

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4782351号
(P4782351)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日 (2011.7.15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/12 (2006.01)

C O 8 L 101/12

B 3 2 B 27/20 (2006.01)

B 3 2 B 27/20

A

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/32

Z

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

請求項の数 22 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-575081 (P2001-575081)
 (86) (22) 出願日 平成13年4月9日 (2001.4.9)
 (65) 公表番号 特表2003-530452 (P2003-530452A)
 (43) 公表日 平成15年10月14日 (2003.10.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/FI2001/000345
 (87) 国際公開番号 W02001/077215
 (87) 国際公開日 平成13年10月18日 (2001.10.18)
 審査請求日 平成20年4月8日 (2008.4.8)
 (31) 優先権主張番号 20000846
 (32) 優先日 平成12年4月10日 (2000.4.10)
 (33) 優先権主張国 フィンランド (FI)

(73) 特許権者 500224380
 ボレアリス テクノロジー オイ
 フィンランド国, O6101 ポルポー
 , ビー. オー. ボックス 330
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ライホ, エルッキ
 フィンランド国 O6450 ポルポー,
 カイファントティエ 7
 (72) 発明者 サイニオ, マルック
 フィンランド国 O6100 ポルポー,
 ミルスキランティエ 696

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーをベースとする組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光およびUV線からの保護を提供し、包装板紙の上に塗布される、ヒートシール可能なコーティングとして、ポリマーをベースとする組成物を使用する方法において、該組成物は、溶融粘度 (MFR₂) が 0.5 ~ 20 g / 10 分のポリマーを含んでいること、及び、0.05 ~ 0.5 重量%の黒色顔料及び 5 ~ 25 重量%の白色顔料が該ポリマーに加えられており、該組成物がこれらの顔料により灰色に着色されて、可視光及びUV線を吸収するようにされていることを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

黒色顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

白色顔料が二酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

該組成物が、光保護及びUV保護を提供する灰色ポリマーコーティング層として押出又は共押出され、該層の重さが 5 ~ 60 g / m²であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

該層の重さが 20 ~ 50 g / m²であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

20

該組成物がさらにアルミノケイ酸ナトリウムまたは他のモレキュラーシーブを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

該組成物がポリマーとしてポリオレフィンを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

該ポリオレフィンが低密度ポリエチレンであり、その密度が $912 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ で、熔融粘度が $0.5 \sim 20 \text{ g/10分}$ であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

その密度が $915 \sim 932 \text{ kg/m}^3$ であることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

その密度が $915 \sim 930 \text{ kg/m}^3$ であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

熔融粘度が $1 \sim 15 \text{ g/10分}$ であることを特徴とする、請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

熔融粘度が $3 \sim 10 \text{ g/10分}$ であることを特徴とする、請求項 8 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

20

組成物が

- －ポリエチレン又は他のポリマーを 75 ～ 95 重量%；
 - －二酸化チタン又は他の白色顔料を 5 ～ 25 重量%；
 - －カーボンブラック又は他の黒色顔料を 0.05 ～ 0.5 重量%；及び
 - －アルミノケイ酸ナトリウム又は他のモレキュラーシーブを 0 ～ 0.5 重量%
- を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

低密度ポリエチレンを 80 ～ 90 重量% 含むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

低密度ポリエチレンを 85 ～ 90 重量% 含むことを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の方法。

30

【請求項 16】

二酸化チタンを 10 ～ 20 重量% 含むことを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

二酸化チタンを 10 ～ 15 重量% 含むことを特徴とする請求項 13 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

カーボンブラックを 0.10 ～ 0.30 重量% 含むことを特徴とする、請求項 13 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 19】

カーボンブラックを 0.10 ～ 0.20 重量% 含むことを特徴とする、請求項 13 ～ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

アルミノケイ酸ナトリウムを 0.10 ～ 0.30 重量% 含むことを特徴とする請求項 13 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

アルミノケイ酸ナトリウムを 0.15 ～ 0.25 重量% 含むことを特徴とする請求項 13 ～ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

50

- － 8 8 重量％の低密度ポリエチレン；
- － 1 2 重量％の二酸化チタン；
- － 0 . 1 5 重量％のカーボンブラック；及び
- － 0 . 2 重量％のアルミノケイ酸ナトリウム

を含むことを特徴とする請求項 1 4 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリマーをベースとする組成物に関し、特にウェブ状の基材例えば包装板紙のための押出又は共押出できるフィルム又はフィルムコーティングとして使用されることを意図されている。基本成分としてそのような組成物は、少なくとも 1 つの押出又は共押出できるポリマーを含む。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリマー類は、紙又は板紙の片面又は両面に実装された単層又は多層コーティングとして、包装用紙類および包装板紙類において使用されてきた。特に、ヒートシールにより閉鎖されるべき包装、例えば食品包装用の包装材料にとって、ヒートシール可能なポリマーコーティングが実装されていることが必要とされてきた。個々に、ポリマー類は単層又は多層の高分子包装フィルムとして押出され、そこからヒートシール性が必要とされることができる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

食品容器、例えばミルクおよび及びジュースカートン用の包装板紙は、容器をガス及び芳香不透過にするために、伝統的にアルミニウムホイルを実装されてきており、これは製品の耐久性を本質的に改良してきた。アルミニウムホイルは、また、紫外線あるいは可視光のありうる悪影響から製品を保護する。しかし、価格上及び環境上の理由により、現行の包装板紙では、アルミニウムは、酸素及び芳香バリアーとして作用するポリマー、例えばエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）又はポリアミド（PA）によりかなりの程度まで取って代わられている。しかし、これらのポリマーは、UV又は光保護には全く役立たず、そのために、可視光及び紫外線は、包装材を透過して包装された製品に害を及ぼす機会を有する。

【 0 0 0 4 】

包装材に取り込まれたUV吸収剤を使用すること又は包装材を印刷することにより、紫外線が包装材を透過して包装された製品に透過することを防ぐ試みがなされてきた。例えば、包装板紙のポリマー性ガス遮断層に添加されるグリマー(glimmer)（フィンランド特許第 9 6 7 5 2 号）あるいは、染色顔料が有するUVの浸透性に対する削減効果（フィンランド出願第 9 8 0 0 8 6 号）についての記載が文献に見出される。

【 0 0 0 5 】

また、包装板紙が以前より薄くされる開発傾向は、可視光及び紫外線の透過を増大させてきた。この問題は、パルプ中の発色団による光及びUV保護が欠けている漂白パルプから製造される板紙において強調される。例えば、漂白されたベース板紙の重量が 240 kg/m^2 である典型的なポリマーコーティングされた多層包装板紙は、波長範囲 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の横切る可視光の約 10 % を透過させること、及びこの光は包装された食品の耐久性と品質に悪影響を及ぼすことが知られている。実施された測定は、包装材を透過した光はジュースの中のアスコルビン酸を分解し、その結果、アスコルビン酸の量を 5 週間の保存の期間中に元の量の 3 分の 1 に減少させることを示している。光の効果が除去された、他の点では同様の保存試験では、アスコルビン酸の約 75 % が試験の終了後に残った。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上述の驚くべき観察は本発明の基礎となり、本発明により前記の包装材中の光及びUV線

10

20

30

40

50

の透過の有害問題は排除されることができる。本発明は、光およびUV線からの保護を提供し、外見がアルミニウムホイルに似ている、包装板紙の上に塗布される、ヒートシール可能なコーティングとして、ポリマーをベースとする組成物を使用する方法において、該組成物は押出又は共押出フィルム又はコーティングに特に適しており、該組成物は、熔融粘度（MFR₂）が0.5～20g/10分のポリマーを含むこと及び0.05～0.5重量%の黒色顔料及び5～25重量%の白色顔料が該ポリマーにブレンドされていて、それにより該組成物は灰色に着色されており、光および紫外線を吸収するようにされていることを特徴とする方法である。

【0007】

本発明の組成物の吸収特性は、原則として吸収性の黒色顔料の存在に基づく。特に効率的な黒色顔料はカーボンブラックであり、カーボンブラックは低濃度でも既に望ましい光及びUV保護を提供し、毒性がなく、ヒートシーリングにも耐え、食品包装用に意図されたコーティング組成物に適している。

【発明の実施の形態】

【0008】

組成物に取り込まれるべき前記の白色顔料は、最も好適には、二酸化チタンであり、これはそれ自体はフィルム又はコーティングの光又はUV線の透過を大きく減少させるわけではないが、その主な意義は、黒色顔料といっしょになって、前記組成物に灰色の色合いを与えることである。組成物を灰色に着色することにより、それから形成されるフィルム又はコーティングの外見は、包装材で伝統的に使用されるアルミニウムホイルに類似させられる。消費者は、長年使われてきたアルミニウムホイルに慣れているので、もし該材料の外見が慣れているものの外見に似ているならば、該材料がマーケットで賛同を得るのに非常に際立って有利である。対応する外見は黒色顔料だけでは達成されなかったであろうし、前述の本質的な有利性はしたがって達成されないままであっただろう。

【0009】

包装材用の本発明の組成物において、厚さ5～60g/m²の、特にヒートシーリング層では好適には20～50g/m²の押出し又は共押出し層において、所望の光及びUV吸収が達成され得る灰色の保護層を該組成物が形成することが要求される。

【0010】

該組成物の基本成分である本発明のポリマー成分は、好適にはポリオレフィン、例えば、要求される0.5～20g/10分の熔融粘度を有する低密度ポリエチレン（PE-LD）である。

【0011】

本発明の組成物における随意的な追加的成分はモレキュラーシーブ、例えばアルミノケイ酸ナトリウムであり、その目的は起こりうる匂いの吸収剤として作用することである。

【0012】

本発明の組成物中の前記成分の重量限界は、好適には、ポリマーは75～95重量%、白色顔料は5～25重量%、黒色顔料は0.05～0.5重量%、およびモレキュラーシーブは0～0.05重量%である。

【0013】

該組成物のポリマー成分は低密度ポリエチレンであってもよく、組成物中のその量は75～95重量%、好適には80～90重量%、最も好適には85～90重量%である。白色顔料は最も好適には二酸化チタンであり、組成物中のその量は5～25重量%、好適には10～20重量%、最も好適には10～15重量%である。黒色顔料は最も好適にはカーボンブラックであり、組成物中のその量は0.05～0.5重量%、好適には0.10～0.30重量%、最も好適には0.10～0.20重量%である。該組成物に組み込まれることが可能なモレキュラーシーブは、最も好適にはアルミノケイ酸ナトリウムであり、組成物中のその量は、多くて0.5重量%、好適には0.10～0.30重量%、最も好適には0.15～0.25重量%である。約88重量%の低密度ポリエチレン、約12重量%の二酸化チタン、約0.15重量%のカーボンブラック、および約0.2重量%のア

10

20

30

40

50

ルミノケイ酸ナトリウムを含む本発明の組成物が特に有利であることが見出された。

【0014】

該組成物で使用される低密度ポリエチレンの密度は $912 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ 、好適には $915 \sim 932 \text{ kg/m}^3$ 、最も好適には $915 \sim 930 \text{ kg/m}^3$ であってもよい。本発明によると、ポリエチレンの熔融粘度は $0.5 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、好適には $1 \sim 15 \text{ g/10分}$ 、最も好適には $3 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。特に有利なのは、高圧フリーラジカル重合により製造される低密度ポリエチレンであり、該ポリエチレンは長い側鎖に富み、高い熔融強度があり、そのために良好な加工性を有する。可能性のある選択は、エチレン及びより高級な α オレフィンの触媒共重合又はクロム、チーグラマー・ナッタあるいはメタロセン触媒を用いて製造される線状低密度ポリエチレンであってもよい。長い側鎖は、ジェン又は2つの末端二重結合を含むポリエンをモノマーとして用いることにより製造される。

10

【0015】

代替方法としては、ボルスター (Borstar) テクノロジーで製造されるポリエチレンが該組成物で使用されることができ、そのポリオレフィンボルスターテクノロジーで製造されるポリエチレンであり、その密度は $927 \sim 962 \text{ kg/m}^3$ 、好適には $945 \sim 960 \text{ kg/m}^3$ であり、熔融粘度は $0.5 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、好適には $1 \sim 15 \text{ g/10分}$ 、最も好適には $3 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。ボルスターテクノロジーに関して、フィンランド出願第970121号が引用され、これは引用する事により本明細書の一部として取り込まれる。

20

【0016】

該組成物に約0.10重量%のカーボンブラックを入れると、十分な光及びUV保護が一般的に実際に達成され、0.20重量%が上限であり、前記保護を考えるとこれを超えることはもはや必要ない。しかし、該組成物に所望の灰色を求めるときには、前記上限は超えられることができる。0.5重量%を越えるカーボンブラックの濃度では、該組成物の色は非常に濃くなるので、もはやアルミニウムに類似してはいない。最良の光及びUV保護を達成するために、カーボンブラックは該組成物中にできるだけ小さな粒子として添加されなければならない。平均粒子サイズは好適にはせいぜい200nmで、最も好適には約20nmである。

【0017】

該組成物に使用される二酸化チタンには、できるだけ高純度が要求され、それは有機化学的又は無機化学的にできるだけ加工されていないものでなければならない。不純物は押出温度で反応し、その結果、ポリマーの品質を減じる可能性がある。該組成物に入れられるべき二酸化チタンの量は、添加されるカーボンブラックの量に依存し、それらの相互関係が該組成物の灰色の色調を決める。二酸化チタン濃度の上限25重量%は実際には、この限度より上では該組成物の押出易さが減少し始めるという事実によって設定されている。下限の5重量%では、適切な灰色を生み出すカーボンブラックの量が低下して、光及びUV保護が低下し始める。二酸化チタン粒子の平均サイズは好適には $1.8 \mu\text{m}$ 以下であり、最も好適には約 $0.18 \mu\text{m}$ である。

30

【0018】

とりわけ、UOPによりAbsent 3000の商品名で市販されているアルミノケイ酸ナトリウムがモレキュラーシーブとして適切である。

40

【0019】

本発明の組成物の製造は、顔料をポリマーに予混合物 (マスターバッチ) として添加することにより実施されるのが最善である。本発明に適切なそのような製品は例えばプレミックスプレホワイト18-50の名前で販売されている二酸化チタン混合物、及びプレミックスプレブラック710-03の名前で市販されているカーボンブラック混合物である。

【0020】

本発明は、アルミニウムホイルに似た外観を有し、光及びUV線に対する保護を提供する、包装板紙の上に広げられるコーティングとして、顔料で灰色に着色されたポリマーペー

50

ス組成物を使用することにも関する。

【0021】

【実施例】

本発明を試験するために、0.12重量%のカーボンブラックと7.5重量%の二酸化チタンが低密度ポリエチレンに混合された組成物が製造された。漂白パルプから製造された、重さ240 g/m²の包装板紙の上に、5 g/m²のシーリングポリマー（EVOH）及び6 g/m²のポリマー性結合剤がコーティングとして塗布され、本発明にしたがって灰色に着色された前記組成物45 g/m²から、一番上のヒートシーリング層が形成された。同様に製造されたポリマーコーティングされた包装板紙が対照材料として使用され、それは一番上のヒートシーリング層に添加された染料顔料を含んでいなかった。保存温度23℃と9℃で、包装板紙のヒートシールされた閉鎖カートン内に、りんごジュースが保存された。充填時と保存期間2週間及び5週間後に、ジュース中のアスコルビン酸濃度が測定された。結果は以下の表にまとめられた。

【0022】

【表1】

表

りんごジュース中のアスコルビン酸濃度 (mg/l) の変化

保存期間	0	2週間	4週間
本発明 9℃	450	395	355
本発明 23℃	450	355	340
対照 9℃	450	375	155
対照 23℃	450	275	145

【0023】

本発明により達成されるべき、パックジュース中のアスコルビン酸の保存におけるかなりの改良が結果から見られることができる。

【0024】

可視光の波長領域の光透過に対する本発明のコーティング組成物に取り込まれた顔料の効果が、試験でテストされ、そこで測定された曲線が添付の図1及び2に示されている。測定の対象は、本発明のコーティング組成物を含む多層包装材を含んでおり、対照製品は公知の従来技術の多層包装材であった。

【0025】

図1において、曲線1は漂白パルプの板紙から得られたものであり、その重さは240 g/m²であり、顔料が添加されていない透明のポリエチレン（PE-LD）20 g/m²をコーティングとして有しており、曲線2は同様にコーティングされた漂白パルプの板紙から得られたものであり、その重さは300 g/m²であり、曲線3は同様にコーティングされた非漂白パルプの板紙から得られたもので、重さは239 g/m²であり、本発明を例証する曲線4は漂白パルプの板紙から得られたものであり、重さは240 g/m²であり、0.12重量%のカーボンブラックと7.5重量%の二酸化チタンを組成物にブレンドすることにより灰色に着色された本発明のポリエチレン組成物（PE-LD）20 g/m²を含むコーティング組成物を有していた。

【0026】

図1の曲線1と2を比較することにより、漂白パルプから製造された板紙の薄化により引き起こされる光透過の増大が観察されることができ。さらに曲線3は、該板紙は非漂白パルプで製造されているので、本質的な光透過問題が起きていないことを示す。曲線4に従う実質的に対応する光浸透性が、白および黒の顔料を用いて灰色に着色された本発明の

ポリマー組成物で板紙をコーティングすることにより達成された。

【0027】

図2は、図1と同様に測定された光透過曲線を含んでおり、二酸化チタンとカーボンブラックの光の吸収に対する効果を示している。従来技術を表す曲線2及び本発明を表す曲線4は図1のこれらと同じである。曲線5は、重さ300 g/m²を有し、7.5重量%の二酸化チタンを含むポリエチレン (PE-LD) の20 g/m²でコーティングされた漂白パルプの板紙から得られた。曲線6は同じベース板紙から得られたのであるが、そのコーティングは、白く染色された前記ポリエチレン17 g/m²とそれとブレンドされた灰色に着色された前記ポリエチレン3 g/m²を含んでいた。図2の曲線を比較することにより、二酸化チタンの光透過性の減少効果は相対的に小さいが、0.018重量%の濃度です

10

でカーボンブラックは材料を透過する光を、顔料の添加なしの場合のレベルの3分の1未満まで減少させることがわかる。

【0028】

異なる実施態様は上記の実施例に制限されないことは当業者には明白であるが、実施態様は添付された請求項の範囲で変化する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 光透過を示すグラフ

【図2】 光透過を示すグラフ

【図1】

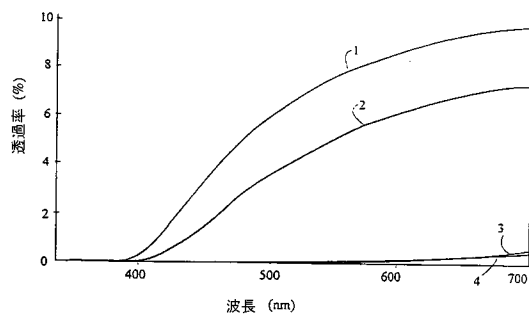


図1

【図2】

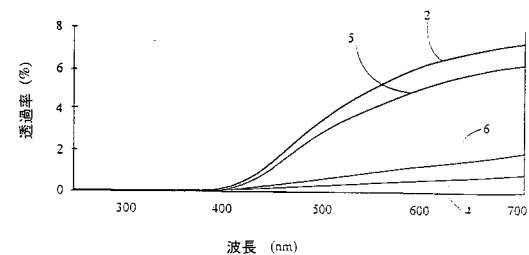


図2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/34</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>23/06</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/32</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>123/06</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>	<i>(2006.01)</i>

<i>C 0 8 K</i>	<i>3/34</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>23/06</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/32</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>123/06</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>

(72)発明者 ファハラ, マルッティ
フィンランド国 0 6 4 0 0 ポルホー, ティラノミスタジャンティエ 1 ザ ファースト (番地なし)

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特開平02-079040 (JP, A)
特開平11-091042 (JP, A)
特表平05-507759 (JP, A)
特表2003-530254 (JP, A)
特開平08-113678 (JP, A)
特開平06-263940 (JP, A)
特開平08-011157 (JP, A)
国際公開第99/061245 (WO, A1)
特開平06-135439 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14
C08K 3/00- 13/08
B32B 1/00- 35/00
C08J 5/00- 5/02
C08J 5/12- 5/22
C09D 1/00- 10/00
C09D 101/00-201/10