

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6759355号
(P6759355)

(45) 発行日 令和2年9月23日 (2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月4日 (2020.9.4)

(51) Int. Cl. F I
 C O 9 D 183/07 (2006.01) C O 9 D 183/07
 C O 9 D 183/05 (2006.01) C O 9 D 183/05
 C O 9 D 129/04 (2006.01) C O 9 D 129/04
 C O 9 D 5/02 (2006.01) C O 9 D 5/02
 C O 9 D 7/63 (2018.01) C O 9 D 7/63

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-552803 (P2018-552803)	(73) 特許権者	590001418
(86) (22) 出願日	平成29年4月21日 (2017.4.21)		ダウ シリコーンズ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2019-513864 (P2019-513864A)		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(43) 公表日	令和1年5月30日 (2019.5.30)		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/059484		ルツバーグ ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開番号	W02017/186586	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成29年11月2日 (2017.11.2)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成30年10月5日 (2018.10.5)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	1607155.7		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成28年4月25日 (2016.4.25)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英国 (GB)		弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	ピエール・シュヴァリエ
			ベルギー王国 リール 5 9 0 0 0 リュ
			・バラテレミ・ドレスボル 9 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性コーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも以下の成分：

a . 1 分子当たり少なくとも 2 つのアルケニル基を有するポリシロキサン化合物であるオルガノポリシロキサン (A) と、

b . 1 分子当たり少なくとも 2 つの S i H 基を含むポリシロキサン化合物であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン (B) と、

c . 前記オルガノポリシロキサン化合物 (A) と前記オルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物 (B) とのヒドロシリル化反応を触媒することができるヒドロシリル化触媒 (C) と、

d . 少なくとも 2 つのタイプの繰り返し単位：

i . 2 ~ 1 2 個の炭素原子を含むアルキル基である単位 (i)

i i . 2 ~ 1 2 個の炭素原子を含み、かつ少なくとも 1 つのペンダントアルコール置換基を有するアルキル基である単位 (i i)、

を含む、有機コポリマー (D) であって、前記有機コポリマー (D) はエチレン - ビニルアルコールコポリマー又はエチレン - ビニルアルコール - ビニルエステルコポリマーである、有機コポリマー (D) と、

e . 水と、

を含む、水性コーティング組成物であって、

前記有機コポリマー (D) は、水中に溶解されており、

前記組成物は、ヒドロシリル化による硬化時に、基材上でコーティングを形成することができる、水性コーティング組成物。

【請求項 2】

成分 (A) 及び (B) が、1 つ以上の水中油型エマルジョン中に含まれる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記有機コポリマー (D) が、エチレン単位を 0.1 ~ 20 モル% 含み、ビニルアルコール単位とビニルエステル単位との総含量が 80 ~ 99.9 モル% である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

親水コロイド、多糖類、セルロース誘導体、デンプン、アルギネート、カラギーナン、ジェランガム、ローカストビーンガム、ペクチン、キサンタン、グアーガム、アラビアガム、ラテックスのうちの少なくとも 1 つを更に含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

無水マレイン酸、又は無水コハク酸誘導体を更に含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

成分 (D) の前記シロキサン成分 (A) 及び (B) に対する重量比が、0.01 ~ 1.0 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記成分 (B) と前記成分 (C) とが、別の部分又はパッケージ中に存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物を基材に適用し、前記組成物を硬化させることによって形成されたコーティングを有する前記基材を備える耐グリース性物品。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物を使用して基材上にコーティングを形成するプロセス。

【請求項 10】

前記組成物を、80 ~ 180 の温度で硬化させる、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

成分 (A)、(B)、及び (C) のうちの少なくとも 1 つを、1 つ以上の水中油型エマルジョン中に乳化させ、成分 (D) を、前記水中油型エマルジョンのうちの 1 つにおいて又は別の部分として、水中に溶解させ、前記成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) を、一緒に混合し、硬化させてコーティングを形成させる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコーティング組成物の調製のためのプロセス。

【請求項 12】

次の特性：耐グリース性、食品剥離、抗接着性剥離、空気障壁、耐水性、ガス、水蒸気障壁、印刷適性のうちの少なくとも 1 つを提供するコーティングを、基材上に形成させるための請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性コーティング組成物、耐グリース性物品、及び基材上にコーティングを形成するプロセスに関する。

【0002】

組成物、特に反応性組成物を使用して、硬化させる際に基材上でコーティングを形成し、基材の様々な特性を改善又は変化させることができる。組成物が適用される基材は、1 つ以上の材料を含有することができる。係る材料は、繊維状、好ましくはセルロース系、最も好ましくは紙基材、例えばクラフト紙、厚紙、段ボール等であり得る。紙は、艶出しされていても又は艶出しされていなくてもよく、カレンダー処理されていても又はカレン

10

20

30

40

50

ダー処理されていなくてもよい。リグノセルロース系基材、例えばチップボード、低密度、中密度、及び高密度の繊維板にも好適である。他の例では、基材は、例えばアクリル系若しくはポリエチレンテレフタレート系材料を含む、紙系ではなくプラスチック系であり得、又は積層紙／積層プラスチック又は織物系材料であり得る。

【0003】

この材料はまた、天然又は合成の繊維材料、例えばガラス繊維、アセテート繊維、ポリエステル繊維、若しくは綿繊維を含有することもできる。便宜上、紙という用語は、殆どの用途に関して本明細書中でしばしば使用され、その基材は紙系材料を含有する。それにもかかわらず、紙という用語は、本発明の基材として使用される他のタイプの材料を、状況に応じて包含することができる。

10

【0004】

反応性組成物は、水性、溶媒系、又は無溶媒の組成物であり得る。無溶媒組成物は、しばしば粘度が高いため、取り扱いが難しい場合があり、特に厚さの薄い堆積を達成するための溶媒系又は水性系と比較して、コーティングプロセスが異なる場合がある。溶媒は、典型的には有機化合物であり、蒸発させるために加熱及び／又は時間を要する場合があり、好ましくは、環境上又は健康上の理由から避けられる。従って、水性組成物は、十分に制御された厚さの薄い堆積を必要とするような用途、及び間接的な食品接触用途のような食品規制に拘束される用途等のいくつかの用途において望ましい。

【0005】

水性組成物が好ましい場合、水性組成物は、水に溶解され得る１つ以上の成分を含有することができる。なぜならばその成分は水に可溶性又は分散性であるためである。この溶解は周囲温度（２５℃）又はより高い温度で行うことができ、成分の性質に関連したある特定の濃度まで行うことができる。

20

【0006】

耐グリース特性は、包装又はベーキングのような食品用途を含む非常に広範囲な用途において異なる坪量の紙又は板紙等の異なる製品及び物品のために求められる場合があるが、抽出器又はフィルターフードのための複合材フィルターにおいて並びに任意の用途において、防汚又は抗指紋保護（anti-fingerprint protection）も求められる。

【0007】

30

紙は、典型的には、木材及び他の植物源由来のセルロースパルプの繊維から得られるか又は誘導される薄い形態の材料である。紙は、通常は、薄いシート、バッグ、又は他の容器で利用可能である。紙は、添加剤を含有することができ、及び／又は様々な化学薬品に対する耐性、過酷な環境、又は印刷適性（printability）等の紙の特性を改善するために処理することができる。

【0008】

処理された紙又は特殊なグレードの紙は、食品関連の用途で有用である。パーチメント紙又はベーカーリー剥離紙とも呼ばれるベーキング紙は、典型的には、調理温度に耐えられる少なくとも１つの非付着性表面を有する紙で作られる。耐熱性で非付着性の表面は、例えば、硫酸及び／又はシリコンコーティングで紙を処理することによって得られる。硫酸による紙処理は、機械的強度、低透過性、及び耐グリース性を提供する。その紙をシリコン組成物で処理して、改善された冷たい食品又は暖かい食品剥離のために遮水及び抗接着性能を可能にするシリコンコーティングを提供することができる。

40

【0009】

耐グリース性紙は、シート、包装紙、及び他の容器に食品を包装したり、又は油性食品を包んだりすることができる。スライスチーズ、ベーコン、デリ肉、サーモン、クッキー生地、又は任意の他の食品及びデリカテッセンのようなスライス食品のためのインターリーバー（interleaver）として使用することができる。耐グリース性紙は、オイル及び油性食品が紙に浸透して紙を汚すことに抵抗性がある。好ましくは、耐グリース性紙はまた、食品が周囲温度で紙に付着するのを防止する非粘着性（抗接着特性）及び／

50

又は高温での使用後に食品が紙に付着するのを防止する非粘着性（ベーキング剥離特性）等の剥離特性も有する。耐グリース性紙はまた、餃子のような蒸気調理食品にとって有用な、又は解凍時における破損、紙包装への穿孔又は任意の損傷を防止する冷凍食品のための有用な撥水特性も有する。耐グリース性紙は、いわゆるグラシン等の特別なグレードの紙で作ることができ、そのセルロース繊維は、非常に低い気孔率を得るように処理され、紙の中にグリースやオイルが浸透するのを妨げる。その紙は、デンプン、アルギネート、又はセルロースガムで処理されて細孔を充填し、それによって脂肪生成物が紙に浸透するのを妨げることができる。係るタイプの紙を製造するには、仕上げ紙のコスト価格を大幅に増加させる得る製紙プロセスラインへの更なる投資を必要とするカレンダー処理又はスーパーカレンダー処理等の適切なプロセスが必要である。

10

【0010】

あるいは、耐グリース性紙は、紙上にオイル及びグリースをはじく層を形成する化合物で紙を処理することによって得られる。公知の処理は、低い表面エネルギーを有するフィルムを形成することによって非付着特性を提供することができるフッ素化合物に基づいており、そのフィルムは化学薬品に抵抗性があり、それによって処理された紙にオイル、油、及び水をはじく性質を提供する。しかしながら、環境中に蓄積すると考えられるフッ素化合物については環境及び健康上の懸念が生じており、そのトレンドにより、特に食品包装分野における様々な規制によってそれらの使用が制限又は禁止されている。

【0011】

別のアプローチは、ポリビニルアルコールとクロメート - 脂肪酸錯体との混合物を用いて紙を処理することであった。しかしながら、クロム等の重金属の使用はまた、食品包装関連用途における環境及び健康上の懸念を引き起こす。

20

【0012】

他の処理は、紙にいくらかの疎油性を付与することができるが、効果的であるためには比較的多量の材料がしばしば必要であり、紙上に厚いコーティングを形成するため、紙の折り目付け又は折り畳み時に機械的特性及び耐久性に有害であることがあり、費用効果も良くない。

【0013】

耐グリース特性を提供することができ、同時に健康及び環境上の安全性についての要件を満たす例えば紙の基材に関して別の費用効果の高い処理を提供することが望ましい。基材処理に使用される組成物は、好ましくはフッ素化合物を含まないものでなければならない。処理は、好ましくは、紙が食品と接触する用途で使用されるように、食品の接触要件に適合し、既存の食品接触材料規制を満たさなければならない。その処理は、処理のコストを最小限に抑えるために、領域ごとに堆積される材料の合理的な量に関して有意な利点を提供し、限られた厚さのフィルム又はコーティングであっても効果的でなければならない。

30

【0014】

従って、本発明は、以下のうちの1つ以上を提供し、

水性コーティング組成物は少なくとも以下の成分を含む。

1分子当たり少なくとも2つのアルケニル基を有するポリシロキサン化合物であるオルガノポリシロキサン(A)と、

40

1分子当たり少なくとも2つのSiH基を含むポリシロキサン化合物であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)と、

オルガノポリシロキサン化合物(A)とオルガノハイドロジェンポリシロキサン化合物(B)とのヒドロシリル化反応を触媒することができるヒドロシリル化触媒(C)と、
少なくとも2つの異なるタイプの繰り返し単位：

2～12個の炭素原子を含むアルキル基である単位(i)

2～12個の炭素原子を含み、かつ少なくとも1つのペンダントアルコール置換基を有するアルキル基である単位(ii)、を含む、有機コポリマー(D)と、

水、及びその組成物は、ヒドロシリル化による硬化時に基材上でコーティングを形成

50

することができる。

成分 (A) 及び (B) が 1 つ以上の水中油型エマルジョンに含まれる上記定義の組成物。

コポリマー (D) が、水溶性又は水分散性である上記定義の組成物。

単位 (i) が、エチレン単位を含む上記定義の組成物。

単位 (i i) が、ビニルアルコール単位を含む上記定義の組成物。

コポリマー (D) が、エチレン - ビニルアルコールコポリマー又はエチレン - ビニルアルコール - ビニルエステルコポリマーである上記定義の組成物。

コポリマー (D) が、エチレン単位を 0 . 1 ~ 2 5 モル % 含み、ビニルアルコール単位とビニルエステル単位との総含量が 7 5 ~ 9 9 . 9 モル % である上記定義の組成物。

10

以下の：

親水コロイド、多糖類、セルロース誘導体、デンプン、アルギネート、カラギーナン、ジェランガム、ローカストビーンガム、ペクチン、キサントラン、グアーガム、アラビアガム、ラテックス、例えばスチレン - ブタジエンラテックス又はスチレン - アクリルラテックスのうちの少なくとも 1 つを更に含有する上記定義の組成物。

無水マレイン酸、及び / 又は無水コハク酸のうちの少なくとも 1 つの誘導体、例えばドデシル、2 - メチル - 2 - プロペニル、ドデセニル、オクチル、又はオクテニル無水コハク酸を更に含有する上記定義の組成物。係る添加剤は、コーティングの空気透過性及びガス障壁特性、結果としてグリース障壁特性を更に改善することができる。

成分 (A) のアルケニル基が、ビニル基である上記定義の組成物。

20

成分 (A) 及び (B) の H / ビニル比の範囲が、1 ~ 3 である上記定義の組成物。

成分 (D) のシロキサン成分 (A) 及び (B) に対する重量比が、0 . 0 1 ~ 1 0 である上記定義の組成物。

成分が、別の部分又はパッケージ中に存在する上記定義の組成物。

上記定義の組成物を硬化させることによって形成されたコーティングを有する基材を含む耐グリース性物品。

基材が、紙、アクリル材料、又はポリエチレンテレフタレート、又は紙 / プラスチック積層材料で作られる上記定義の耐グリース性物品。

その物品が、シート、バッグ、又は容器の形態である、上記定義の耐グリース性物品。

30

その物品が、食品包装のために使用される上記定義の耐グリース性物品。

コーティングが、最大 4 g / m²、好ましくは最大 2 g / m² のシリコン重量を有する上記定義の耐グリース性物品。

上記定義の組成物を使用して基材上にコーティングを形成するプロセス。

組成物を、8 0 ~ 1 8 0、好ましくは 9 0 ~ 1 4 0、より好ましくは 1 0 0 ~ 1 2 0 の温度で硬化させる上記定義のプロセス。

成分 (A)、(B)、及び (C) のうちの少なくとも 1 つを、1 つ以上の水中油型エマルジョン (複数可) 中に乳化させ、成分 (D) を、エマルジョンのうちの 1 つにおいて又は別の部分のいずれかにおいて水中に溶解され、全ての成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) は次のステップと一緒に混合される上記定義のコーティング組成物の調製プロセス。

40

コーティングが、次の特性：耐グリース性、食品剥離、抗接着性剥離、空気障壁 (a i r b a r r i e r)、耐水性、ガス又は水蒸気障壁 (w a t e r v a p o u r b a r r i e r)、印刷適性のうちの少なくとも 1 つを提供する、基材上にコーティングを形成させるための上記定義の組成物の使用。

【 0 0 1 5 】

上記定義の組成物は、基材上で硬化後に、耐グリース性、使用時の効率的なコスト、及び現在の食品接触材料規制下での承認等のいくつかの所望の特性を満たすコーティングを提供できることが判明した。

【 0 0 1 6 】

50

更に、その組成物は、印刷適性を有するコーティングを形成することができ、それは、特に包装領域での使用にとってしばしば望ましい特性である。

【0017】

アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン(A)は、好ましくは1分子当たり少なくとも2つのケイ素結合アルケニル官能基を有する。アルケニル基は、好ましくは、ヘキセニル、ビニル、アリル、又はペンテニルによって例示される最大6個の炭素原子を有する直鎖であってもよく、又はシクロヘキセニル等のシクロアルケニルであってもよい。ビニル基は、特に食品関連用途にとって、コスト及び規制上の理由から好ましい場合がある。

【0018】

アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、一般に、末端アルケニル基及び/又はペンダントアルケニル基を含有することができる。アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、例えば、一般式



(式中、各Xは独立して、フェニル基、又は1~10個の炭素原子を有するアルキル若しくはシクロアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、又はシクロヘキシルを示し、各Yは、アルケニル基を表し、x及びyは、オルガノポリシロキサンが、その25における粘度が5~5000mm²/s、より好ましくは50~500mm²/sの範囲であるものである)を有する直鎖状オルガノポリシロキサンであり得る。

【0019】

係るオルガノポリシロキサンは、アルケニル末端ポリジオルガノシロキサンである。アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、例えば、ビニル末端ポリジオルガノシロキサン、例えばジメチルビニルシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、又はヘキセニル末端ポリジオルガノシロキサン、例えばジメチル(5-ヘキセニル)シロキシ末端ポリジオルガノシロキサンであり得る。好ましくは、アルケニル基(A)を含有するオルガノポリシロキサンの全てのX置換基の少なくとも50%は、メチル基であり、最も好ましくは全てがメチル基である。少量(好ましくは存在する全ての置換基の10%未満)の他の置換基、例えばヒドロキシル基が存在することは可能であるが好ましくない。

【0020】

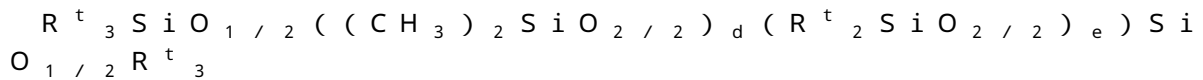
アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、式(SiO_{4/2})で表される1以上のQ単位、式R^b₂SiO_{2/2}で表される15~995のD単位、及び式R^aR^b₂SiO_{1/2}で表されるM単位を含む分岐状シロキサンであり得、当該式中、R^a及びR^b置換基は、1~6個の炭素原子を有するアルキル基及び2~6個の炭素原子を有するアルケニル基から選択される。好ましくは、R^b置換基は、アルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。係るQ分岐状シロキサン中の少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つのR^a置換基は、EP-A-1070734に記載されているように、アルケニル基である。ビニル基はまた、所望ならば、メチルビニルシロキサン単位として存在することもできる。係るシロキサンは、例えば、少なくとも3つのビニルジメチルシリル末端シロキサン分岐鎖を有するポリ(ジメチルシロキサン-シリケート)コポリマーであってもよい。分岐状シロキサンはまた、末端トリメチルシリル(SiMe₃)及び/又は末端ヒドロキシジメチルシリル(SiMe₂OH)基等の他の末端基を組み込むことができる。Q分岐状シロキサンは、他の追加の分岐基を含むことができ、例えば、T^v_i単位を組み込むこともできる。分岐状シロキサンは、類似の粘度を有する直鎖状ポリマーよりも速く硬化できるという利点を有する。

【0021】

オルガノポリシロキサン(A)は、水性組成物において、水性組成物の総重量に基づいて1~60重量%、あるいは1~55重量%、あるいは5~50重量%の量で存在する。

【0022】

Si-H基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)架橋剤は、一般に、少なくとも2つ又は3つのSi-H基を含有し、一般式：



(式中、各 R^t は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基又は水素であってもよく、 d 及び e は0であるか、又は $d + e$ は8～400である任意の数である)を有することができる。好ましくは、 $Si-H$ 基を含有するオルガノポリシロキサン架橋剤は、少なくとも2つ又は3つのメチルヒドロジェンシロキサン単位を含む。架橋剤は、例えば、トリメチルシリル末端単位を有するポリ(メチルヒドロジェンシロキサン)又はトリメチルシリル末端単位を有するジメチルシロキサンメチルヒドロジェンシロキサンコポリマーであり得る。あるいは、架橋剤は、連結環状ポリオルガノシロキサン構造中に $Si-H$ 基を含有することができる。係る連結環状ポリオルガノシロキサンは、少なくとも2つの $Si-H$ 基を含有する環状ポリシロキサンを、脂肪族不飽和を有するか又はヒドロキシ基を含有する化合物と、例えば、米国特許第7,378,482号に記載されている、脂肪族不飽和を有するか又はヒドロキシ基を含有するシラン又はポリオルガノシロキサンと、を反応させることによって、製造することができる。

10

【0023】

あるいは、 $Si-H$ 基を含有する架橋剤は、一般式 $Si O_{4/2}$ 及び $R^q_3 Si O_{1/2}$ (式中、MQ樹脂分子中の少なくとも3つの R^q 置換基は、水素原子であり、残りはアルキル基である)の単位からなるMQ樹脂であってもよく、又はジオルガノシロキサンのサブ鎖及びそれに結合したオルガノヒドロジェンシロキサン単位を有する1つ以上のT若しくはQ単位を含有するポリジオルガノシロキサン鎖を含むレーキ型若しくはくし型ポリマーであってもよい。

20

【0024】

$Si-H$ 基を含有する架橋剤は、25℃で5～1000 mm²/s、より好ましくは20～350 mm²/s、最も好ましくは50～300 mm²/sの粘度を有することが好ましい。架橋剤は、好ましくは、コーティング組成物中のH基の総数対該組成物中のアルケニル基のモル比が0.9:1～8:1、より好ましくは1.1:1～4:1、最も好ましくは1.5:1～3:1である量で存在する。 $Si-H$ 基を含有する架橋剤は、典型的には、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンに基づいて0.5～30重量%の量で存在する。

【0025】

オルガノポリシロキサン(B)(架橋剤)は、水性組成物の総重量に基づいて0.01～15重量%、あるいは0.1～10重量%の量で水性組成物中に存在する。

30

【0026】

ヒドロシリル化触媒は、好ましくは、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、又はインジウム等の第VIII族金属である白金族金属を含む。好適なヒドロシリル化触媒としては、これらの白金族金属の錯体又は化合物、特に、六水和物形態又は無水形態のいずれかにおいてクロロ白金酸を含む白金化合物又は錯体が挙げられ、及び/又は、クロロ白金酸と、脂肪族不飽和有機ケイ素化合物、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンとを反応させることを含む方法によって得られる白金含有触媒、白金アセチルアセトネート、ハロゲン化白金と、不飽和化合物、例えばエチレン、プロピレン、オルガノビニルシロキサン、及びスチレンとの錯体、ヘキサメチルジ白金、アルケン-白金-シリル錯体、例えば(COD)Pt(SiMeCl₂)₂ (式中、CODは1,5-シクロオクタジエンであり、Meはメチルである)、PtCl₂・PtCl₃、及びPt(CN)₃が挙げられる。あるいは、触媒はロジウム錯体、例えばRhCl₃(Bu₂S)₃であってもよい。触媒は、典型的には、コーティング組成物中のオルガノポリシロキサンの重量に基づいて、白金(又は他の第VIII族金属)40～250重量ppmで使用される。

40

【0027】

ヒドロシリル化触媒(C)は、水性組成物の総重量に基づいて0.0001～0.02重量%の量で水性組成物中に存在する。

50

【0028】

アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、及びヒドロシリル化触媒を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、シリコーン剥離コーティングにおいて知られているように、硬化阻害剤を含有していてもよい。好適な阻害剤の例としては、アセチレン化合物、例えばジメチルヘキシノール(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール)、メチルブチノール、又はエチニルシクロヘキサノール、及びマレアート、例えばビス(メトキシメチルエチル)マレアート、又はジアリルマレアートが挙げられる。使用する場合、阻害剤は、例えば、オルガノポリシロキサン組成物の0.01~3重量%で使用する事ができる。

【0029】

有機コポリマー(D)は少なくとも2つの異なるタイプの繰り返し単位を含む。単位(i)は2~12個の炭素原子を含むアルキル基であり、単位(ii)は2~12個の炭素原子を含みかつ少なくとも1つのペンダントアルコール置換基を有するアルキル基である。

【0030】

アルキル単位(i)は、好ましくは主に2個の炭素原子から構成され得る。係るアルキル単位は、典型的にはポリマーの製造後にもはや不飽和は存在しないが、エチレンモノマーから形成されることから、典型的にはエチレン単位と呼ばれる。アルコール含有単位(ii)は、典型的には、炭素原子2個を含有するアルキル単位であり、それらのうちの1個はアルコール(ヒドロキシ又はヒドロキシルとも呼ばれる)基を有する。係る単位は、典型的にはポリマーの製造後にもはや不飽和は存在しないが、典型的にはビニルアルコール単位と呼ばれる。

【0031】

コポリマー(D)は、他のタイプの単位を含むことができ、例えば、エステル、典型的にはアセテート等の少なくとも1つのペンダント置換基を有するアルキル基である単位(iii)を含むことができる。係る単位はしばしばビニルエステル単位と呼ばれる。

【0032】

コポリマー(D)中のエチレン単位の含量は、好ましくは0.1~20モル%、より好ましくは1~15モル%、更により好ましくは2~13モル%、特に好ましくは3~10モル%である。エチレン単位の含量が高すぎると、水中でのコポリマーの溶解性が低下する。

【0033】

コポリマー(D)中のビニルアルコール単位とビニルエステル単位との総含量は好ましくは80~99.1モル%である。ビニルアルコール単位の含量は、好ましくは85~99モル%、より好ましくは87~98モル%、特に好ましくは90~97モル%である。ビニルアルコール単位の含量が85モル%未満である場合、コポリマーの水中での溶解性が低下する。ビニルエステル単位の含量は、好ましくは0.1~15モル%、より好ましくは0.1~10モル%である。

【0034】

有機コポリマー(D)は、水性組成物の総重量に基づいて0.5~14重量%、あるいは1~14重量%、あるいは1~12重量%の量で水性組成物中に存在する。

【0035】

いくつかの実施形態では、組成物は、親水コロイド、多糖類、セルロース誘導体、デンプン、アルギネート、カラギーナン、ジェランガム、ローカストビーンガム、ペクチン、キサンタン、グアーガム、アラビアガムのうちの少なくとも1つを更に含有する。係る成分は、典型的には、規制によって食品間接触用途(間接とは、材料が食品と接触しているが食品内ではないという文脈における意味である)に関して認可を受けている。係る成分は、基材の透過性を低下させ、印刷適性を改善する等のコーティングされた基材の最終特性の改善に寄与することができる。それらはまた、有機コポリマー(D)とのブレンドにおいて水性組成物の粘度を有利に改変することにも寄与し得る。

【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、組成物は、硬化したコーティングのガス障壁特性を改善する成分、例えば上記した無水コハク酸誘導体又は別の追加の成分を更に含有する。

【 0 0 3 7 】

エマルジョンは、成分 (A)、(B)、及び (C) (アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン及び/又はオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び/又はヒドロシリル化触媒)、水、及び適切な界面活性剤を、例えば、ローター及びステータータイプのミキサーにおいて、又は増加した剪断力を適用する装置において、例えばホモジナイザー若しくはマイクロ流動化装置、若しくはソノレーター (超音波ミキサー) において、高剪断力に付すことによって、形成することができる。

10

【 0 0 3 8 】

均質化装置における硬化性オルガノポリシロキサン組成物の早期反応を回避するために、オルガノポリシロキサン組成物の全ての成分と一緒に乳化しないことが好ましい場合がある。例えば、オルガノポリシロキサン (A) の大部分を架橋剤 (B) の非存在下で乳化させることができ、続いて架橋剤 (B) をコーティング組成物に添加する。いくつかの硬化化学では、組成物中のオルガノポリシロキサン (A) 及び (B) を、触媒の非存在下で乳化させることができ、続いて触媒をコーティング組成物に添加する。

【 0 0 3 9 】

有機コポリマー (D) は、典型的には、周囲温度又は最大 99 ° の高温で水溶性又は水分散性の固体である。有機コポリマー (D) は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を基材上に適用する前に、水で希釈した固体としてオルガノポリシロキサン組成物に添加することができる。他の実施形態では、有機コポリマー (D) は、エマルジョン部分のうちの 1 つに添加する。例えば、それは、オルガノポリシロキサン (A) を含有するエマルジョン及び/又はオルガノポリシロキサン (B) を含有するエマルジョン及び/又はヒドロシリル化触媒 (C) を含有するエマルジョンに添加することができる。

20

【 0 0 4 0 】

コーティング組成物を輸送する必要がある場合、又は後の使用のために貯蔵する必要がある場合、組成物は、個別のパッケージで、例えば、オルガノポリシロキサン (A) の大部分は架橋剤 (B) とは別に貯蔵するか、又はオルガノポリシロキサン (A) 及び架橋剤 (B) を触媒 (C) とは別に貯蔵する、ことが好ましい場合がある。これらのパッケージの一方又は両方は、有機コポリマー (D) を都合良く含むことができる。

30

【 0 0 4 1 】

例えば、反応性有機ケイ素材料が、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、Si-H基を含有するオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル化触媒と、を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物である場合、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、Si-H基を含有するオルガノポリシロキサンと一緒に又はヒドロシリル化触媒と一緒に、安定的に貯蔵することができる。Si-H基を含有するオルガノポリシロキサン及びヒドロシリル化触媒は、一緒に貯蔵するとあまり安定ではない。Si-H基を含有するオルガノポリシロキサンを含む組成物 (I) 及びヒドロシリル化触媒を含む組成物 (II) は別々に均質化させてエマルジョンを形成する。アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、これらの組成物のいずれかと混合することができ、好ましくは、組成物 (I) 及び (II) の両方は、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンを含む。このようにして形成されたエマルジョンは、必要に応じて別々に包装することができ、コーター (coater) によってコーティング組成物をまさに使用しようとするとき、互いに及び任意選択的に有機コポリマー (D) 溶液と混合することができる。あるいは、貯蔵前に、一方又は両方の組成物を有機コポリマー (D) 溶液と混合することができる。

40

【 0 0 4 2 】

存在するとき、添加剤とコポリマー (D) とのブレンド又は反応生成物が得られるように、任意の追加成分を有機コポリマー (D) と予備混合することができる。

50

【0043】

最終調製時、水性組成物は、硬化前に、少なくとも、

1～60重量%のオルガノポリシロキサン(A)、

0.01～15重量%のオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)、

0.0001～0.01重量%のヒドロシリル化触媒(C)、

0.5～14重量%の有機コポリマー(D)、

及び

全組成物の合計を100%にする水を含む。

【0044】

組成物はまた、水性組成物の0.01～3重量%の量で阻害剤を含有することもできる

10

【0045】

次いで、上記の水性組成物を基材に適用し、硬化させる。基材上における水性組成物の適用及び硬化は、カレンダー処理、コーティング等の紙コーティングの分野において公知の方法によって行われる。

【0046】

上記定義の有機コポリマー(D)を含有する硬化性水性オルガノポリシロキサン組成物により、硬化後に、同時に、食品認可、耐グリース性、耐水性、空気不透過性、ベーキング剥離抵抗性(baking release resistant)であり得るコーティングを獲得することができる。

20

【0047】

本発明による組成物で得られる良好な耐グリース特性は、有機コポリマー(D)単独よりも更に有意に高いことから驚くべきことであるが、オルガノポリシロキサン組成物単独では有意な耐グリース性を提供できないことが知られている。従って、NFA及びKIT試験の結果によって本明細書で後に実証されるように、オルガノポリシロキサン成分と有機コポリマー(D)との間に相乗効果があると思われる。

【0048】

典型的には、硬化後のコーティングは、1平方メートル当たりケイ素最大4gのケイ素重量(以下で説明するように測定される)を有する。 $X\text{ g/m}^2$ のケイ素コート重量は、通常は、約Xミクロンのコーティング厚さと関連がある。

30

【0049】

本発明は、以下の実施例によって例示され、実施例では、部及びパーセントは、別途記載のない限り、重量を基準としている。

【0050】

試験の説明：

ケイ素コート重量測定：

標準によるケイ素元素の校正後、Oxford lab-x3500 XRF Analyzerを使用してX線蛍光によりケイ素コート重量を測定した。ブランクの基材のXRF測定を、コーティングされた紙試料の3回の測定前に実施し、 g/m^2 で表される平均ケイ素コート重量又は厚さを得た。

40

【0051】

耐水性又はコップ60試験：

紙基材の耐水性は、例えばTAPPI 441 om-04試験法に記載されているコップ試験として知られている従来の吸収試験によって試験した。試料を45秒間水に曝露し、合計60秒後に吸収された水の量を重量で測定した。「コップ値」は g/m^2 で表される吸収された水の質量を表す。コップ値が低いほど、基材の耐水性は高い。 20 g/m^2 未満、あるいは 15 g/m^2 未満のコップ60が望ましい。

【0052】

耐グリース性：

A) KIT試験：

50

紙基材に関する耐グリース性試験は、TAPPI 559 cm-12 手順: 'Grease Resistance Test for Paper and Paperboard' に記載されている 3M キット試験に従って評価した。ヒマシ油、n-ヘプタン、及びトルエンを様々な比率で混合して作られた新鮮なキット溶液(最小から最大にアグレッシブであるキット番号 1~12)を基材と接触させた。清浄なティッシュで拭き取った後、すぐにその領域を調べた。不合格は、その領域の黒化又は染色によって示された。その手順を、よりアグレッシブでない溶液を使用して、「合格」と見なされる染色が観察されなくなるまで繰り返した。紙の撥油性は、滴が紙に浸透しなかった最大のキット番号によって記録した。キット番号が大きいほど撥油性が良好である。2 g/m² 未満の Si コート重量で測定された 4 以上のキット番号、あるいは 1 g/m² 未満の Si コート重量で 6 以上のキット番号、あるいは 8 以上のキット番号が望ましい。

10

【0053】

B) NFA 試験:

紙基材に関するより厳しい耐グリース性試験法は、Solvay Solexis S.P.A.、例えば EP 1690882 に記載されており、New Fatty Acid 又は NFA 試験として知られていた。様々な量のヒマシ油、オレイン酸、及びオクタン酸を用いて試験溶液のセットを調製した。各試験溶液を、1 から 11 までランク付けした。溶液のアグレッシブ性はレーティング番号と共に増加する。溶液を 60 に加熱し、それぞれの滴を紙試料上に定置した。試験紙を 60 のオープン中に 5 分間定置した。紙を調べる前に滴を拭き取り、試験紙の黒化又は変色により不合格であることが示された。その紙は、不合格とならずに、適用され得る溶液の最も高い番号のスコアを与えた。NFA 番号が高いほど、紙基材の耐グリース性が良好である。

20

【0054】

ベーカリー剥離試験:

ベーカリー剥離又はベーキング試験では、オープンでベーキングし、そして剥離した後に、基材上に残された食品の量を測定した。コーティングされた紙試料を型の中に折り重ね、重量を測定した。4 個の卵、80 g の砂糖、80 g 及び 85 g のジャガイモ及び小麦粉それぞれを含有するケーキ、並びに 5.5 g のベーキングパウダーを、ユニバーサルキッチン機で室温で加工し、オープンでベーキングする前に型に定置した。オープンにおけるベーキング時間は、225 の温度で 8 分である。完成した焼き製品を冷却した。次いで、試験するコーティングされた紙を、焼き製品から取り出し、まだ紙に付着している焼き製品の量を秤量し、g/m² で換算した。ベーカリー剥離値は低いほど良好である。80 g/m² 未満、あるいは 60 g/m² 未満のベーカリー剥離が望ましい。

30

【0055】

別の剥離試験:

コーティングされた紙上に適用され、続いて剥離される幅 20 mm 及び長さ 180 mm の接着テープを用いて、別の識別可能な剥離試験を使用した。コーティングされた紙から接着テープを引き離すのに必要な剥離力を Lloyd LRX Plus 引張試験機で測定した。この試験では、上記のベーカリー剥離試験と比較して、半自動化されたため、係る時間が低減され、十分なオペレータの技術も必要としなかった。測定を 3 回以上行って平均値を計算し、cN/インチで表した。剥離値が低いほど剥離コーティングは良好である。ベーカリー剥離試験によっても確認された最良のコーティングされた紙の性能に相当する 60 cN/インチ未満、あるいは 40 cN/インチ未満のテープ剥離が所望された。

40

【0056】

定着試験又は耐摩耗性試験:

定着試験は、摩耗試験後の基材上に定着しているシリコン剥離コーティングの摩擦落ち耐性の定量を提供した。コーティングされた基材のケイ素含量は、摩耗試験機による摩擦落とし前後に XRF によって測定し、最初にコーティングされた 100% と比較して、摩擦落とし後に残った Si の%として表した。摩擦落とし後に残った Si% が高いほど、定着又は耐摩耗性は高い。

50

【 0 0 5 7 】

空気透過性試験又はガーレー試験：

異なる紙基材の空気透過性又は空気抵抗を、L & W 空気透過係数試験機を用いて、試料を通る空気流及び2つの側面にわたる圧力差を感知することによって測定した。試験機は広い測定範囲を有しており、従って、高い又は低い透過係数を有する紙のグレードを測定することができた。「空気の通過に対する紙の抵抗（高圧ガーレー法）」のためのSCAN-P 26 : 78又はTAPPI 536 om - 12等の標準試験法を適用した。約3 kPaの圧力差を用いて紙の円形領域等の試験サンプルを通過する所定体積の空気に関して、ガーレー秒又はガーレー単位で表される時間として、空気透過係数（透過率）を測定した。ガーレーの空気透過時間が長くなればなるほど、紙サンプルの空気透過率は低くなり、空気に対する、より一般にはガスに対する障壁はより良好である。高い空気障壁は、一般に、高いグリース障壁を示すものと考えられる。

10

【 0 0 5 8 】

印刷適性試験：

紙基材の印刷適性は、試料を無アルコール耐水性マーカーペンでマークするか、又は例えばAeoonによって供給されるDTGプリンター（「Direct To Garment」）を使用して黒色及び赤色で標準画像を印刷することによって評価した。インク転写、乾燥、不鮮明又は汚れのない耐久性、印刷均一性、強度及びコントラスト、詳細の鮮明度、線及び境界線等の品質印刷性能を目視で評価した。結果は以下のように評価した：

20

優良：速乾性、不鮮明無し、均一性、印刷された部分と印刷されていない部分間に明確な境界。

良好：より長い時間を要する乾燥、いくらかの不鮮明、わずかに不均一性、印刷された部分と印刷されていない部分間にわずかにぼやけた境界。

不良：乾燥に長時間を要する、不鮮明又は汚れ、かなりの不均一性、ぼやけた印刷、印刷領域の鮮明度が悪い。

【 0 0 5 9 】

実施例の説明：

EVOH溶液の調製（有機コポリマー（D）の例）：

水にEVOHを分散させることによってエチレン - ビニルアルコールコポリマーEVOH溶液を調製した。その溶液を、完全に溶解するまで攪拌しながら95℃まで加熱し、次いで冷却した。アルコールを添加して、必要に応じて速やかに溶解を促進させることができた。10～50重量%のEVOH溶液を調製し、貯蔵条件下で安定であった。あるいは、EVOH溶液を、オクテニルコハク酸無水物OSAと予備反応させるか又は単に混合して10重量%のEVOH/OA溶液を形成させた。エチレン - ビニルアルコールコポリマーEVOHの例は、食品ラッピング及び/又は食品ベーキングを目標とした紙用途ではKuraray Exceval RS - 1113、RS - 1713、RS - 1717、RS - 2117、RS - 2817、RS - 4101、HR - 3010、又はAQ - 4104であった。

30

【 0 0 6 0 】

シリコンエマルジョンコーティング浴の調製：

ビニル官能性ポリジメチルシロキサン、ポリ（メチルヒドロジェンシロキサン）、界面活性剤、及び水を含有する硬化性オルガノポリシロキサンエマルジョン（I）を、ビニル官能性ポリジメチルシロキサン、Pt系ヒドロシリル化触媒、重合禁止剤、界面活性剤、及び水を含有する硬化性オルガノポリシロキサンエマルジョン（II）と、80 : 20～97 : 3の典型的なA : B比で混合した。エマルジョン（I）は、例えばDow Corning Syl - Off 7920、7950、7976、7978、7990から選択し、エマルジョン（II）は、例えばDow Corning Syl - Off 7922、7923、7924、7975から選択した。Dow Corning Syl - Off EM 7989等の消泡剤も添加した。そのエマルジョンブレンドを水で更に

40

50

希釈して、シリコン含量が3～50重量%、より多くの場合10～20重量%にした。

【0061】

紙コーティングプロセス条件：

コーティングエマルジョンを、RK Print-Coat Instrument Ltd.からの“The Rotary Koater”と呼ばれるベンチトップ回転印刷及びコーティング機で適用した。この装置は、様々なコーティングヘッド及びコーティングロールタイプを用いて、幅30cmで最大120g/m²の紙ロールをコーティングすることができた。以下に記載する実施例ではプレーンなロールが好ましく、紙の速度は7m/分に設定して0.05～5.0g/m²のシリコンコート重量を得た。そのコーティングを、硬化させ、120～180のオープンでインラインで乾燥させた。コーティングされた紙をシート状に切断し、試験の大きなセット：ケイ素コート重量、耐水性又はコップ、耐グリース性又はKIT若しくはNFA、ペーカリー剥離、定着又は耐摩耗性、空気透過性又はガス障壁、印刷適性について試験した。

10

【0062】

比較例C1～C3

比較例C1は、ペーカリーペーパー用途等の食品包装の製造における基材として使用される表面未処理の標準紙であった。

【0063】

比較例C2は、Krupa Paperから市販のフルオロアルキル処理された紙であった。

20

【0064】

比較例C3は、Quilon（登録商標）タイプの市販のクロメート処理された紙であった。

【0065】

比較例C4～C7

エマルジョン(I)14g～57g、エマルジョン(II)0.75g～3g、消泡エマルジョン0.1gを混合し、水道水で仕上げることによって、シリコンコーティング浴200gを調製した。そのコーティング浴を低速のインペラで5分間混合した。コーティング工程前に更に15分間静置させた。そのコーティングを、上述したプロセス条件に従って、C1と呼ばれる未コーティング紙に適用し、硬化させ、乾燥させた。

30

【0066】

比較例C8～C11

10～15%のEVOH溶液40g～120gを混合し、水道水で希釈し、低速のインペラを用いて5分間混合することによって、EVOHコーティング浴200gを調製した。コーティング工程前に更に15分間静置させた。そのコーティングを、上記プロセス条件に従って、C1と呼ばれる未コーティング紙に適用し、硬化させ、乾燥させた。

【0067】

消泡エマルジョンは、典型的には、コーティング浴中での発泡を避けるために存在させることはできるが、本発明の目的のための必須成分ではない。すなわち、消泡エマルジョンは、本発明によって提供される技術的解決に寄与しない。

40

【0068】

実施例1～18：シリコン+EVOHコーティング浴

シリコンエマルジョンとEVOHとの組み合わせから作られるコーティング浴200gを、10～15%のEVOH溶液40g～120g、エマルジョン(I)14g～57g、エマルジョン(II)0.75g～3g、消泡エマルジョン0.1gを混合し、水道水で仕上げることによって、調製した。そのコーティング浴を低速のインペラで5分間混合した。コーティング工程前に更に15分間静置させた。そのコーティングを、上記プロセス条件に従って、C1と呼ばれる未コーティング紙に適用し、硬化させ、そして乾燥させた。

【0069】

50

水性組成物中のシリコン及びEVOHのそれぞれの最終重量%を下記表2～6に示す。

【0070】

実施例6、9、及び14の調製浴の詳細を以下の表Aに示す。他の実施例は、以下の表2～6に開示してあるように、様々な組成物におけるシリコン及びEVOHの所望の重量パーセントを占めるのに適する量を用いて同様の方法で調製した。

【0071】

【表A】

表A

グラムでの量	実施例6－ Si/EVOH－ コーティング紙 (Si 8%－ RS1717 8%)	実施例9－ Si/EVOH－ コーティング紙 (Si 2%－ RS2117 6%)	実施例14－ Si/EVOH－ コーティング紙 (Si 12%－ HR3010 5%)
エマルジョン(I)	38.0	9.5	57.0
エマルジョン(II)	2.0	0.5	3.0
消泡エマルジョン	0.1	0.1	0.1
EVOH	106.67 (溶液@15%)	120 (溶液@10%)	100.0 (溶液@10%)
水	53.23	69.9	39.9
総量(g)	200	200	200

【0072】

実施例19～22：シリコン＋OSA－EVOHコーティング浴

シリコンエマルジョンとEVO/OSA添加剤との組み合わせから作られるコーティング浴200gを、10～15%のEVOH－OSA溶液40g～120g、エマルジョン(I)14g～57g、エマルジョン(II)0.75g～3g、消泡エマルジョン0.1gを混合し、水道水で仕上げることによって、調製した。そのコーティング浴を低速のインペラで5分間混合した。コーティング工程前に更に15分間静置させた。そのコーティングを、上記プロセス条件に従って、C1と呼ばれる未コーティング紙に適用し、硬化させ、そして乾燥させた。

【0073】

水性組成物中のシリコン及びEVOHのそれぞれの最終重量%を下記の表2～6に示す。

【0074】

比較例C12、及びC13並びに実施例23：EVOHに対するPVAの比較

比較例C12は、比較例C5の繰り返しである。

【0075】

比較例C13：シリコンエマルジョンとポリビニルアルコール(PVA又はPVOHとも呼ばれる)との組み合わせから作られるコーティング浴200gを、10～15%のPVA溶液40g～120g、エマルジョン(I)14g～57g、エマルジョン(II)0.75g～3g、消泡エマルジョン0.1gを混合し、水道水で仕上げることによって、調製した。そのコーティング浴を低速のインペラで5分間混合した。コーティング工程前に更に15分間静置させた。そのコーティングを、上記プロセス条件に従って、C1と呼ばれる未コーティング紙に適用し、硬化させ、乾燥させた。

【0076】

実施例23：シリコンエマルジョンとEVOHとの組み合わせから作られるコーティング浴200gを、10～15%のEVOH溶液40g～120g、エマルジョン(I)14g～57g、エマルジョン(II)0.75g～3g、消泡エマルジョン0.1gを混合し、水道水で仕上げることによって、調製した。そのコーティング浴を低速のインペラで5分間混合した。コーティング工程前に更に15分間静置させた。そのコーティングを、上記プロセス条件に従って、C1と呼ばれる未コーティング紙に適用し、硬化させ、

そして乾燥させた。

【 0 0 7 7 】

結果

表 1 の比較例 C 1 ～ C 7 : ブランク紙対フルオロアルキル - 又はクロメート - 又はシリコーン - 処理紙

【 0 0 7 8 】

【表 1】

表 1

実施例 #	説明	Siコート重量 (g/m^2)	コップ (g/m^2)	KIT試験 番号	NFA試験 番号	ベーカーリー剥離 (g/m^2)
C1	未コーティング紙	0	22. 2	0	0	77. 8
C2	フルオロアルキルコーティング紙 ¹	0	27. 1	12	4	80. 0
C3	クロメートコーティング紙 ²	0	16. 9	12	1	71. 5
C4	シリコーンコーティング紙	0. 17	14. 1	≤ 1	0	24. 0
C5	シリコーンコーティング紙	0. 19	13. 5	0	0	23. 6
C6	シリコーンコーティング紙	0. 31	13. 3	1	0	18. 8
C7	シリコーンコーティング紙	0. 71	10. 6	0	0	7. 9

¹: Krpa Paperから市販されている、²: 市販のQuilon(登録商標) - タイプの紙。

【 0 0 7 9 】

表 1 に記録した性能データは、ブランクの未コーティング紙 (C 1) が、低い耐水性、グリース障壁無し、及び不良なベーカーリー剥離又は耐焼付き性であった、ことを示している。フルオロアルキル - 又はクロメート - 処理された紙 (それぞれ C 2 及び C 3) は、わずかに遮水は改善し、又はわずかに減退し、どちらの場合でも、有意にグリース障壁は改善し、耐焼付き性は不良のままであった。シリコーンによる紙表面処理によって、耐水性及び耐焼付き性は改善されたが、グリース障壁は改善されなかった (C 4 ～ C 7) 。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 ～ 1 5 - 表 2

表 2 に列記したように、異なるエチレンビニルアルコールコポリマー (E V O H) と組み合わせた S i エマルジョンで処理された紙及び様々なコート重量と用量を調製し、評価した。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

【表 2】

表 2

実施例 #	説明(最終コーティング浴中の シリコン及びEVOH (グレード付き)の%)	Siコート 重量 (g/m ²)	コップ (g/m ²)	KIT 試験 番号	NFA 試験 番号	ペーカリー 剥離 (g/m ²)
C1	未コーティング紙	0	22.2	0	0	77.8
C2	フルオロアルキルコーティング紙	0	27.1	12	4	80.0
C3	クロメートコーティング紙	0	16.9	12	1	71.5
C4	シリコンコーティング紙	0.17	14.1	≤1	0	24.0
C5	シリコンコーティング紙	0.19	13.5	0	0	23.6
C6	シリコンコーティング紙	0.31	13.3	1	0	18.8
C7	シリコンコーティング紙	0.71	10.6	0	0	7.9
C8	EVOHコーティング紙(RS1717 6%)	0	23.3	0	2	70.1
5	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS1717 4%)	0.22	20.3	7	0	72.9
1	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS1717 6%)	0.34	20.2	9	1	73.7
6	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS1717 8%)	0.55	19.2	9	3	61.4
C9	EVOHコーティング紙(RS2117 6%)	0	22.1	7	1	56.1
7	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS2117 4%)	0.23	15.4	8	1	60.9
8	Si/EVOHコーティング紙 (Si 2%-RS2117 5%)	0.05	22.8	8	2	71.6
9	Si/EVOHコーティング紙 (Si 2%-RS2117 6%)	0.07	21.7	10	2	69.6
10	Si/EVOHコーティング紙 (Si 3%-RS2117 6%)	0.17	20.6	12	2	72.0
2	Si/EVOHコーティング紙 (Si 6%-RS2117 6%)	0.39	18.6	12	7	/
11	Si/EVOHコーティング紙 (Si 9%-RS2117 6%)	0.46	12.8	11	8	33.7
C10	EVOHコーティング紙(RS2817 6%)	0	21.9	6	1	72.6
12	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS2817 4%)	0.23	16.1	6	1	59.9
3	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS2817 6%)	0.38	16.3	10	2	52.5
13	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-RS2817 8%)	0.61	15.5	12	4	55.0
C11	EVOHコーティング紙(HR3010 6%)	0	20.0	4	2	/
14	Si/EVOHコーティング紙 (Si 12%-HR3010 5%)	0.30	14.8	8	1	55.9
4	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-HR3010 6%)	0.24	14.3	8	1	51.3
15	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%-HR3010 8%)	0.36	12.5	9	3	39.8

【0082】

EVOHと組み合わせたシリコン(Si)の用量はコーティング前の希釈浴における重量%で表した。

【0083】

表2に記録した性能データは、シリコンで処理された紙は、改善された耐水性及び耐焼付き性を有するが、グリース障壁(C4~C7)は極めて低いことを示している。EVOHで処理された紙では、いくらかグリース障壁が改善されたが、耐水性及び耐焼付き性が犠牲になった(C8~C11)。最良の妥協は、シリコンと、EVOHで処理された紙との組み合わせで得られた。そのために、優れたグリース障壁を、シリコン又はEVOHのいずれかで処理された紙と比較して測定し、耐焼付き性を平均した。良好な耐水性は維持された(実施例1~15)。実施例2又は11のグリース障壁は、フルオロアルキル-又はクロメートで処理された紙基準(それぞれC2及びC3)と比較して、更に高く、ペーカリー剥離は有意に改善し、同じコート重量でシリコンコーティングされた紙と

比較して、実施例 11 は耐水性がより高かった。

【0084】

実施例 1、3、5、6、16～21：EVOH と組み合わせた又は EVOH とオクテニルコハク酸無水物（OSA）と組み合わせた Si エマルジョンで処理された紙を調製し、表 3 に列記したように耐摩耗性について評価した。

【0085】

【表 3】

表 3

実施例 #	説明(最終コーティング浴中の シリコン及びEVOH (グレード付き)の%)	Siコート 重量 (g/m ²)	コップ (g/m ²)	KIT 試験 番号	ペーカリー 剥離 (g/m ²)	定着率 (%)
C1	未コーティング紙	0	22.2	0	77.8	該当無し
C6	シリコンーコーティング紙	0.31	13.3	1	18.8	88.8
C7	シリコンーコーティング紙	0.71	10.6	0	7.9	89.5
C8	EVOHーコーティング紙 (RS1717 6%)	0	23.3	0	70.1	該当無し
5	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 8%ーRS1717 4%)	0.22	20.3	7	72.9	92.8
1	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 8%ーRS1717 6%)	0.34	20.2	9	73.7	93.2
6	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 8%ーRS1717 8%)	0.55	19.2	9	61.4	94.2
C9	EVOHーコーティング紙 (RS2117 6%)	0	22.1	7	56.1	該当無し
16	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 6% RS2117 6%)	0.25	15.5	7	46.1	92.0
17	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 9%ーRS2117 6%)	0.65	16.4	12	42.6	91.1
18	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 8% RS2117 8%)	0.68	13.9	12	53.0	94.1
C10	EVOHーコーティング紙 (RS2817 6%)	0	21.9	6	72.6	該当無し
3	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 8%ーRS2817 6%)	0.38	16.3	10	52.5	92.0
13	Si/EVOHーコーティング紙 (Si 8% RS2817 8%)	0.61	15.5	12	55.0	94.4
19	Si/EVOH/OSAーコーティング紙 (Si 8% RS2117 8%)	0.38	14.6	10	44.7	92.5
20	Si/EVOH/OSAーコーティング紙 (Si 12% RS2117 6%)	1.12	9.3	10	4.5	93.0
21	Si/EVOH/OSAーコーティング紙 (Si 12% RS2117 8%)	2.00	12.5	9	5.2	97.0

【0086】

表 3 に記録した性能データは、0.3 未満から 2 g/m² 超までのシリコンコート重量、EVOH 又は EVOH/OSA と組み合わせた Si エマルジョンの添加、コーティングの定着、又は耐摩耗性のどれもが、工業的規模のプロセスでしばしば観察されるように良好な表面被覆率と均質性、及び優れた粉塵形成に対する抵抗性をもたらす基準シリコンコーティング紙（C6 及び C7）よりも優れていた、ことを示している。更に、例えば OSA 共添加剤を使用すると、更なる遮水の改善と、高い耐グリース性を維持しながらペーキング残留物が 10 g/m² 未満であるという有意に改善されたペーカリー剥離とが付与される。

【0087】

実施例 9、10、19、20、22：EVOH と組み合わせた又は EVOH とオクテニルコハク酸無水物（OSA）と組み合わせた Si エマルジョン処理紙を調製し、表 4 に列記したように空気透過性について評価した。

【0088】

【表 4】

表 4 :

実施例 #	説明(最終コーティング浴中の シリコン及びEVOH (グレード付き)の%)	Siコート 重量 (g/m ²)	コップ (g/m ²)	KIT 試験 番号	NFA 試験 番号	ベーカーリー 剥離 (g/m ²)	空気透過性 (ガーレー)
C1	未コーティング紙	0	22. 2	0	0	77. 8	1, 042
C2	フルオロアルキルコーティング紙	0	27. 1	12	4	80. 0	>45, 000
C3	クロメートコーティング紙	0	16. 9	12	1	71. 5	703
C6	シリコンコーティング紙	0. 31	13. 3	1	0	18. 8	1, 099
C7	シリコンコーティング紙	0. 71	10. 6	0	0	7. 9	1, 200
19	Si/EVOHコーティング紙 (Si 12% RS2117 3%)	0. 36	15. 3	5	1	56. 7	4, 223
9	Si/EVOHコーティング紙 (Si 2% RS2117 6%)	0. 07	21. 7	10	2	69. 6	16, 667
10	Si/EVOHコーティング紙 (Si 3% RS2117 6%)	0. 17	20. 6	12	2	72. 0	22, 333
22	Si/EVOH/OSAコーティング紙 (Si 12% RS2117 4%)	0. 66	12. 8	7	1	31. 4	29, 667
20	Si/EVOH/OSAコーティング紙 (Si 12% RS2117 6%)	1. 12	9. 3	10	3	4. 5	>45, 000

10

【0089】

表 4 に記録した性能データは、未コーティング紙及びシリコンで処理された紙は、どの厚さでも空気透過性は低かった(C1～C3及びC6～C7)、ことを示している。紙のシリコン及びEVOH処理は、ガーレーの大幅な増加をもたらし、それは表面処理された紙の空気透過性の低下を意味している(実施例9、10、19、20、22)。性能の最良の妥協点は、シリコン、EVOH及びOSAで処理された紙において得られ、ここでは、グリース、水、及び耐焼付き性は非常に高く、また空気透過性は非常に低いために装置の検出限界を超えた(>45, 000ガーレー-実施例20)。このようにガス障壁は非常に改善された。

20

【0090】

実施例1、2、5、6 - : EVOHと組み合わせたSiエマルジョンで処理した紙を調製し、表5に列記したように印刷適性について評価した。

【0091】

30

【表 5】

表 5 :

実施例 #	説明(最終コーティング浴中の シリコン及びEVOH(グレード付き)の%)	Siコート 重量 (g/m ²)	コップ (g/m ²)	KIT 試験 番号	NFA 試験 番号	ベン 印刷
C1	未コーティング紙	0	22. 2	0	0	優良
C2	フルオロアルキルコーティング紙	0	27. 1	12	4	良好
C3	クロメートコーティング紙	0	16. 9	12	1	優良
C7	シリコンコーティング紙	0. 71	10. 6	0	0	不良
C8	EVOHコーティング紙(RS1717-6%)	0	23. 3	0	2	優良
C9	EVOHコーティング紙(RS2117-6%)	0	22. 1	6	0	優良
C10	EVOHコーティング紙(RS2817-6%)	0	21. 9	6	1	優良
C11	EVOHコーティング紙(HR3010-6%)	0	20. 0	4	2	優良
1	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%/RS1717 6%)	0. 34	20. 2	9	1	良好
2	Si/EVOHコーティング紙 (Si 6%/RS2117 6%)	0. 39	18. 6	12	7	不良*
5	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%/RS1717 4%)	0. 22	20. 3	7	0	優良
6	Si/EVOHコーティング紙 (Si 8%/RS1717 8%)	0. 55	19. 2	9	3	良好

* : しかしDTG印刷は良好である。

40

【0092】

50

表 5 に記録した性能データは、マーカーペン印刷が、比較例 C 1 ~ C 3 及び C 8 ~ C 1 1 では期待通りに良好から優良であり、シリコンコーティング紙 C 7 では不良であった、ことを示している。しかしながら、印刷適性は、シリコンエマルジョンと EVOH 添加剤との組み合わせをコーティングすることによって（実施例 1、2、5、及び 6）、優良まで有意に改善された。更に、実施例 2 では、DTG 印刷は良好であったと同時にグリース障壁も高かった。

【 0 0 9 3 】

表 6 に列記したように、PVA 系組成物（C 1 3）及び EVOH 系組成物（実施例 2 3）で処理した紙を比較した。

【 0 0 9 4 】

【表 6】

表 6：

実施例 #	説明（最終コーティング浴中のシリコン、PVA、及びEVOH（グレード付き）の％）	Siコート重量（g/m ² ）	コップ（g/m ² ）	KIT試験番号	NFA試験番号	剥離力 cN/インチ
C1	未コーティング紙	0	22.2	0	0	不検出*
C12	シリコンコーティング紙	0.22	14.8	0	0	28.8
C13	Si/PVAコーティング紙（Si 6% PVA 6%）	0.25	21.9	9	1	67.8
23	Si/EVOHコーティング紙（Si 6% -EVOH RS2117 6%）	0.30	15.2	12	2	35.1

*：試験中に紙が引き裂かれ、力の値が、装置の最大力の値を超えたために、剥離力を測定することができなかった。

【 0 0 9 5 】

表 6 に記録した性能データは、シリコンでコーティングされた紙（C 1 2）が、未コーティング紙（C 1）と比較して、極めて良好な耐水性（低コップ値）及び剥離（低剥離力）性能の両方を提供することを示している。反対に、Si/PVAでコーティングされた紙は、いくらかのグリース障壁を提供するが不十分であり（C 1 3）、PVAの添加は、耐水性及び剥離性能の両方にとって有害であり、未コーティング紙を超えるシリコンコーティング紙について観察される性能上の利点を消滅させる。Si/EVOHコーティング紙（実施例 2 3）は、シリコンコーティング紙又はシリコン/PVAコーティング紙（それぞれ C 1 2 及び C 1 3）を超える最適な性能上の利点を提供する。グリース障壁は、キット試験において、非常に高く、最大試験スケール 1 2 である。NFA 試験によるグリース障壁は更に改善され、同時に、耐水性及び剥離性能は優秀を維持し、プレミアムグレードのグリース障壁/遮水に関して、また剥離力が小さいことから食品残留が少ない高品質紙に関して、業界が要求する範囲を維持している。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 エマニュエル・ドゥロツフル
ベルギー王国 ジェルパンヌ 6280 リュ・サン・マルタン 12
- (72)発明者 キャシー・ドンテース
ベルギー王国 メヴァン 7022シー ブレイス・ドゥ・メヴァン 38

審査官 柳本 航佑

- (56)参考文献 特表2014-531477(JP,A)
特開2016-196609(JP,A)
特開2014-168895(JP,A)
特開2005-187719(JP,A)
特開昭54-036342(JP,A)
特表2019-516022(JP,A)
特開昭57-135163(JP,A)
特表2015-526556(JP,A)
特表2017-504674(JP,A)
特開2004-269881(JP,A)
特開2009-041014(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00 - 201/10