^+ であり； m は1であり； L は n が2である $-CH_2-CH_2(OCH_2CH_2)_n-$ であり； Y は $-F$ であり； R_f は a'/b' が0.5である $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-$ タイプの繰り返し単位からなり、数平均分子量1,400を有する)のホスフェートが25モル%をなすホスフェート混合物20重量%、およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル8.5重量%を含む水性配合物(pH=7)を調製した。

配合物を、ホスフェートが0.6重量%になるまで水で希釈し、次いで3barの圧力でロールを通過させることにより、紙重量65g/m²を有する、サイズ処理されたフィルター紙シートを有するサイズプレス装置のシリンダー上に析出させた。次いで、それを105℃に加熱したロール上で乾燥させた。

応用試験が撥油性能を示すことを表2に示す。

【 0 0 6 3 】

【表2】

表1：ウエットエンド処理

| 実施例 | 組成物 | フッ素化生成物の重量% | キットテスト | RP-2テスト | レイン酸テスト | 脂肪酸混合物テスト | トレンチンテスト | 癩種油テスト |
|--------|-----|-------------|--------|---------|---------|-----------|----------|--------|
| 4 | A | 0.5 | 9-10 | 0(*) | プラス | D* | プラス | プラス |
| 5 | B | 0.45 | 8-9 | 0 | プラス | D* | プラス | プラス |
| 6 | C | 0.45 | 9 | 0(*) | プラス | C* | プラス | プラス |
| 7(比較) | — | 0.7 | 7 | 0 | マイナス | B* | プラス | プラス |
| 8(比較) | — | 0.7 | 7 | 0(*) | プラス | C* | プラス | プラス |
| 7a(比較) | — | 0.45 | 6 | 3-4 | マイナス | マイナス | マイナス | プラス |
| 8a(比較) | — | 0.45 | 6 | 5-6 | マイナス | A* | マイナス | プラス |

(*)折り目付けを伴うRP-2

【 0 0 6 4 】

10

20

30

【表 3】

表 2 : サイズプレス処理

| 実施例 | 組成物 | フッ素化生成物の重量% | キットテスト | RP-2テスト | トレンチンテスト | 癩種油テスト |
|--------|-----|-------------|--------|---------|----------|--------|
| 9 | A | 0.3 | 8 | 0 | プラス | プラス |
| 10 | A | 0.4 | 10 | 0(*) | プラス | プラス |
| 11 | B | 0.2 | 8 | 0 | プラス | プラス |
| 12 | B | 0.3 | 9-10 | 0 | プラス | プラス |
| 13 | B | 0.4 | 10 | 0(*) | プラス | プラス |
| 14 | C | 0.2 | 8 | 0 | プラス | プラス |
| 15 | C | 0.3 | 9-10 | 0(*) | プラス | プラス |
| 16 | C | 0.4 | 10 | 0(*) | プラス | プラス |
| 17 | C | 0.5 | 10 | 0(*) | プラス | プラス |
| 18(比較) | — | 1 | 7 | 0 | プラス | プラス |
| 19(比較) | — | 0.6 | 8 | 0(*) | プラス | プラス |

(*) 折り目付けを伴うRP-2

フロントページの続き

- (72)発明者 クラウディオ トネッリ
イタリア、ミラノ、20099 セスト エス. ジョヴァンニ、ヴィア ファルク 57
- (72)発明者 マリオ ヴィスカ
イタリア、15100 アレッサンドリア、ヴィアレ ミケル 26/5

審査官 佐藤 玲奈

- (56)参考文献 特開平07-025996(JP,A)
特開2004-307349(JP,A)
特開2004-067684(JP,A)
特開2003-026795(JP,A)
特開2004-360165(JP,A)
特開2000-026593(JP,A)
特開平10-231270(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|-------|---|-------|
| C08G | 65/00 | - | 67/04 |
| D21H | 19/24 | | |
| D21H | 21/16 | | |