

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年8月30日 (30.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/097376 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C09D 135/00* (2006.01)    *C09D 7/12* (2006.01)  
*C03C 17/32* (2006.01)    *C09D 123/00* (2006.01)  
*C09D 5/00* (2006.01)    *C09D 151/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053225
- (22) 国際出願日: 2007年2月21日 (21.02.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2006-044466 2006年2月21日 (21.02.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本山村硝子株式会社 (NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西野 浩之 (NISHINO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 松本 一人 (MATSUMOTO, Kazuto) [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 尾中 利成 (ONAKA, Toshinari) [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 早坂 巧 (HAYASAKA, Takumi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目5番13号 北浜平和ビル2階 早坂国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-BASE COATING COMPOSITION AND GLASSWORK

(54) 発明の名称: 水性コーティング組成物及びガラス製品

(57) Abstract: A water-base coating composition for glass which can retain anti-scratch function even after water treatment and prevent conveyor lines from staining due to the wear and exfoliation and which can impart stable labelability and easy-peeling properties to the surface of glasswork; and glasswork coated with the composition, specifically, a water-base coating composition which comprises both a resin dispersed in water in the presence of a base and a silane coupling agent, characterized in that the resin is at least one member selected from among  $\alpha$ -olefin/maleic anhydride copolymers and products of partial reaction of the copolymers, particularly, products of grafting of the copolymers by monoalkyl esterification; and glasswork coated with the composition.

(57) 要約: 水処理に付しても傷付き防止機能を維持でき、摩耗・脱落に起因する搬送ラインの汚染を防止できる、また、安定なラベリングと易剥離性とを表面に与えることのできる、ガラス用の水性コーティング組成物及びこれでコーティングしたガラス製品が開示されている。本発明の水性コーティング組成物は、塩基の存在下、水中に分散した状態の樹脂とシランカップリング剤とを含有し、該樹脂が、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体及び該共重合体の部分反応物、特にモノアルキルエステル化によりグラフト変性されてなるもののうちの少なくとも1種であることを特徴し、本発明のガラス製品は、当該組成物でコーティングされている。

WO 2007/097376 A1

## 明 細 書

### 水性コーティング組成物及びガラス製品

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、表面処理用水性コーティング組成物、特にガラス製品表面の滑性を増大させて擦り傷等が付き難くするためのガラス表面処理用水性コーティング組成物、及び、該組成物で表面がコーティングされた、耐スクラッチ性、耐摩耗性、滑性に優れたガラス製品に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、ガラス製品表面の滑性を増大させて擦り傷等が付き難くし、それにより擦り傷等に起因する強度劣化を防止するために、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ポリエチレンワックスの水性エマルジョン等を含むコーティング剤が用いられている。ガラス容器の製造においては、この種のコーティング剤はコールドエンドコーティング剤と呼ばれている。ガラス容器は内容物の充填前に洗浄され、また内容物の殺菌の目的で充填後熱水処理を行うことが多いが、施したコーティングがこのとき脱離するのを防止するには、水に不溶のポリエチレンワックスを水性エマルジョンの形で含むコールドエンドコーティング剤を使用するのが好ましい。この種のコールドエンドコーティング剤としては、ポリエチレンワックスをアニオン系界面活性剤(高級脂肪酸のカリウム塩)で乳化した組成物が知られている(特許文献1参照)。
- [0003] 一方、近年のガラス容器製造ライン、食品メーカー等のガラス容器ユーザーにおける充填ラインの高速化に伴い、ガラス容器に施されたコールドエンドコーティングの摩耗やガラス容器表面からの摩耗・脱落に起因する搬送ラインの汚染の問題が顕在化してきた。
- [0004] これらの課題を解決するため、ポリエチレンワックスとシランカップリング剤を含むコールドエンドコーティング剤の開発も行われており(特許文献2参照)、一定の成果が得られているが、ガラス容器ユーザーでのラインの更なる高速化に伴い、更に摩耗や脱落をし難いコーティングを可能にするコールドエンドコーティング剤が求められている。

これに加えて、ガラス容器表面へのラベルの貼付け(ラベリング)については、従来、ラベル易剥離性(リサイクル時ラベルを剥がそうとするときは容易に剥がすことができるという特徴)に重点をおいて改良がなされてきたが、生産ラインの高速化に伴い、易剥離性と共に従来よりも一層安定したラベリング技術が求められるようになっている。

[0005] 従来、コールドエンドコーティング剤以外に、ガラス容器のコーティング剤として、樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アイオノマー樹脂)とシランカップリング剤とを含む組成物が刊行物に記載されている(特許文献3、4)。しかしながら、同記載によれば、それらのコーティング剤は最低でも約2~50  $\mu\text{m}$ といった厚い膜を形成するためのコーティング剤であり、また、それらによりびん表面にコーティングを施した場合、その表面滑り角度は20°以上と大きい(すなわち、滑性が悪い)ことが示されている。同文献には、アイオノマー樹脂の例として、炭素数2~7の低級オレフィンとマレイン酸その他の不飽和カルボン酸との共重合体であって少なくとも一部を中和(アルカリ金属又はアルカリ土類金属で)したもの、その他種々の樹脂が列挙されているものの、コーティング剤の具体例としては、樹脂成分としてポリウレタン樹脂エマルジョン又はメタクリル酸とエチレンとの共重合体(ケミパールS-100(登録商標))を用いたものが記載されているに止まる。

[0006] また、 $\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸との共重合体やその部分エステル体を分散安定剤として含む塗工用吸水性樹脂分散体(特許文献5)や該樹脂からなる顔料分散剤(特許文献6)、該樹脂の水性分散体の存在下、顔料を分散させた水性インキ(特許文献7、8)が知られている。しかし、これらの分散体や分散剤、水性インキはシランカップリング剤を併用しておらず、基材、特にガラス製品に強固に接着したコーティングを形成することを目的としたものではない。

[0007] 特許文献1:特公昭42-1758号公報(第3頁右欄ほか)

特許文献2:特開2002-241145号公報

特許文献3:特開昭57-165466号公報

特許文献4:特開昭57-3869号公報

特許文献5:特開平4-255704号公報

特許文献6:特開平1-261474号公報

特許文献7:特開2004-91519号公報

特許文献8:特開2004-91520号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] このような状況において、本発明の一目的は、ガラス用の水性コーティング組成物であって、(1)これによるコーティング後にガラス容器の洗浄及び内容物の殺菌のために行われる熱水処理に付されてもガラス容器表面の傷付き防止機能を維持でき、また(2)ガラス容器表面のコーティングの摩耗・脱落に起因する搬送ライン、特にコンベアガイドの汚染を防止できる、という特徴を有する、ガラス用の水性コーティング組成物を提供することである。

本発明の更なる一目的は、上記特徴を有するガラス用の水性コーティング組成物で表面をコーティングしたガラス容器、板ガラスその他のガラス製品を提供することである。

本発明の尚も更なる一目的は、上記特徴を有するガラス用の水性コーティング組成物であって、(1)これによりコーティングしたガラス容器表面に安定したラベリングが可能であり、また(2)流通過程でラベルが自然に剥離するおそれはないがリサイクル時ラベルを剥がそうとするときは容易に剥がすことができるという特徴(易剥離性)をガラス製品表面に付与する、ガラス用の水性コーティング組成物を提供することである。

本発明の尚も更なる一目的は、上記易剥離性を有するガラス用の水性コーティング組成物で表面をコーティングしたガラス容器、板ガラスその他のガラス製品を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、(1)樹脂として、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体及び該共重合体の部分反応物(すなわち、無水マレイン酸モノマー単位の少なくとも一部をアルコール系化合物又はアミンやアミノ酸等と反応させてエステル体、アミド体又はイミド体とすることによりグラフト変性

させたもの)のうちの少なくとも1種を用い、これにシランカップリング剤を併用して水性コーティング組成物とすれば、これでガラス表面を処理したとき、該樹脂を従来のガラス用コーティング組成物よりも一層安定してガラス表面に接着させておくことができる。このため、形成された摩擦係数の低い表面が維持され、従ってガラス製品(ガラス容器、板ガラス等)の強度劣化を防止できること、(2)上記水性コーティング組成物をコールドエンドコーティング組成物としてガラス容器の表面に適度に塗布したガラス製品では、ガラス容器製造ラインやユーザーサイド(食品工場等)での、コーティングの摩耗や脱落に起因するコンベアガイド等搬送ラインの汚染が防止できること、(3)更には、デンプン系の糊や合成樹脂製接着剤等を用いたラベルやシール(製品の側面に貼付するもの)等の貼付が確実に行え、流通過程でそれらが自然に剥離するおそれはないが、リサイクル時それらを剥がそうとするときは容易に剥がすことができ、また板ガラス等ではシールの貼付が確実に行えるが(例えば、ドアガラス等に使用後に)剥す必要のあるときは容易に剥がせるという性質(易剥離性)が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0010] すなわち本発明は、以下のものを提供する。

1. 塩基の存在下、水中に樹脂を分散した状態で含有させ、且つシランカップリング剤を含有させてなる水性コーティング組成物であって、該樹脂が、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体及び該共重合体の部分反応物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする水性コーティング組成物。

2. 該樹脂の酸価が100~300mg-KOH/gである、上記1の水性コーティング組成物。

3. 該樹脂のケン化価が150~320mg-KOH/gである、上記1又は2の水性コーティング組成物。

4. 該樹脂の数平均分子量が1500~4000である、上記1ないし3の何れかの水性コーティング組成物。

5. 該 $\alpha$ -オレフィンの炭素数が10~50である、上記1ないし4の何れかの水性コーティング組成物。

6. 該共重合体の部分反応物が、少なくとも一部の無水マレイン酸モノマー単位に

においてアルキルエステル化によりグラフト変性されてなるものである、上記1ないし5の何れかの水性コーティング組成物。

7. 該アルキルエステル化がモノアルキルエステル化である、上記6の水性コーティング組成物。

8. 該シランカップリング剤がアミノ基を有するものである、上記1ないし7の何れかの水性コーティング組成物。

9. 該樹脂と塩基の合計濃度が0.05～1重量%である、上記1ないし8の何れかの水性コーティング組成物。

10. 該樹脂の濃度が0.03～0.6重量%である、請求項1ないし9の何れかの水性コーティング剤。

11. 該シランカップリング剤の濃度が0.01～1重量%である、上記1ないし10の何れかの水性コーティング組成物。

12. 該樹脂以外の界面活性剤を含有しないものである、上記1ないし11の何れかの水性コーティング組成物。

13. 該樹脂の酸価が120～250mg-KOH/gである、上記1ないし12の何れかの水性コーティング組成物。

14. 該樹脂のケン化価が160～270mg-KOH/gである、上記1ないし13の何れかの水性コーティング組成物。

15. 該 $\alpha$ -オレフィンの炭素数が14～40である、上記1ないし14の何れかの水性コーティング組成物。

16. 上記1ないし15の何れかの水性コーティング組成物を表面にコーティングしたことを特徴とするガラス製品。

17. 該水性コーティング組成物を表面にコーティングした該ガラス製品が、該表面を、該コーティングより前にホットエンドコーティングしてあるものである、上記16のガラス製品。

18. ガラス容器である、上記16又は17のガラス製品。

19. 板ガラスである、上記16のガラス製品。

20. ガラス表面を、表面温度80～130℃にて上記1ないし15の何れかの水性コー

ティング組成物と接触させることを特徴とする、ガラス表面処理方法。

### 発明の効果

[0011] 上記の水性コーティング組成物により表面処理を施したガラス製品には、その表面に樹脂として $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体及び/又は該共重合体の部分反応物が安定に接着している。このためガラス表面の摩擦係数がこれらの樹脂の作用で低下し、ガラス表面の傷付き防止効果がそれにより発現し、その結果、ガラスの強度劣化が防止される。また、該水性コーティング組成物により表面処理を施したガラス容器は、その製造ラインやユーザーサイド(食品工場等)でコンベアガイド等の搬送ラインを汚染することがないという、際立った特徴を有する。更には、該水性コーティング組成物により表面処理を施したガラス製品には、デンプン系の糊や合成樹脂製接着剤等を用いたラベルやシール(製品の側面に貼付するもの)等の確実な貼付が、高速ラインであっても行い易く、しかも易剥離性のラベリングを達成するのに適している。

### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]ラインシミュレーターの側面から見た概要図  
[図2]ラインシミュレーターのゲート付近の構造を示す平面図  
[図3]表面滑り角度測定方法を示す概要図  
[図4]実施例2及び比較例1でそれぞれ得たガラス容器のラインシミュレーター試験後の、ガイド部材の典型的な表面状態を示す写真  
[図5]ラインシミュレーター試験経過時間に伴うガラス容器の表面滑り角度の変化を示すグラフ

### 符号の説明

- [0013] 1=回転円板(ステンレス鋼製)  
2=回転円板(ベークライト製)  
3=モーター  
4=ガイドレール  
5=ガイドレール  
6=ブラケット

- 7=交換プレート
- 8=ハンドル
- 9=スペーサー
- 10=ゲート
- 11=バネ
- 12=スプレーヘッド
- 13=セットタイマー
- 14=ドレーントラップ
- 15=ドレーン用接続口
- 16=アルミ板
- 17=パッキング
- 18=カバー
- 19=ブロック
- 20a=ゲート調整ネジ
- 20b=ゲート調整固定ネジ
- 21=ガラス容器
- 22=ガラス容器
- 31~33=試料びん
- 34=びん保持台
- 35=目盛り板
- 36=ハンドル
- 37=平行調整ネジ

#### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 本明細書において「ガラス容器」とは、ガラスびん、ガラス製の食器や花瓶等を含む。

本発明の水性コーティング組成物において用いられる $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体及び/又は該共重合体の部分反応物である樹脂は、塩基の存在下において超微粒子状態で安定に水中に分散させることができる。本発明の水性コーテ

イング組成物の調製に用いるためには、上記樹脂は、先ず塩基の存在下で水中に分散させた、固形分10～20重量%程度の水分散体とすればよい。

- [0015] 本発明の水性コーティング組成物に含有させる上記樹脂(水に分散前の樹脂そのものをいう。以下同じ。)の酸価は、100～300mg-KOH/gであることが好ましい。酸価が100mg-KOH/g未満であると、水性コーティング組成物の分散安定性が低下すると共に、コーティング表面へのラベルやシールの接着性が不十分となる恐れがある。逆に酸価が300mg-KOH/gを超えると、コーティングの耐水性が低下すると共に、ラベルやシールの易剥離性が得られなくなる恐れがある。水性コーティング組成物の分散安定性、ラベルやシールの接着性、易剥離性、コーティングの耐水性等を考慮すると、樹脂の酸価は120～250mg-KOH/gであることがより好ましい。なおここに、「酸価」とは、樹脂1g中に含まれるカルボキシル基を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数をいう。
- [0016] また本発明の水性コーティング組成物に含有させる上記樹脂のケン化価は、150～320mg-KOH/gであることが好ましく、160～270mg-KOH/gであることがより好ましい。なおここに、「ケン化価」とは、樹脂1gをケン化するに要する水酸化カリウムのミリグラム数をいい、酸価とエステル価の和に相当する。
- [0017] また、本発明の水性コーティング組成物に含有させる上記樹脂の数平均分子量(GPC法、標準物質:ポリアクリル酸メチル)は、1500～4000であることが好ましい。数平均分子量が1500未満であると、コーティングの耐摩耗性が低下する恐れがある。逆に、4000を超えると当該樹脂の軟化点が高くなり、コーティングしたときのガラス表面への広がり制限され、表面の摩擦係数を十分に低下させられないおそれがある。樹脂は、スプレー等による塗布時のガラス製品表面への付着性を考慮すると、60～130°Cの軟化点(ASTM D127法)を有することが好ましい。
- [0018] また、本発明の水性コーティング組成物に含有させる上記樹脂の構成モノマーである $\alpha$ -オレフィンの炭素数は、10～50であることが好ましい。炭素数が10未満では、コーティング表面の摩擦係数が高くなり、ガラス表面への傷付き防止効果が低下する恐れがあり、炭素数が50を超える場合は、水への分散性が低下すると共に表面自由エネルギーが低くなりすぎ、ラベルやシールが貼付できなくなる恐れがあるため

ある。表面の摩擦係数、分散性、ラベリング適性等を考慮すると、 $\alpha$ -オレフィンの炭素数は14~40であることがより好ましく、18~34であることが特に好ましい。 $\alpha$ -オレフィン単独で用いても良いが、2種以上の混合物を用いることもできる。 $\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸及び/又は無水マレイン酸部分反応物との共重合方法は無溶剤で行ってもまた溶剤を併用して行ってもよく、ラジカル重合法等、常法に従って行うことができる。

- [0019] 本発明の水性コーティング組成物において用いられる、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体の部分反応物としては、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体の無水マレイン酸モノマー単位の少なくとも一部を、アルコール系化合物又はアミンやアミノ酸等と反応させてエステル体、アミド体又はイミド体とすることによりグラフト変性させたものが挙げられる。酸価を制御する上で、アルコール系化合物との反応物であるエステル体とすることが好ましい。すなわち、無水マレイン酸由来の構成単位としてマレイン酸モノアルキルエステル又はジアルキルエステルを有するものが好ましく、モノアルキルエステルをジアルキルエステルより多く含むものがより好ましい。実質的にモノアルキルエステルを主体としジアルキルエステルを実質的に含まないものであってもよい。ここにアルコール系化合物としては特に制限はないが、好ましい例として炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~8のアルコールを挙げることができる。具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、並びに、より炭素数の多いアルコール、例えばデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール等が挙げられる。なお、エステル化等の変性方法としては、無水マレイン酸がモノマーのうちにアルコール系化合物等を反応させ、その後重合させて所望の樹脂としてもよいし、重合してからグラフト変性してもよい。

また、アルキル側鎖にカルボキシル基を別途導入する等の方法で、酸価を増大させてもよい。

- [0020] 本発明の水性コーティング組成物において、上記樹脂は、塩基の存在下、該樹脂以外の界面活性剤を添加せずに水中に分散させることが好ましい。上記範囲の酸価

及び分子量を有する樹脂であれば、分散させるのに別途界面活性剤を添加することは不要である。本発明の水性コーティング組成物に該樹脂以外の界面活性剤を含有させないことにより、コーティングの表面状態が洗びんやパストライザーによる熱水殺菌処理の条件に依存し難くなるため、ラベリングや易剥離性が安定すると共に、コンベアガイドの汚れ防止にも有利である。また、洗びん後の水の泡立ち防止にも有利である。樹脂の分散に際して用いられる塩基の種類に特に制限はないが、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、N,N-ジエチルアミノエタノール、NaOH、KOH等が好ましいものの代表例として挙げられる。

[0021] 本発明の水性コーティング組成物において、上記樹脂と塩基の合計濃度は、0.05～1重量%であることが好ましい。合計濃度が0.05重量%未満では、十分な滑性が得られなくなるおそれがあると共にガラス表面の露出割合が増大し、ラベルやシールの易剥離性が達成できなくなるおそれがある。逆に合計濃度が1重量%を超えると、ガラス表面が若干不透明になり、外観が悪化するおそれがあるほか経済性も悪く、更に、コンベアガイドの汚染の問題も顕在化する恐れがある。また、ラベルやシールが流通過程で剥離するおそれもある。ガラス表面への傷付き防止、ラベルやシールの適度の接着力、外観、コンベアガイドの汚染等を考慮すると、本発明の水性コーティング組成物において、上記合計濃度は、0.07～0.5重量%であることがより好ましい。なお、本発明の水性コーティング組成物において、上記樹脂の濃度は、好ましくは0.03～0.6重量%、より好ましくは0.04～0.45重量%、更に好ましくは0.05～0.3重量%、特に好ましくは0.06～0.2重量%である。

[0022] 本発明の水性コーティング組成物に含まれるシランカップリング剤としては、アミノ基を有するものが好ましい。シランカップリング剤は、一般式、 $R-SiX_n$  (nは1、2又は3。nが2または3の場合は、Rは全て同一でも異なってもよい)で表され、有機物及び無機物の双方に親和性を有する化合物として種々の用途に用いられている化合物であり、多種のものが市販されている。該一般式中Xは、加水分解性の基であり、例えば、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基又はイソシアナート基等が挙げられ、nは1ないし3の整数を表す。またRは、Siに直接に結合した炭素原子

を有する種々の有機基であり、例えば、置換されていてよいアルキル基、置換されていてよいアルケニル基等や、炭素以外の原子例えば酸素、窒素等を介して2個以上の、置換されていてよいアルキル基や置換されていてよいアルケニル基等が連結したものが挙げられる。シランカップリング剤が有する置換基としては種々のものが知られている。それら種々のシランカップリング剤のうち、本発明においては、置換基としてアミノ基を有するものを用いることが特に好ましい。シランカップリング剤  $R-SiX_n$  は、その分子中の基Xが水中で加水分解を受け、徐々に又は速やかに基OHに変換される性質を有する。本発明において、「アミノ基を有するシランカップリング剤」というときは、 $R-SiX_n$  の形のもの及び、また部分的に若しくは完全に加水分解が進行したものの、それが一部縮重合したもの全てを包含する。

- [0023] アミノ基を有するシランカップリング剤は、酸価が100～300mg-KOH/gの上記樹脂をガラス表面に強固に接着させるのに極めて有効であることが本発明者らによって見出された。本発明において用いられるアミノ基を有するシランカップリング剤としては特に制限はないが、例として、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチルー $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチルー $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチルー $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。
- [0024] 本発明の水性コーティング組成物中のシランカップリング剤濃度は、0.01～1重量%であることが好ましく、0.05～0.5重量%であることがより好ましい。シランカップリング剤濃度が0.01重量%未満では、上記樹脂のガラス表面への接着強度が弱まって、コーティングの耐久性が低下する恐れがある。他方、シランカップリング剤濃度を1重量%を超えて高めても効果は変わらず、経済的でない。
- [0025] 本明細書において、「水性コーティング組成物」は、水を主たる媒質とする組成物を意味しており、その限りにおいて、水と混和性の他の媒質が共存することを排除しない。
- [0026] また、本発明の水性コーティング組成物によりガラス製品にコーティングを行うには、ガラス容器や板ガラス等のガラス製品の外表面に、熱時に該水性組成物を接触させればよい。これは、例えば該組成物を単に吹き付けるだけでよいが、これに限定さ

れず、他の方法によってもよい。作業効率及びコーティングの付着効率等を考慮すれば、外表面温度は通常約80～約130℃の範囲とするのが好ましく、約90～約120℃の範囲とするのがより好ましい。

[0027] なお、ガラス容器は、強度とその上に施す有機系コーティングの接着力を増す目的で、成形後徐冷前に三塩化ブチル錫、四塩化錫、四塩化チタン等の蒸気に接触させることによるホットエンドコーティング(酸化錫又は酸化チタンによる表面処理)が、多くの場合に行われるが、本発明のコールドエンドコーティング組成物は、ホットエンドコーティング処理の有無に関わりなく、ガラス容器に広く好適に用いることができる。

[0028] 本発明のガラス製品は、(ユーザーでの使用態様に応じてそのまま又は水洗された後)、従来ガラス容器のラベル貼付けに用いられている通常のデンプン系の糊で、紙製等のラベルやシールを貼付してその易剥離性を実現することができる。そのようなデンプン系の糊としては、デンプンや変性デンプン等を主成分とする、あるいはデンプン-アクリル混合系等の、デンプンや変性デンプン等を主要構成成分とし、45～65%程度の水を含有するものを用いることができる。また、合成樹脂製接着剤や予め合成樹脂製接着剤が塗布されている感熱ラベル等においても、ラベルやシールを貼付してその易剥離性を実現することができる。

[0029] 本発明において評価に用いられる装置及び方法について説明する。

#### 1. ラベル剥離試験

実験室においてガラス容器へ紙製ラベルを貼り付ける場合は、糊の使用量が過剰にならないよう、No. 10のバーコーターを用いて糊を樹脂製板に十分薄く広げ、その上に紙製ラベルを置いた後、直ちにラベルを引き剥がしガラス容器表面に貼りつける。食品工場等においてガラス容器へ紙製ラベルを貼り付ける場合は、通常のラベラーまたは感熱ラベラーを用いる。

ガラス容器表面に貼り付けた紙製ラベルの角部を爪で剥がし、剥がれた部分を摘んでラベルを引き剥がし、ラベルが破断した時点をもって1回の剥離操作とする。ラベルが破断せず1回でラベルが剥がれた場合を◎、2～3回でラベルが剥がれた場合を○、3回目の操作後もラベルが完全には剥がれないが、残存率が30%以下の場合を△、残存率が30%を超える場合を×として評価する。

## [0030] 2. コンベアガイド汚染評価促進試験

ガラス容器製造ラインや食品メーカーの充填ラインにおけるコンベアガイド汚染評価のための促進試験は、ラインシミュレーターを用いて行う。本明細書において「ラインシミュレーター」とは、製造後に流通過程に置かれたガラス容器の表面に通常加えられるであろう物理的損傷を実験的に予測するための手段としてガラスびん業界で従来より用いられている、アメリカグラスリサーチ社(AGR International, INC., Butler, PA, USA)製の試験装置をいう。その構造、寸法等、各種の設定及び使用方法は以下の通りである。

[0031] 図1は、ラインシミュレーターの側面から見た概要図である。ラインシミュレーターは、概略円筒状の形態であり装置本体の外枠を形成している、上部の開放されたカバー18の内側に、回転円板1(ステンレス鋼製)と、この上面に固定されて回転円板1と共に回転する同径の回転円板2(ベークライト製)とが備えられている。回転円板1及び2は、モーター3によって駆動され、所定速度で回転される。カバー18の内壁全周に沿って、断面概略円形のプラスチック製ガイドレール4が、上下2段に環状に設けられている。回転円板2上には、試験するガラス容器のサイズに応じて4通りのサイズのものから規定に従って選択される円形の交換プレート7の1つが載せられ、ハンドル8を有するネジ式の固定具により回転円板1及び2の軸に取り付けられる。交換プレート7は、その外周に沿ってブラケット6を備えており、ブラケット6の外周側には、断面概略円形のプラスチック製ガイドレール5が、上下2段に環状に設けられている。図において、回転円板1の下には3枚のスペーサー9が挿入されている。個々に分離できるこれらのスペーサー9は、回転円板1を下方から支える働きをすると共に、回転円板1の高さを調節するために用いられる。すなわち、試験すべきガラス容器の高さに応じ、後述する規定に従って、スペーサー9の幾つか(0~3枚)を回転円板2と交換プレート7との間に挿入することにより、回転円板1の(従って同時に回転円板2の)高さが調節される。試験すべきガラス容器は、ガイドレール4及び5の間において回転円板2上に立てて並べられる。

[0032] 図1において、10は、回転円板2上に突出したゲートである。ゲート10は、図2において詳細に図解するように、カバー18の外側に位置する支点において鉛直な軸の

周りに回動可能に支持されたレバーの形態であり、カバー18に設けられたスロットを  
通って

カバー18の内側、回転円板2の上方に突出するように配置されている。図1においては、ゲート10はそのレバーの先端のみが示されている。ゲート10には、その先端付近につる巻バネ11の一端が取り付けられている。カバー18の外面には、貫通する雌ネジを備えたブロック19が固定されている。ゲート調整ネジ20aが、この雌ネジ内にねじ込まれており、ゲート調整ネジ20aの先端はブロック19を通してカバー18の内側に突出している。ゲート調整ネジ20aの先端には、前記つる巻バネ11の他端が取り付けられている。20bは、ゲート調整固定ネジであり、これを調整済みのゲート調整ネジ20aの周りに回してブロック19に対して押しつけることにより、ゲート調整ネジ20aを動かないようその位置に固定することができる。

[0033] 図1において、12は、回転円板2に載せられたガラス容器の外表面に常温の水を掛けるためのスプレーヘッドである(噴出口内径2mm)。掛けられた水は回転円板1及び2とカバー18との隙間より落下し、外周において下方へと傾斜の付けられた円形のアルミ板16とカバー18との隙間よりドレーントラップ14内に落下してドレーン用接続口15を介して排出される。回転円板1及び2の回転時間は、セットタイマー13を操作することにより所定長さに設定される。

[0034] 図2は、図1に示したラインシミュレーターのゲート10付近の構造を示す平面図である。図1が示すように、ゲート10は支点Aを中心として鉛直軸周りに回動可能に支持されている。つる巻バネ11はその一端において、ゲート調整ネジ20aの先端に取り付けられ、他端においてゲート10の先端付近に設けられた円柱状のピンに取り付けられている。ゲート10には、ガラス容器と接触する面にコンベアガイド材と同じガイド部材「ニューライト(登録商標)板」(作新工業株式会社製 超高分子量ポリエチレン)10aが皿ネジで固定されており、ガイド部材10aは、ガラス容器が連続的に接触したときの汚染の評価に供される。21及び22は、装置内に並べられたガラス容器のうちの2個を表している。ガラス容器は、試験に当たってガイドレール4と5の間の回転円板2上に、後述の仕方で多数並べられる。矢印は、回転円板2の回転方向を示す。

[0035] 図2を参照して、各部位の寸法は次の通りである。

- 1) ガイドレール4の内径・・・613mm
- 2) カバー18の外径・・・637mm
- 3) カバー18の外周と支点Aとの最短距離・・・19mm
- 4) ゲート調整ネジの中心軸と支点Aとが回転円板1の中心軸に対して作る角度・・・  
26. 3°
- 5) 支点Aとゲート先端との距離・・・178mm
- 6) ガイド部材先端表面とカバー18との距離・・・30mm

[0036] <交換プレートの選択方法>また、ブラケット6及びガイドレール5を伴った4通りのサイズの交換プレート7 (No. 1～4) は、そのガイドレール5の外径がそれぞれ48. 3 cm (No. 1)、44. 5cm (No. 2)、40. 3cm (No. 3) 及び32. 0cm (No. 4) である。試験において用いる交換プレート7のサイズを選択は、ガラス容器の外径に従って行われる。すなわち：

- 1) ガラス容器外径58. 4mm以下・・・・・・No. 1
- 2) ガラス容器外径58. 4～73. 7mm・・・No. 2
- 3) ガラス容器外径73. 7～96. 5mm・・・No. 3
- 4) ガラス容器外径96. 5～129. 5mm・・・No. 4

[0037] <スペーサーの配置方法>図1に示したスペーサー9は、試験すべきガラス容器の高さに応じて、次の通りに配置される。すなわち：

- 1) 容器高さ228. 6mm以下・・・3枚のスペーサー9全てを回転円板1とアルミ板16との間に配置する。
- 2) 容器高さ152. 4～254. 0mm・・・2枚のスペーサー9を回転円板1とアルミ板16との間に配置し、1枚のスペーサー9を回転円板2と交換プレート7との間に配置する。  
。
- 3) 容器高さ177. 8～279. 4mm・・・1枚のスペーサー9を回転円板1とアルミ板16との間に配置し、2枚のスペーサー9を回転円板2と交換プレート7との間に配置する。  
。
- 4) 容器高さ203. 2～304. 8mm・・・3枚のスペーサー9全てを回転円板2と交換プ

レート7との間に配置する。

[0038] <ゲートの調整方法>図2を参照。直径約52mmのガラス容器表面のコーティングを評価するにあたり、ゲート10に取り付けた厚さ約5mmのガイド部材10aの表面先端とカバー18との距離が30mmとなるように、ゲート調整ネジ20aで位置決めし、次いで、ゲート調整固定ネジ20bを締め付けることにより、ゲート調整ネジを固定する。ここにおいて、ラインシミュレーターで用いられるつる巻バネ11は、自然長3.6cm、ゲート調整ネジ20aの先端がゲート10の先端付近の円柱状のピンに突き当たったときの長さ1.3cm、及びバネ定数65.4N/cmである。

[0039] <回転数、噴出水量>

回転円板1及び2の回転数……36回転/分

スプレーヘッド12からの噴出水量……180mL/分

[0040] <使用方法>前記の各規定に従って、試験すべきガラス容器の外径及び高さに応じて交換プレート7及びスペーサー9を取り付け、ゲートを調整し固定する。ガラス容器をガイドレール4の内周に沿って、該内周に接触させた状態で、ガラス容器相互に隙間をあけないように一列に、先頭のガラス容器と最後尾のガラス容器との間の間隔がガラス容器1個分に満たなくなるまで、順次並べる。セットタイマー13を所望の時間に設定すると共に、スプレーヘッド12から噴出される水の流量を設定する。回転円板1及び2の回転を開始し、スプレーヘッドからの水をガラス容器の外表面に掛けながら、設定した時間の長さにわたって装置の運転を持続する。

[0041] <ラインシミュレーターの機能>回転円板1及び2の回転に伴い、その上に載っているガラス容器(21、22等)はゲート10へと順次送られ、次々とゲート10を押し、つる巻バネ11による付勢に抗してゲート10を押し広げて通過するが、そのときガラス容器表面のコーティングがガイド部材との摩擦により擦れ落ち、その程度の大小により、ガイド部材の汚染程度が変化する。ガラス容器をこの状態に一定時間置くことにより、ラインシミュレーター処理は、搬送ラインにおけるガラス容器のコーティングの耐久性を、より過酷な条件で短期間に評価することを可能にする。

[0042] 3. 表面滑り角度測定方法

日本ガラスびん協会規格(昭和52年6月15日制定、平成17年3月22日追加・改

正(6))「7. 14 表面滑り角度測定方法」は、ガラスびんにつき以下の手順及び基準により表面滑り角度を測定すべきことを規定している。

<試料>

(1) 試料びん：コーティング剤が完全に乾燥したびんを採取し、びん温度が室温になるまで放冷したものを試料びんとする。

(2) 試料びんの採取：1測定ごとに9本以上の試料びんを採取する。但し、サンプリング時および測定時においてびんの胴面を手で触れないこと。

<測定方法> (図3を参照)

(1) 平行調整ネジ37で水平にしたびん保持台34上に試料びん32及び33を接して並べ、びん底をストッパーに密着させ、更にびん32と33が横方向にズレないようにストッパーを当てる。

(2) 試料びん32と33の上に試料びん31を置き三角形に積み重ねる。

(3) 試料びんは3本とも同一方向に並べ、びん表面は彫刻や合わせ目のある面は避けストレート面が接するようにする。

(4) びん保持台に徐々に傾斜角度をつけるため、ハンドル36を廻し、試料びん31が滑り始めた位置の目盛りを読み記録する。

(5) 測定は、1測定に3本のびんを用い、再度測定に使うことはしない。但し、測定は3回以上行う。

## 実施例

[0043] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例により限定されることは意図しない。

[0044] [実施例1]

$\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸及びマレイン酸モノ・イソプロピルエステルの共重合体( $\alpha$ -オレフィンは炭素数10超)[ベーカー・ペトロライト社製、商品名:セラマー1608、CAS No. 75535-27-2、酸価154mg-KOH/g(以下、単位省略)、ケン化価190mg-KOH/g(以下、単位省略)、数平均分子量2580)を、N,N-ジメチルアミノエタノールを用いて常法により水性分散体としたものを準備した(水性分散体A)。樹脂と塩基の合計濃度は約15重量% [重量%比は、樹脂:塩基=約2:

1)、平均粒径は約 $0.2\ \mu\text{m}$ である。この水性分散体 $6.7\text{mL}$ を $800\text{mL}$ の蒸留水に加えて混合した(A-1液)。また、アミノ基を有するシランカップリング剤として $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(東レダウコーニング(株)製 A-1100) $1.0\text{mL}$ を $200\text{mL}$ の蒸留水に加えて混合した(C-1液)。A-1液とC-1液を混合し、この溶液をガラス表面処理用水性コーティング(コールドエンドコーティング)組成物とした。

[0045] 次に、慣用の方法で表面にホットエンドコーティングを施した内容量 $140\text{mL}$ 、重量 $160\text{g}$ のドリンク剤用ガラス容器を用意し、それらを恒温乾燥器中で $115^\circ\text{C}$ にて60分間保持した。上記ガラス表面処理用水性コーティング組成物をハンド式スプレーガンのカップに移し、コンプレッサーから供給されるエアの噴出量とその圧力をスプレーガンの手元で調整することにより、スプレー量を $80\text{mL}/\text{分}$ に固定した。次いで、外表面温度約 $105^\circ\text{C}$ に加温した上記ガラス容器を1個ずつターンテーブルの中心に置き、該ターンテーブルを2回転(1回転約2秒)させる間に、そのガラス容器に約 $50\text{cm}$ の距離から上記コーティング組成物をスプレーすることにより、ガラス容器の外表面に該組成物を均一に、液垂れのないように塗布した。塗布後、そのままの状態ガラス容器を室温まで放冷した。この手順により、以下の試験に必要な個数のコールドエンドコーティング済みガラス容器を用意した。

[0046] ガラス容器表面の滑性の評価を、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて行った( $n=12$ )。無洗浄のガラス容器の測定の結果、表面滑り角度は $8\sim 11^\circ$ であった。 $70^\circ\text{C}$ の湯に10分間浸漬(湯洗)したガラス容器の測定の結果、表面滑り角度は $7\sim 8^\circ$ であった。コールドエンドコーティングを施さなかった同じガラス容器について別途測定した滑り角度は、 $21\sim 25^\circ$ であった。これらのことは、得られた無洗浄、湯洗いずれのガラス容器表面にも、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体樹脂コーティングが十分付着していることを示している。

[0047] [実施例2]

実施例1と同じ調合比で約 $100\text{L}$ のガラス表面処理用水性コーティング(コールドエンドコーティング)組成物を調製した。水は純水(イオン交換水)を使用した。製びん工場の製造ラインでホットエンドコーティング処理され、さらに徐冷炉で徐歪された外表面温度約 $100\sim 110^\circ\text{C}$ の内容量 $140\text{mL}$ 、重量 $160\text{g}$ のドリンク剤用ガラス容器の

表面に、2本のスプレーガンを用いて該コーティング組成物をスプレーした。スプレー量はガン1本あたり80又は100mL/分とし、スプレーは、1列30本のガラス容器に対し、列の両側から約4秒かけてスプレーガンを走行させながら行った。

- [0048] 室温まで放冷した後、ガラス容器表面の滑性の評価を、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて行った(n=12)。無洗浄のガラス容器の表面滑り角度はそれぞれ7~8° 又は7~9° であった。また、70°Cの湯に10分間浸漬したガラス容器の測定の結果、表面滑り角度はそれぞれ10~13° 又は10~14° であった。さらに、ガン1本あたり100mL/分に調整してスプレーしたガラス容器を、85°Cの湯に10分間浸漬した後の表面滑り角度は9~12° であった。このことは、得られた無洗浄、湯洗いずれのガラス容器表面にも、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体樹脂コーティングが十分付着していることを示している。
- [0049] 70°Cの湯に10分間浸漬したガラス容器に、感熱ラベラーを用いてラベリングを実施した。感熱ラベルは紙製(148mm×68mm、107g/m<sup>2</sup>:接着剤重量込み)で、その接着剤は合成樹脂製であり、熱風を吹付けて約110°Cに加熱することにより接着剤を活性化し、ガラス容器外表面にラベル貼付した。得られた製品から10本ずつサンプリングし、室温で24時間静置した。各ラベルはガラス容器に確実に貼付しており表面を指で強く擦っても全く影響を受けなかった。これらのラベルにつき剥離試験を行ったところ、コーティングの際のスプレー量を80mL/分としたガラス容器では、○が6本、△が4本であった。一方、スプレー量を100mL/分としたガラス容器では、◎が4本、○が6本であった。
- [0050] また、スプレー量を80mL/分としたガラス容器5本を70°Cの湯に10分間浸漬し、デンプン系糊(常盤化学工業製、トキワノール780)を用いて紙製ラベル(148mm×68mm、85g/m<sup>2</sup>)を貼り付けた。室温で72時間静置後、各ラベルはガラス容器に確実に貼付されており表面を指で強く擦っても全く影響を受けなかった。これらのラベルにつき剥離試験を行ったところ、○が4本、△が1本であった。
- [0051] 以上の結果から、実施例2のコールドエンドコーティングを施したガラス容器は、スプレー量がガン1本あたり80mL/分、100mL/分のいずれであっても、ガラス容器表面の湯洗後に感熱ラベルを貼り付けた紙製ラベルの易剥離性を示すことが分かる

。また、スプレー量がガン1本あたり80mL/分のガラス容器は、ガラス容器表面の湯洗後にデンプン系糊を用いて貼り付けた紙製ラベルの易剥離性を示すことがわかる。

[0052] [実施例3]

実施例1と同じ水性分散体A 530mLを80Lの純水(イオン交換水)に加えて混合した(A-2液)。また、アミノ基を有するシランカップリング剤として $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン[東レダウコーニング(株)製 A-1100]80mLを20Lの純水(イオン交換水)に加えて混合した(C-2液)。A-2液とC-2液を混合し、この溶液をガラス表面処理用水性コーティング(コールドエンドコーティング)組成物とした。この水性コーティング組成物を製びん工場の製造ラインで、実施例2と同様に、但しガラス容器の表面にガン1本あたりのスプレー量を80mL/分として、コーティングを行った。

[0053] 室温まで放冷した後、ガラス容器表面の滑性の評価を、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて行った(n=12)。無洗浄のガラス容器の表面滑り角度は8~13°であった。また、70°Cの湯に10分間浸漬したガラス容器の測定の結果、表面滑り角度は11~14°であった。このことは、得られた無洗浄、湯洗いずれのガラス容器表面にも、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体樹脂コーティングが十分付着していることを示している。

[0054] [比較例1]

ポリエチレンワックス(ハネウエル社製 AC#629ポリエチレンワックス:酸価15、樹脂軟化点101°C)の水性エマルジョン(乳化剤として非イオン系界面活性剤及びオレイン酸カリウム、中和剤としてKOHを使用して常法により製造。固形分濃度:約12重量%)1Lを100Lの純水(イオン交換水)に加えて混合し、この溶液をガラス表面処理用水性コーティング(コールドエンドコーティング)組成物とした。この水性コーティング組成物を製びん工場の製造ラインで、実施例2と同様に、但しガン1本あたりのスプレー量を90mL/分として、コーティングを行った。

[0055] 室温まで放冷した後、ガラス容器表面の滑性の評価を、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて行った(n=12)。無洗浄のガラス容器の測定の結果、表面滑り角度は7~9°であった。また、70°Cの湯に10分間浸

漬したガラス容器の測定の結果、表面滑り角度は $14\sim 18^\circ$ であった。このことは、従来のポリエチレンコーティングは、本発明の $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体樹脂コーティングに比べ脱落しやすいことを示している。

[0056]  $70^\circ\text{C}$ の湯に10分間浸漬したガラス容器10本に、実施例2と同様の方法で感熱紙ラベルを貼付し、室温で24時間静置した。各ラベルはガラス容器に確実に貼付しており表面を指で強く擦っても全く影響を受けなかった。これらのラベルにつき剥離試験を行ったところ、 $\times$ が10本であった。以上の結果から、比較例1のガラス表面処理用水性コーティング組成物は、コールドエンドコーティング剤としての機能を有するが、ガラス容器表面を湯洗後に、紙製ラベルの易剥離性を発現しないことがわかる。

[0057] [実施例4]

実施例1と同じ水性分散体A 1350mLを80Lの純水(イオン交換水)に加えて混合した(A-3液)。また、アミノ基を有するシランカップリング剤として $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン[信越化学工業(株)製 KBE-903]200mLを20Lの純水(イオン交換水)に加えて混合した(C-3液)。A-3液とC-3液を混合し、この溶液をガラス表面処理用水性コーティング(コールドエンドコーティング)組成物とした。この水性コーティング組成物を製びん工場の製造ラインで、実施例2と同様に、但しガラス容器の表面に、ガン1本あたりのスプレー量を100mL/分として、コーティングを行った。

[0058] 室温まで放冷した後、ガラス容器表面の滑性の評価を、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて行った( $n=12$ )。無洗浄のガラス容器の表面滑り角度は $7\sim 8^\circ$ であった。また、 $70^\circ\text{C}$ 又は $85^\circ\text{C}$ の湯に10分間浸漬したガラス容器の測定の結果、表面滑り角度はそれぞれ $8\sim 9^\circ$  又は $9\sim 10^\circ$ であった。このことは、得られた無洗浄、湯洗いずれのガラス容器表面にも、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体樹脂コーティングが十分付着していることを示している。

[0059] [実施例5]

$\alpha$ -オレフィンと無水マレイン酸及びマレイン酸モノ・イソプロピルエステルの共重合体( $\alpha$ -オレフィン炭素数10超)[ベーカー・ペトロライト社製、商品名:セラマー1608、CAS No. 75535-27-2、酸価154mg-KOH/g(以下、単位省略)、

ケン化価190mg-KOH/g(以下、単位省略)、数平均分子量2580)を、水酸化カリウムを用いて常法により水性分散体としたものを準備した(水性分散体B)。樹脂と塩基の合計濃度は約17重量%〔重量%比は、樹脂:KOH=約5:1〕、平均粒径は約0.1 $\mu$ mである。この水性分散体670mLを80Lの純水(イオン交換水)に加えて混合した(B-1液)。また、アミノ基を有するシランカップリング剤として $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製 KBE-903)100mLを20Lの純水(イオン交換水)に加えて混合した(C-4液)。B-1液とC-4液を混合し、この溶液をガラス表面処理用水性コーティング(コールドエンドコーティング)組成物とした。この水性コーティング組成物を製びん工場の製造ラインで、実施例2と同様に、但しガラス容器の表面にガン1本あたりのスプレー量を100mL/分として、コーティングを行った。

[0060] 室温まで放冷した後、ガラス容器表面の滑性の評価を、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて行った(n=12)。無洗浄のガラス容器の表面滑り角度は8~10°であった。また、80°Cの湯に10分間浸漬したガラス容器の測定の結果、表面滑り角度は9~11°であった。このことは、得られた無洗浄、湯洗いずれのガラス容器表面にも、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸系共重合体樹脂コーティングが十分付着していることを示している。

[0061] [実施例6]

実施例2で得たガラス容器(ガン1本あたりのスプレー量80及び100mL/分)、実施例4、実施例5で得たガラス容器(ガン1本あたりのスプレー量100mL/分)及び比較例1で得たガラス容器(ガン1本あたりのスプレー量90mL/分)をそれぞれ160本準備し、32本ずつ5グループに分けた。各グループ32本をラインシミュレーター(LS)にかけ、LS=0、1、5、10、15分のサンプルを作製した。また、計31分間ラインシミュレーター試験を実施した後のゲートに固定したガイド部材表面の汚れを観察した。その結果、実施例2、実施例4及び実施例5のガラス容器は何れもガイド部材を全く汚さず、ガイド部材は試験開始前と同様清浄に保たれたのに対し、比較例1のガラス容器ではガイド部材は著しく汚染された。試験後のガイド部材の表面の典型例を図4に対比した写真で示す。図において、上側(a)は実施例2(ガン1本あたりのスプレー

量80mL/分)のガラス容器で試験後のガイド部材、下側(b)は比較例1のガラス容器で試験後のガイド部材である。

[0062] 実施例2のガラス容器2種類(ガン1本あたりのスプレー量80mL/分及び100mL/分のもの)、実施例5及び比較例1のガラス容器について、ラインシミュレーター(LS)による処理に伴う表面の滑性の変化を、処理時間0、1、5、10、15分間のそれぞれについて、前記の日本ガラスびん協会規格7.14 表面滑り角度測定方法に基づいて評価した(各n=12)。結果を表1~4に示す。また、LS試験経過時間と表面滑り角度の平均値の変化を図5に示す。これらの結果から、実施例2及び実施例5の水溶性コーティング組成物で処理したガラス容器では、比較例1と比べて表面滑り角度の上昇が顕著に抑えられ、滑り性が維持されていることが分かる。

[0063] [表1]

表1. 実施例2 (スプレー量80mL/分/ガン) のガラス容器

ラインシミュレーター 試験経過時間 (分)	表面滑り角度 (°)	表面滑り角度 平均値 (°)
0	7 ~ 8	7.7
1	7 ~ 10	8.4
5	8 ~ 12	10.5
10	9 ~ 15	12.5
15	10 ~ 15	13.3

[0064] [表2]

表2. 実施例2 (スプレー量100mL/分/ガン) のガラス容器

ラインシミュレーター 試験経過時間 (分)	表面滑り角度 (°)	表面滑り角度 平均値 (°)
0	7 ~ 9	7.8
1	7 ~ 9	7.7
5	7 ~ 12	9.6
10	12 ~ 17	14.3
15	11 ~ 15	12.3

[0065] [表3]

表3. 実施例5 (スプレー量100mL/分/ガン) のガラス容器

ラインシミュレーター 試験経過時間 (分)	表面滑り角度 (°)	表面滑り角度 平均値 (°)
0	8 ~ 10	8.9
1	8 ~ 10	9.1
5	12 ~ 15	13.2
10	12 ~ 15	13.9
15	15 ~ 17	15.8

[0066] [表4]

表 4. 比較例 1 (スプレー量 90 mL / 分 / ガン) のガラス容器

ラインシミュレーター 試験経過時間 (分)	表面滑り角度 (°)	表面滑り角度 平均値 (°)
0	6 ~ 8	6.6
1	7 ~ 12	9.5
5	9 ~ 17	12.7
10	15 ~ 24	18.8
15	16 ~ 28	21.1

[0067] ラインシミュレーター (LS) による処理に伴う表面の滑性の変化についての以上の結果から、実施例2及び実施例5のガラス表面処理用水性コーティング組成物は、比較例1の従来のコーティング組成物と比べ、耐久性の良好なコールドエンドコーティングを形成することがわかる。

#### 産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、表面の摩擦係数低下による傷付き防止により強度劣化の防止されたガラス製品を得るための水性コーティング剤及び該コーティング剤で処理したガラス製品であって、搬送ライン、特にコンベアガイドをコーティングの摩耗や脱落によって汚染することがなく、デンプン系の糊、合成樹脂製接着剤のいずれを用いても安定したラベリングが可能で、流通過程でラベルが自然に剥離するおそれがないが、使用後リサイクル時にラベルを剥がそうとするときは容易に剥がすことができるという特徴(易剥離性)を有するガラス製品を得ることができる。

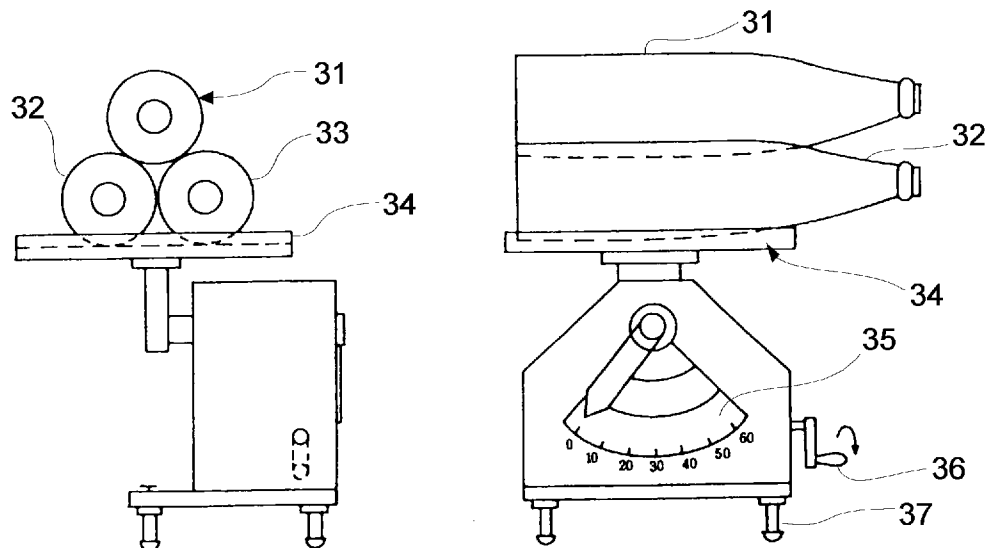
## 請求の範囲

- [1] 塩基の存在下、水中に樹脂を分散した状態で含有させ、且つシランカップリング剤を含有させてなる水性コーティング組成物であつて、該樹脂が、 $\alpha$ -オレフィン/無水マレイン酸共重合体及び該共重合体の部分反応物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする水性コーティング組成物。
- [2] 該樹脂の酸価が100~300mg-KOH/gである、請求項1の水性コーティング組成物。
- [3] 該樹脂のケン化価が150~320mg-KOH/gである、請求項1又は2の水性コーティング組成物。
- [4] 該樹脂の数平均分子量が1500~4000である、請求項1ないし3の何れかの水性コーティング組成物。
- [5] 該 $\alpha$ -オレフィンの炭素数が10~50である、請求項1ないし4の何れかの水性コーティング組成物。
- [6] 該共重合体の部分反応物が、少なくとも一部の無水マレイン酸モノマー単位においてアルキルエステル化によりグラフト変性されてなるものである、請求項1ないし5の何れかの水性コーティング組成物。
- [7] 該アルキルエステル化がモノアルキルエステル化である、請求項6の水性コーティング組成物。
- [8] 該シランカップリング剤がアミノ基を有するものである、請求項1ないし7の何れかの水性コーティング組成物。
- [9] 該樹脂と塩基の合計濃度が0.05~1重量%である、請求項1ないし8の何れかの水性コーティング組成物。
- [10] 該樹脂の濃度が0.03~0.6重量%である、請求項1ないし9の何れかの水性コーティング剤。
- [11] 該シランカップリング剤の濃度が0.01~1重量%である、請求項1ないし10の何れかの水性コーティング組成物。
- [12] 該樹脂以外の界面活性剤を含有しないものである、請求項1ないし11の何れかの水性コーティング組成物。

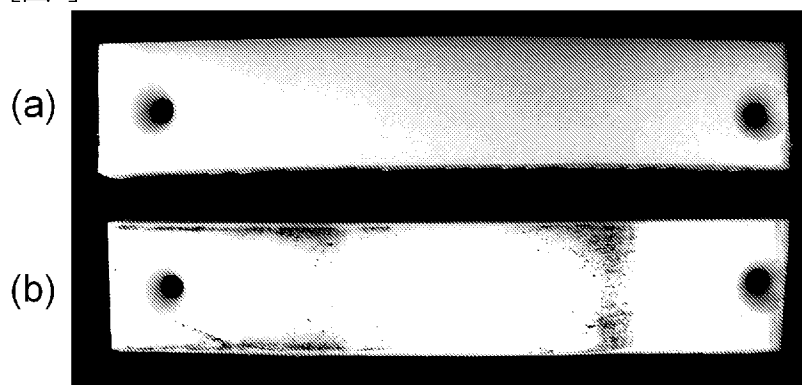
- [13] 該樹脂の酸価が120～250mg-KOH/gである、請求項1ないし12の何れかの水性コーティング組成物。
- [14] 該樹脂のケン化価が160～270mg-KOH/gである、請求項1ないし13の何れかの水性コーティング組成物。
- [15] 該 $\alpha$ -オレフィンの炭素数が14～40である、請求項1ないし14の何れかの水性コーティング組成物。
- [16] 請求項1ないし15の何れかの水性コーティング組成物を表面にコーティングしたことを特徴とするガラス製品。
- [17] 該水性コーティング組成物を表面にコーティングした該ガラス製品が、該表面を、該コーティングより前にホットエンドコーティングしてあるものである、請求項16のガラス製品。
- [18] ガラス容器である、請求項16又は17のガラス製品。
- [19] 板ガラスである、請求項16のガラス製品。
- [20] ガラス表面を、表面温度80～130℃にて請求項1ないし15の何れかの水性コーティング組成物と接触させることを特徴とする、ガラス表面処理方法。



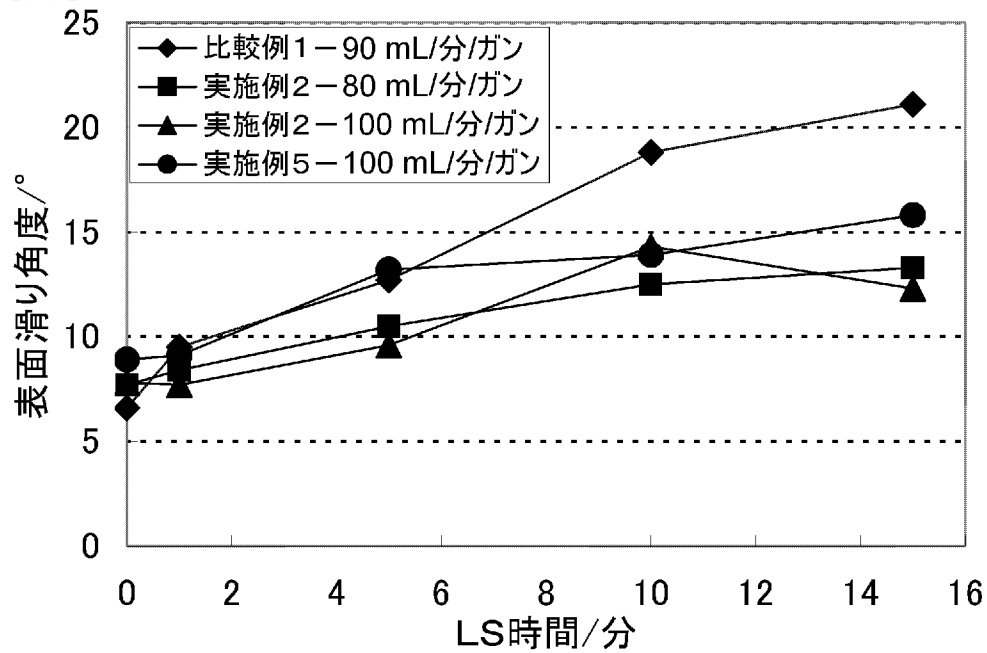
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/053225

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C09D135/00(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D123/00(2006.01)i, C09D151/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D135/00, C03C17/32, C09D5/00, C09D7/12, C09D123/00, C09D151/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 51-042712 A (Hitachi, Ltd.), 12 April, 1976 (12.04.76), Claims; page 2, upper right column, lines 1 to 7 (Family: none)	1, 8, 12, 13, 16 2-7, 9-11, 14, 15, 17-20
Y A	JP 62-013469 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 January, 1987 (22.01.87), Claims; page 2, lower left column, lines 7 to 13; page 2, lower right column, line 17 (Family: none)	1, 8, 12, 13, 16-19 2-7, 9-11, 14, 15, 20

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 March, 2007 (23.03.07)

Date of mailing of the international search report  
03 April, 2007 (03.04.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-286073 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0007], [0033], preparation examples 1 to 4 (Family: none)	1, 5, 8, 12, 13, 15-19 2-4, 6, 7, 9-11, 14, 20
Y A	JP 57-003869 A (Ishizuka Garasu Kabushiki Kaisha), 09 January, 1982 (09.01.82), Claims 1 to 11; page 4, lower right column, lines 9 to 12 (Family: none)	1, 5, 8, 12, 13, 15-19 2-4, 6, 7, 9-11, 14, 20
Y A	JP 57-165466 A (Ishizuka Garasu Kabushiki Kaisha), 12 October, 1982 (12.10.82), Claims 1 to 17; page 5, lower right column, lines 2 to 5 (Family: none)	1, 5, 8, 12, 13, 15-19 2-4, 6, 7, 9-11, 14, 20
A	JP 2-078465 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 19 March, 1990 (19.03.90), Claims 1, 2; page 3, upper right column, line 4 to lower left column, line 3; page 4, upper right column, line 14 to lower left column, line 6 (Family: none)	1-20
A	JP 3-131370 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 04 June, 1991 (04.06.91), Claims 1 to 3; page 3, upper left column, lines 2 to 19; page 3, lower left column, line 16 to lower right column, line 3 (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D135/00(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D123/00(2006.01)i, C09D151/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D135/00, C03C17/32, C09D5/00, C09D7/12, C09D123/00, C09D151/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 51-042712 A (株式会社日立製作所) 1976.04.12, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第1-7行 (ファミリーなし)	1, 8, 12, 13, 16 2-7, 9-11, 14, 15, 17-20
Y A	JP 62-013469 A (出光石油化学株式会社) 1987.01.22, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第7-13行、 第2頁右下欄第17行 (ファミリーなし)	1, 8, 12, 13, 16-19 2-7, 9-11, 14, 15, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.03.2007	国際調査報告の発送日 03.04.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 滝口 尚良 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3444

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 7-286073 A (三洋化成工業株式会社) 1995. 10. 31, 請求項 1 - 5、【0007】【0033】、製造例 1 - 4 (ファミリーなし)	1, 5, 8, 12, 13, 15-19 2-4, 6, 7, 9-11 , 14, 20
Y A	JP 57-003869 A (石塚硝子株式会社) 1982. 01. 09, 特許請求の範囲 1 - 11、第 4 頁右下欄第 9 - 12 行 (ファミリーなし)	1, 5, 8, 12, 13, 15-19 2-4, 6, 7, 9-11 , 14, 20
Y A	JP 57-165466 A (石塚硝子株式会社) 1982. 10. 12, 特許請求の範囲 1 - 17、第 5 頁右下欄第 2 - 5 行 (ファミリーなし)	1, 5, 8, 12, 13, 15-19 2-4, 6, 7, 9-11 , 14, 20
A	JP 2-078465 A (関西ペイント株式会社) 1990. 03. 19, 特許請求の範囲①②、第 3 頁右上欄第 4 行 - 左下欄第 3 行、 第 4 頁右上欄第 14 行 - 左下欄第 6 行 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 3-131370 A (関西ペイント株式会社) 1991. 06. 04, 特許請求の範囲 1 - 3、第 3 頁左上欄第 2 - 19 行、 第 3 頁左下欄第 16 行 - 右下欄第 3 行 (ファミリーなし)	1-20