

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6568946号
(P6568946)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl. F I
D 2 1 H 27/26 (2006.01) D 2 1 H 27/26
D 2 1 H 17/28 (2006.01) D 2 1 H 17/28

請求項の数 15 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-541857 (P2017-541857)	(73) 特許権者	517272666
(86) (22) 出願日	平成27年2月4日 (2015.2.4)		アールストロム・ムンクショー・デッティンゲン・ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2018-504533 (P2018-504533A)		ドイツ・72581・デッティンゲン・シユヴァルベンシュタット・1
(43) 公表日	平成30年2月15日 (2018.2.15)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/050851		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02016/124977	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開日	平成28年8月11日 (2016.8.11)		弁理士 実広 信哉
審査請求日	平成30年1月18日 (2018.1.18)	(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	クロード・ペラン
			フランス・F-38260・モンテ・ドゥ・サン・コール・340

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオポリマーナノ粒子を含む、予備含浸された化粧原紙を製造するための組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化粧被覆材料のための予備含浸された化粧原紙であって、バイオポリマーナノ粒子を含み、前記バイオポリマーナノ粒子が、1以上の種類のデンブンを含む、化粧原紙。

【請求項2】

石油系ポリマーラテックスバインダー及びバイオポリマーナノ粒子を含む含浸組成物を化粧原紙に含浸させることによって得られる、請求項1に記載の予備含浸された化粧原紙。

【請求項3】

前記石油系ポリマーラテックスバインダーが、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリルコポリマー、及びスチレンアクリル誘導体コポリマー、並びにそれらの混合物の群から選択される、請求項2に記載の予備含浸された化粧原紙。

【請求項4】

前記バイオポリマーナノ粒子が少なくとも50%のデンブンから作られている、請求項1~3のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙。

【請求項5】

バイオポリマーナノ粒子と石油系ポリマー(1又は複数)の乾燥質量比が、20:80~80:20の範囲である、請求項2~4のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙。

【請求項 6】

前記バイオポリマーナノ粒子の数平均粒径 D_{50} が、ナノ粒子トラッキング解析法によって測定して 1000 nm 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙。

【請求項 7】

デンプンが、40 ~ 200 の間の温度で加工され、架橋剤がその加工のあいだに存在し、デンプンはその加工のあいだ、剪断力を受ける、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙。

【請求項 8】

前記バイオポリマーナノ粒子の分子量多分散指数 M_w / M_n が、ゲル浸透クロマトグラフィによって測定して 2 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙。

10

【請求項 9】

化粧原紙に、石油系ラテックス及びバイオポリマーナノ粒子の分散物を含む含浸組成物を含浸させる工程を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙を製造する方法。

【請求項 10】

前記化粧原紙が、含浸前に、100 ~ 1500 mL / 分の範囲のベントセン気孔率を有する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記含浸組成物が、石油系ポリマーラテックスバインダーとバイオポリマーナノ粒子を含み、前記石油系ポリマーが、スチレンコポリマー、スチレン-アクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリルコポリマー、及びスチレンアクリル誘導体コポリマー、並びにそれらの混合物を含めたラテックスポリマーからなる群から選択される、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

23 における含浸組成物の粘度が、150 mPa · s 以下である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

含浸組成物の乾燥固形分含有量が 20 ~ 40 % である、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 14】

化粧原紙が、含浸組成物の乾燥質量が化粧原紙の質量の 10 ~ 25 % の範囲となる量の含浸組成物で処理される、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の予備含浸された化粧原紙を含む、又は請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法で製造された予備含浸された化粧原紙を含む、化粧被覆材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、「プリプレグ」又は「プリップ (prip)」ともよばれる、予備含浸された化粧原紙、及びそれから得られる化粧被覆材料に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧紙 (Decorative paper) は、一般に、家具製造において及び室内用建具において表面を覆うために使用される。

【0003】

化粧紙には 2 つのカテゴリーが存在し、すなわち、一方は高圧ラミネート (HPL) 又は低圧ラミネート (LPL) のための紙であり、他方はフォイル加工 (foil application

50

)のための予備含浸された紙である。

【0004】

HPL又はLPL用の紙は、抄紙機で作られ、印刷され、そしてオフラインで含浸された化粧紙である。

【0005】

高圧ラミネートは、互いに上に積ねられたいくつもの含浸された紙を一緒に加圧することによって形成される積層体(ラミネート)である。通常、そのような高圧ラミネートは、表面の抵抗性を生み出す一番上の透明な上張り、樹脂が含浸された化粧紙、及び1つ以上の含浸されたフェノール樹脂クラフト紙によって構成される。下張りは、例えば、パーティクルボード若しくは木質チップボード、又は合板である。

10

【0006】

低圧ラミネートの場合には、合成樹脂で含浸された化粧紙が、低圧を用いて、直接下張り、例えば、パーティクルボード上に押し付けられる。

【0007】

HPL又はLPLにおいて、含浸された紙の樹脂含有量は比較的高く、大体、紙と同じ質量の樹脂であり、樹脂は、含浸された紙どうしの間又は下張りの上への接着に用いられる。

【0008】

プリプレグは、HPL又はLPL用のこれらの含浸された紙とは区別されるべきであり、なぜなら、この紙は抄紙機においてオンラインで樹脂が含浸され、次に印刷され、ラッカーが塗られるからである。

20

【0009】

予備含浸された紙においては、樹脂含有量は、HPL又はLPL用の含浸された紙ほどには高くなく、紙を下張りに接着させるために接着剤が使用されなければならない。

【0010】

予備含浸された紙を作るための紙への含浸は、対称的なやり方で紙の両面に行われる。上面は、印刷され、ラッカーが塗られる面であり、底面は、下張りに接着される面である。

【0011】

良好なラッカー塗布は、ラッカーがほとんど紙の表面に残って、滑らかかつ光沢のある表面が得られることを必要とする。

30

【0012】

それとは対照的に、接着は、接着剤が紙の中により深く浸透して、剥離に対抗する高い抵抗性を達成することを必要とする。

【0013】

一般的に言って、良好にラッカーが持ちこたえるようにするためには、閉じた表面が望ましく、良好な接着性を得るためには、オープン構造が望ましい。

【0014】

予備含浸は、したがって、これらの具体的な2つの反対の要求に、満足できるやり方で対処しなければならない。これは、典型的には、ラテックスコポリマー成分と水溶性成分を有する予備含浸組成物を用いることによって達成される。

40

【0015】

さらに、予備含浸体は、化粧紙にとって望ましいその他の特性を、好ましくは満足すべきであり、一般に、それには、下張りの被覆を向上させるための高い不透明性、均一なシート形成、及び均一な樹脂の取り込みのためのシートの坪量、高い耐光堅牢度、印刷されるパターンの良好な再現性のための色の高い純度及び均一性、スムーズな含浸工程のための高い湿潤強度、必要とされる程度の樹脂による飽和を得るための適切な吸収性、及び乾燥強度(これは、抄紙機における巻き取り操作において及び印刷機における印刷のために重要である)、良好な内部接着、良好な印刷性が含まれ、紙は加工工程時、例えば、のこぎりによる切断又はドリルによる穴あけ時にほつれてはならない。

50

【 0 0 1 6 】

予備含浸された化粧原紙の例は、米国特許第 8 3 4 9 4 6 4 B 2 号明細書に開示されている。それは、少なくとも 1 つのポリマーラテックスを含む含浸樹脂と、特有の分子量分布及び 6 ~ 2 3 の多分散指数 M_w / M_n をもつ、熱又は酸化により分解されたデンプンの溶液で含浸された原紙を含んでいる。

【 0 0 1 7 】

その他の予備含浸された化粧原紙は、欧州特許第 0 6 4 8 2 4 8 B 1 号明細書に開示されており、そこでは含浸組成物は、スチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸ブチルコポリマーの分散液と、ポリビニルアルコール (P V O H)、ポリビニルアセテート (P V A c)、ゼラチン、及びデンプンから選ばれるバインダーの水性組成物とを含む。好ましい組成物は、50 質量部の 5 ~ 1 5 % の間のポリビニルアルコール溶液と、50 質量部のスチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸ブチルコポリマー分散液とを含む。

10

【 0 0 1 8 】

デンプンは、その天然型において、水に不溶性の複雑な炭水化物ポリマーである。予備含浸された紙の用途においてバインダーとして作用するためには、それは可溶化されなければならない。それは、その高い分子量の天然型 (しかしその場合は非常に低濃度でゲルになる) であるか又は好ましくは、その分子量が通常は顕著に低くされている加工型であることができる。一般的な例は、エチル化デンプンであり、これはある低レベルのヒドロキシエチル官能性を含み、結果として生じる加工デンプンは大きく低下した分子量を有する。多くのその他の加工デンプンが知られており、それには、リン酸化変性、酸分解変性、及び熱変性澱粉が含まれる。これらの天然及び加工デンプンは、可溶性デンプン溶液をもたらすために加熱調理されなければならない。いくつかの大きく変性された又はアルファ化された (食品用途に用いられる) デンプンは、少なくとも部分的に冷たくても溶けることができる一方、ほとんどの市販されている加工デンプンはデンプン溶液をもたらすためには加熱調理されなければならない。デンプンはしばしば植物の果実、種子、又は塊茎にみられる。デンプン製品のための 4 つの主要な資源は、コーン、ジャガイモ、小麦、及びコメである。

20

【 0 0 1 9 】

デンプンは、アミロース及びアミロペクチンとよばれる 2 つのポリマー炭水化物 (多糖類) の混合物である。

30

【 0 0 2 0 】

アミロースとアミロペクチンの相対的含有量は、種の間で変わる。

【 0 0 2 1 】

断片化されたデンプンは、欧州特許第 1 3 6 0 2 0 9 B 1 号明細書に記載されている。

【 0 0 2 2 】

米国特許第 6 , 6 7 7 , 3 8 6 号明細書は、バイオポリマーナノ粒子の製造方法を開示しており、その方法では、バイオポリマーは剪断力を用いて可塑化され、その工程時に架橋剤が好ましくは添加される。その工程の後、バイオポリマーナノ粒子は、水性媒体中に、4 ~ 4 0 質量% の濃度に分散されることができる。これが、典型的には 4 0 0 n m 未満の平均粒径によって特徴づけられるバイオポリマーナノ粒子をもたらす。この 6 , 6 7 7 , 3 8 6 号明細書に記載された発明の 1 つの態様では、バイオポリマーはデンプンである。米国特許第 6 , 6 7 7 , 3 8 6 号のナノ粒子のいくつかの使用が、以下のものに見ることができる: (i) 米国特許第 7 , 1 6 0 , 4 2 0 号明細書、これは製紙用パルプスラリー中のウェットエンド添加剤としての、あるいは表面サイズ剤として紙の表面に適用される、バイオポリマーナノ粒子の使用を記述している; (ii) 米国特許第 6 , 8 2 5 , 2 5 2 号明細書、これは着色されたコーティング組成物中のバインダーにおけるバイオポリマーナノ粒子の使用を記述している; (iii) 米国特許第 6 , 9 2 1 , 4 3 0 号明細書、これは環境に優しい接着剤におけるバイオポリマーナノ粒子の使用を記述している; 及び (iv) 米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 2 4 1 3 8 2 号明細書、これは段ボールを製造するための接着剤におけるバイオポリマーナノ粒子の使用を記述している。

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】米国特許第8349464B2号明細書

【特許文献2】欧州特許第0648248B1号明細書

【特許文献3】欧州特許第1360209B1号明細書

【特許文献4】米国特許第6,677,386号明細書

【特許文献5】米国特許第7,160,420号明細書

【特許文献6】米国特許第6,825,252号明細書

【特許文献7】米国特許第6,921,430号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2004/0241382号明細書

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

好ましくは、良好な印刷性、良好なラッカー塗装、良好な接着性、及びその他の望ましい特性を保ちながら、含浸組成物中の合成樹脂の量を低下させるため、又は水溶性バインダーの必要性を避けるため、あるいはその両方のために、予備含浸された化粧原紙をさらに改善する必要がある。

【0025】

本発明は、バイオポリマーに基づくナノ粒子を含む、化粧被覆材料のための予備含浸された化粧原紙による結果として、この要求を満足させることを目指している。

20

【課題を解決するための手段】

【0026】

本明細書に記載した新しい予備含浸された化粧原紙は、化粧原紙を含浸組成物で含浸することによって得られ、その組成物は、1)石油系ポリマー粒子及び2)バイオポリマーナノ粒子を含むラテックスである。石油系ポリマーは、スチレンコポリマー、スチレン-アクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリルコポリマー、及びビニルアクリルコポリマー、並びにそれらの混合物を含むがこれらに限定されないラテックスコポリマーからなる群から選択される。バイオポリマーナノ粒子は、上述したように、米国特許第6,677,386号明細書及びそれに関連する刊行物のものから好ましくは選択される。バイオポリマーナノ粒子は、低粘度で高固形分の水中分散物などの1つ以上の特性によって場合によっては特徴づけられ、400nm未満のドミナントサイズレンジ(dominant size range)を有し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定して2以下の多分散指数(M_w/M_n)を有し、又は1,000,000Da以上の分子量を有する。本発明のいくつかの態様では、バイオポリマーはデンプンである。GPC分析は、示差屈折計及び光散乱検出器(90°及び15°における光散乱を測定する)を備えたPL220GPCシステムを使用して行った。このGPCは以下のカラムを(直列に)備えていた:1つのガードカラム、1つの高MW混合カラム(分離範囲500Da~10,000,000Da)Agilent PL gel 10µm Mixed B。移動相は、70において、DMSO中0.05M LiBrだった。40

システムの較正のために、示差屈折計及び光散乱検出器は、American Polymer Standards社から購入したPullulan 110K standardを用いて較正した。データを集め、Cirrus Multi software version 3.4.1を使用して分析した。"X"Kより下のパーセント割合は、以下のように計算した:($\log M$ フィッティングからの"X"Kより小さな濃度応答)/(回収されたサンプルの濃度応答) $\times 100\%$ 。以下のサンプル調製法を用いた:サンプルを1.0mg/mLの濃度で移動相に溶かし、65において夜通し加熱し、0.45ミクロンのテフロン(登録商標)メンブランフィルター上で濾過し、100µL注入液を各サンプルに対して3通り作った。分析については、分子量計算はDMSO中のアミロペクチンに対する文献値である $d_n/d_c = 0.066$ に基づいた。

30

40

【0027】

50

本発明による予備含浸された化粧原紙は、より低コストであり、より容易に調製され、あるいは環境的な責任がある代替物が作られることをもたらしうるが、なぜなら、含浸組成物中のバイオポリマーに基づくナノ粒子の存在が、含浸組成物中の石油系ポリマーラテックスの量、又は水溶性もしくは石油系の共バインダー (co-binder) の量、又はそれら両方を低減することを可能にするからである。

【0028】

驚くべきことに、本発明にしたがって作った予備含浸された紙は、良好な接着性及び良好なラッカー塗装性についての2つの非常に異なり且つ通常は反対の要求を十分に満たすと同時に、良好な内部の結合も保つ。また非常に予期せぬことに、本発明にしたがって作った少なくともいくつかの予備含浸された紙は、たとえPVOHなどの可溶性バインダー成分が除外された場合でも、全ての品質上の要求を十分に満たす。欧州特許第0648248号明細書中の好ましい配合物に対して、バイオポリマーナノ粒子での任意選択による部分的な石油系ラテックスバインダーの置き換えは、PVOHバインダーの完全な置き換えと組み合わせて、予期せぬ結果をもたらす。特に、PVOHは石油系ラテックスバインダーの結合強度の2倍より大きな結合強度を有することが知られていることを考えればそうである。

10

【0029】

バイオポリマーナノ粒子と石油系ポリマー (1又は複数) の乾燥質量比は、好ましくは20:80~80:20の範囲、さらに好ましくは40:60~70:30の範囲である。

20

【0030】

さらに、本発明の例示の態様は良好な剛性を示し、これはバイオポリマーナノ粒子の内包に起因する。向上した剛性は、ロールではなく、シートにおけるラミネートに特に有利である。

【0031】

本方法の経過を通じて、汚い集積物の蓄積のおそれが、含浸組成物の乾燥後に低減され、それは含浸組成物中のバイオポリマーナノ粒子の含有量によるものである。これは別の顕著な且つ全く予測していなかった本発明の任意的な利点である。

【0032】

バイオポリマーナノ粒子

ナノ粒子はバイオポリマーから作られ、バイオポリマーには、天然デンプン又は加工デンプンであってよいデンプン、タンパク質、その他のバイオ系材料、又はそれらの混合物が包含されるがこれらに限定されない。

30

【0033】

バイオポリマーナノ粒子は、米国特許第6,677,386号明細書及び米国特許出願公開第2011/042841号明細書に記載されている反応押出法によって好ましくは製造される。

【0034】

本発明の1つの好ましい態様では、バイオポリマーはデンプンである。デンプンは好ましくは天然デンプンである。デンプンは、例えば、カチオン性基、カルボキシメチル基で、アシル化反応、リン酸化反応、ヒドロキシアルキル化反応、酸化などによって、予め変性されていてもよい。複数のデンプンの混合物を用いることができ、あるいはデンプンとその他のバイオポリマーの混合物を用いることもでき、少なくとも50%のデンプンを含むものが好ましい。特に好ましいものは、高アミロペクチンデンプン、例えば、低アミロースデンプン、すなわち、少なくとも75%、特に少なくとも90%のアミロペクチンの含有量を有するデンプン、例えば、ワックス状デンプン (waxy starch) である。

40

【0035】

デンプンは、塊茎又は根茎のデンプン、並びにコーンスターチ、塊茎粉末、根茎粉末、及びコーン粉末から選択できる。塊茎又は根茎のデンプンは、ジャガイモデンプン及びタピオカデンプンからなる群から選択してよい。デンプンは、トウモロコシデンプン及び小

50

麦デンプンからなる群から選択してもよい。

【0036】

バイオポリマーナノ粒子の数平均粒径 D_{50} は、ナノ粒子トラッキング解析法(NTA)によって測定して、好ましくは1000nm以下、さらに好ましくは400nm以下である。NTAは、顕微鏡、デジタルカメラ、青色レーザー、及びNanoSight NTA 2.3ソフトウェアを備えたNanoSight LM20ユニットを使用して行った。サンプルを分散させるために用いた目標濃度は0.01%(w/w)だった。典型的には、最低30~60秒のビデオクリップが、サンプル解析には十分だったが、より長い時間を、より増大した正確性のために用いることができる。NTAの顕微鏡は、(例えば、動的光散乱におけるような典型的な平均化された全体の応答とは対照的に)個々の粒子群のサンプリングを可視化し、トラッキングし、分析する方法を提供し、それは、それらのブラウン運動の相互関係を比較し(粒子の実際の速度は粒径に関連し、すなわち、より速いことは、より小さな粒子を意味する)、それらの拡散係数を計算して、粒子のそのサンプリングに対する粒径及び粒径分布をもたらすことによる。分散液中に含まれる粒子は光によって可視化され、それらはレーザー光源によって光を照射されると散乱する。散乱された光はデジタルカメラによって捕えられ、各粒子の動きはソフトウェアによってフレーム毎に追跡される。粒径(球に相当する流体力学的半径)は、ストークス-アインシュタインの式を用いて粒子の動きの速度を代入することによって計算される。

10

【0037】

ナノ粒子の分子量多分散指数 M_w/M_n は、GPCによって測定して、好ましくは2以下である。バイオポリマーナノ粒子の平均分子量は、好ましくは、少なくとも1,000,000Daである。

20

【0038】

ナノ粒子を得るためには、デンプン系材料は、40~200の間、例えば、100~200の間の温度において、好ましくは押し出され、架橋剤が好ましくはその加工の間存在しており、デンプン系材料はその加工の間、ヒドロキシル溶媒中に溶かされ又は分散されており、そのデンプン系材料はその加工の間、剪断力、好ましくは少なくとも100J/gデンプン系材料、さらに好ましくは少なくとも400J/gデンプン系材料の機械エネルギーの入力に相当する剪断力を受け、そのデンプン系材料は、その加工の間、好ましくは少なくとも50質量%の乾燥物含有量を有する。架橋剤は、例えば、ジアルデヒド又はポリアルデヒド、例えばグリオキサールであってよい。米国特許第6,677,386号明細書及び米国特許出願公開第2011/042841号明細書(これらの内容は参照により本願に援用する)は、本発明にしたがって用いられるバイオポリマーナノ粒子を製造するための方法を開示している。

30

【0039】

予備含浸された化粧原紙を製造する方法

本発明のさらなる目的は、上で定義した本発明の予備含浸された化粧原紙を製造するための方法であって、その方法は、化粧原紙を、バイオポリマーナノ粒子の分散液を含む含浸組成物で含浸する工程を含む。

【0040】

典型的な含浸組成物は、比較的低粘度と比較的高い固形分含有量を有する。この態様の予期せぬさらなる利点は、そのような高い固形分含有量にかかわらず、化粧抄紙機での良好な流れ性である。

40

【0041】

この化粧原紙は、含浸前には、100~1500mL/分、好ましくは300~1000mL/分の範囲のベントセン気孔率(Bendsten porosity)を好ましくは有する。気孔率は、NF ISO 5636-3に準拠して測定される。

【0042】

含浸組成物は、好ましくは水性組成物であり、好ましくは石油系ポリマーラテックスバインダーとバイオポリマーナノ粒子を含み、その石油系ポリマーは、好ましくは、スチレ

50

ンコポリマー、スチレン-アクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリルコポリマー、及びスチレンアクリル誘導体コポリマー、並びにそれらの混合物を含めたラテックスポリマーからなる群から選択され、バイオポリマーナノ粒子と石油系ポリマー（1又は複数）の乾燥質量比は、好ましくは、20：80～80：20、最も好ましくは40：60～70：30の範囲である。

【0043】

含浸溶液は、好ましくは、バイオポリマーナノ粒子の水性分散液を、石油系ポリマーラテックスバインダーと混合することによって得られる。バイオポリマーナノ粒子分散液の固形分含有量は、水性分散液の全質量の15～35%、最も好ましくは25～35%であり、その水性分散液は、好ましくは、バイオポリマーナノ粒子の4～6質量%の尿素を添加することによって調製される。

10

【0044】

23における含浸組成物の粘度は、100rpmで、No.2のスピンドルを使用して、ブルックフィールド粘度計で測定して、25%固形分において、好ましくは、150mPa・s以下、好ましくは約40～約100mPa・sである。

【0045】

含浸組成物の乾燥固形分含有量は、好ましくは、20～40%、好ましくは25～35%の範囲である。

【0046】

化粧原紙は、含浸組成物の乾燥質量が化粧原紙の10～25質量%、好ましくは約15～約20%の範囲となるように、含浸組成物で処理される。

20

【0047】

本発明のさらなる目的は、上述した方法によって製造されたあるいは上述した本発明の予備含浸された化粧原紙を含む化粧被覆材料である。

【実施例】

【0048】

例

以下の例は、本発明を説明するために役立つものであって、如何なる意味でも本発明を限定することを意図していない。実際に、本明細書に示され、記載されたものに加えて、本発明の様々な変形が、先の記載及び以下の例から当業者には明らかになり、添付した特許請求の範囲内に入るであろう。比較例と比べて、本発明にしたがって作られた予備含浸された化粧原紙の特性を評価するために、試験を行っている。

30

【0049】

用いたラッカーは、硬化剤9021.2と混ぜた5364.1であり、これらの両方ともPlantag社から入手した。

【0050】

対照例 A

この予備含浸された紙は、全てが合成石油系のバインダーシステムを用いて欧州特許第0,648,248B1明細書の教示にしたがって作られ、バインダーシステムは主ラテックスバインダーと、水溶性ポリビニルアルコール(PVOH)共バインダーを含む。

40

【0051】

対照例 B

この予備含浸された紙は、CARGILL社の参照番号07311のデンプンを用いて米国特許第8,349,464号明細書の教示にしたがって作られる。このデンプンは、25質量%固形物含量で調製されている。

この例におけるデンプン/ポリマーラテックスの乾燥質量比は60：40である。

【0052】

対照例 C

この予備含浸された紙は、CARGILL社の参照番号07325のデンプンを用いて米国特

50

許第 8, 349, 464 号明細書の教示にしたがって作られる。このデンプンは 25 質量 % 固形分含有量で調製されている。

個の例におけるデンプン / ポリマーラテックスの乾燥質量比は 60 : 40 である。

【 0053 】

例 1 ~ 4

例 1 ~ 4 は、本発明にしたがって作られ、バイオポリマーナノ粒子 (EcoSynthetix Corporation から供給されたもの) に対するポリマーラテックスのそれぞれの比は、80 : 20、60 : 40、40 : 60、20 : 80 である。バイオポリマーナノ粒子の水性ラテックス分散液は、35.7 質量 % の固形分含有量で調製されている。

【 0054 】

全ての例について、含浸組成物の詳細は下の表に示されている。

【 0055 】

別段の規定のない限り、割合は質量比である。

【 0056 】

原紙は、100% ユーカリパルプ又は最大で 20% の 58 gsm の長繊維を含む繊維組成物から作られている。リファイニングは約 30°SR であり、含浸前で 100 ~ 1000 mL / 分のベントセン気孔率 (Bendsten porosity) を有するように調節されている。酸化チタンが 23% 灰分量まで添加され、エピクロロヒドリンなどの湿潤紙力剤が原紙に対して 0.3% ~ 1% 固形分で添加されている。

【 0057 】

この原紙は、オンラインで、適用された含浸組成物で処理され、処理はサイズプレスを使用し、次に 120 で 2.5% の水分レベルになるまで乾燥されている。

【 0058 】

10

20

【表 1】

	対照例 A	対照例 B	対照例 C	例 1	例 2	例 3	例 4
バイオ系バインダー %	0%	60%	60%	80%	60%	40%	20%
水	10.4	115.0	80.0	80.0	85.0	101.0	115.0
Cargill 07311		240.0					
Cargill 07325			240.0				
バイオポリマーナノ粒子 (1)				224.1	168.1	112.0	56.0
ポリマーラテックス (2)	160	80.0	80.0	40.0	80.0	120.0	160.0
PVOH (3)	200						
固形分含有量	27.0	23.0	25.0	29.1	30.0	30.0	30.2
粘度 100trs (cps)	60	200	65	75	70	50	40
保持量 %/ 処理した紙	19.7	16.6	19.3	18.7	20.0	21.7	20.3
ベントセン気孔率 (ml/min)	15	64	124	138	121	76	40
内部結合 SM (J/m ²)	2400	1150	1200	1200	2200	2300	2400
水 Cobb 試験 1 分 上側 / 裏側 (gsm)	13.8 / 14.7	20.7 / 21.2	18.9 / 19.7	31.0 / 33.7	23.7 / 25.2	17.6 / 18	13.5 / 14.3
Tesa 試験	1	5	3	3	1	1	1
光沢(グロス)60° 8 gsm のラッカー (%)	29.4	28.3	27.1	28.4	27	29.1	29.8
接着性	劣る	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	良好	中程度 v

【 0 0 5 9 】

表中、

(1) デンプンナノ粒子、グレードDuraBind (登録商標) 3356は、EcoSynthetix Corporationから得た。

(2) Acronal S305Dの参照名でBASF社から販売されている、n-ブチルアクリレート及びスチレンの熱架橋性コポリマーの50質量%固形分含有量をもつ水性分散液。

(3) 10質量%固形分含有量をもち、Mowiol 4/98の参照名で販売されている、KURARAY社からのポリビニルアルコール。

【 0 0 6 0 】

例 2 は、対照例 B 及び C に対して、同様のポリマーラテックス含有量で、内部結合が顕著に向上されていることを示している。

【 0 0 6 1 】

例 1 は、対照例 B 及び C に対して、同程度の内部結合で、ポリマーラテックスの量が顕著に低減されうことを示している。

【 0 0 6 2 】

本発明にしたがって作られた例は、対照例 A に対して向上した接着性を示している。

【 0 0 6 3 】

本発明にしたがって作られた例はまた、加工のために許容可能な粘度を示している。

【 0 0 6 4 】

これらの試験は、本発明による予備含浸された化粧原紙が、接着性、光沢、及び内部結合に対して良好な結果を見せることを示している。全く驚くべきことは、バイオポリマーナノ粒子を用いることによって、接着性とラッカー保持という2つの相対する重要な特性の間の優れた妥協を得ていることである。さらに、同様に驚くべきことは、PVOH共バインダーの完全な排除と組み合わせられた、バイオポリマーナノ粒子を用いての、高いレベルの石油系ラテックスバインダーの置き換えである。特にPVOHが石油系ラテックスバインダーの結合強度の2倍より大きい強度を有することが知られていることを考慮すれば、このことは全く予期せぬことである。さらに、これらの結果は、この性能が水溶性デンプンを用いて達成されているのではないことを実証している。

10

【 0 0 6 5 】

本発明は、開示された態様に限定されない。例えば、米国特許第6,677,386号明細書にしたがって作られたもの以外のバイオポリマーナノ粒子を用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 エレーヌ・ヴィヨーム

フランス・F - 3 8 1 4 0 ・リヴ・ルート・ドゥ・ボワ・ヴェール・8 7 5 ・エー

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特表2010 - 531376 (JP, A)

特開2011 - 224477 (JP, A)

特表2002 - 544335 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09D1/00 - 10/00

101/00 - 201/10

D21B1/00 - 1/38

D21C1/00 - 11/14

D21D1/00 - 99/00

D21F1/00 - 13/12

D21G1/00 - 9/00

D21H11/00 - 27/42

D21J1/00 - 7/00