

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/040547 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) B32B 29/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067118
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)
- (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 2009-228309 2009 年 9 月 30 日(30.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社(Nippon Paper Industries Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 兼行 民治郎(KANEYUKI Tamijiro) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 中山 武史(NAKAYAMA Takeshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 草野 瑛司(KUSANO Eiji) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 宮脇 正一(MIYAWAKI Shoichi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 勝川 志穂(KATSUKAWA Shiho) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 阿部 裕(ABE Hiroshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北

区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 飯嶋 夕子(IIJIMA Yuko) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 長谷部 善太郎, 外(HASEBE Zentarō et al.); 〒1010021 東京都千代田区外神田 2-1-7-2 延寿お茶の水ビル 3 F Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PAPER BARRIER MATERIAL

(54) 発明の名称: 紙製バリア材料

(57) Abstract: A paper barrier material provided, on at least one surface of a paper base, with a gas-barrier layer comprising cellulose nanofibers and a water-soluble oxygen-barrier resin, wherein said gas-barrier layer contains, in terms of the weight ratio of the cellulose nanofibers to a water-soluble gas-barrier resin, 0.1 to 43 parts by mass inclusive of the cellulose nanofibers per 100 parts by mass of the water-soluble gas-barrier resin. The paper barrier material thus provided is applicable to search with a metal detector, can be discarded as flammable garbage after using, generates no harmful substance during combustion, can be heat-sealed and can be produced at a low cost.

(57) 要約: 紙基材の少なくとも一方の表面に、セルロースナノファイバーと水溶性酸素バリア性樹脂とを含有するガスバリア層を設けた紙製バリア材料であって、前記ガスバリア層中のセルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂の含有重量比が水溶性ガスバリア性樹脂 100 質量部に対し、セルロースナノファイバー 0.1 質量部以上 43 質量部以下である紙製ガスバリア材料。金属探知器による検査が可能で、使用後に可燃物として処理でき、燃焼時に有害物質が出ず、ヒートシール可能で、かつ、低コストで生産可能な紙製バリア材料を提供する。

WO 2011/040547 A1

明 細 書

発明の名称：紙製バリア材料

技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア特性紙製バリア材料に関する。

背景技術

[0002] 紙、段ボール原紙および厚紙において、ガスバリア（特に、酸素バリア）に対する必要性はよく知られている。

酸素が製品に接触すると、製品の貯蔵寿命は低減されてしまう。このため、酸素バリア層が、紙、段ボール原紙および厚紙上に設けられ酸素バリア特性が付与される。

[0003] 従来、紙基材へのガスバリア性の付与には、ガスバリア層として、アルミニウム等の金属からなる金属箔や金属蒸着フィルム、ポリビニルアルコールやエチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等の樹脂フィルム、あるいはこれらの樹脂をコーティングしたフィルム、さらに酸化珪素や酸化アルミニウム等の無機酸化物を蒸着したセラミック蒸着フィルム等を紙基材に押し出しラミネート、または、貼合する方法が主に用いられてきた。

[0004] また、近年でも紙基材表面にガスバリア層を形成する技術が多数提案されている。特許文献1にはポリビニルアルコールと無機層状化合物を紙基材上に設ける方法が提案されている。特許文献2には、特許文献1と同様に、紙状物層と、上記紙状物層上に無機層状化合物を有する樹脂組成物層とを備えている包装用積層紙が提案されている。特許文献3には、紙の少なくとも一面に、水溶性高分子化合物100重量部に対し、層状無機化合物を0.01～200重量部含有する樹脂組成物の層を有する紙複合体が提案されている。特許文献4には、エチレン含有量1～15モル%のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（A）、エチレン含有量15～70モル%のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物（B）および無機層状化合物（C）から

なる樹脂組成物が提案されている。

- [0005] 特許文献5には、被覆層1、バリア層2および紙基材3からなる積層体において、バリア層2が、紙または二軸延伸フィルムの基材Bおよびエチレン含有率0～15モル%のビニルアルコール系重合体の層Aからなる積層体が提案されている。特許文献6には、紙支持体上に水溶性高分子および無機層状化合物を含む第1ガスバリア層と第2ガスバリア層とを、この順で設けたガスバリア性積層体において、第1ガスバリア層中の水溶性高分子と無機層状化合物との質量比が75/25～50/50であり、かつ、第2ガスバリア層中の水溶性高分子と無機層状化合物との質量比が95/5～75/25であるガスバリア性積層体が提案されている。特許文献7には、紙支持体上に水溶性高分子と無機層状化合物と合成樹脂とを含むガスバリア層を設けたガスバリア性積層体において、水溶性高分子100質量部に対して、無機層状化合物が10～150質量部、合成樹脂が5～100質量部であるガスバリア性積層体が提案されている。特許文献8には、紙支持体上にエチレン変性ポリビニルアルコール樹脂と無機層状化合物を含む第1のガスバリア層と、エチレン変性ポリビニルアルコールからなる第2のガスバリア層を順次設けたガスバリア層とヒートシール層の接着が良好なガスバリア性積層体が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平11-129381号公報
特許文献2：特開平11-309817号公報
特許文献3：特開平13-214396号公報
特許文献4：特開平14-069255号公報
特許文献5：特開平15-094574号公報
特許文献6：特開2007-216592号公報
特許文献7：特開2007-216593号公報
特許文献8：特開2009-184138号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] ガスバリア性を有する合成樹脂層だけでは、食品の包装材としては十分なガスバリア性が得られずに、先行文献に示したような工夫が提案され、実用されている。しかし、金属箔を使用すると、ガスバリア性に優れるが、検査の際金属探知器が使用できないこと、リサイクル時にセルロース繊維との分離が難しく再利用ができないこと等の問題がある。また、ポリアクリロニトリル等は廃棄・焼却の際に有害物質の原料となりうる可能性がある等の問題がある。また、紙にポリビニルアルコールやエチレンービニルアルコール共重合体を押し出しラミネートする場合でも、水溶性塗料として紙に塗工するよりコスト高となる。また、セラミック蒸着フィルム等は、蒸着層がセラミック故に可撓性に欠け加工適性に十分注意しなければならない、加工機が高価な為コストが高くなる等の問題がある。

[0008] したがって、本発明は、水溶性塗料を塗工して、ガスバリア性を有する塗工層を紙基材上に設けることにより、金属探知器による検査が可能で、リサイクル性に優れ、燃焼時に有害物質が出ず、ヒートシール可能で、かつ、低コストで生産可能な紙製バリア材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、セルロースナノファイバー（以下「CNF」と称することがある）と水溶性のガスバリア性樹脂を含有する水溶液を紙に塗工してガスバリア層を設けることにより、酸素等のガスの遮断性を有する紙製バリア材料が得られることを見出し、本発明を成すに至った。したがって、本発明は、紙基材の少なくとも一方の表面に、セルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂とを含有するガスバリア層を設けた紙製バリア材料であって、前記ガスバリア層中のセルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂の含有重量比が水溶性ガスバリア性樹脂 100 質量部に対し、セルロースナノファイバー 0.1 質量部以上 43 質量部以下である、紙製バリア材料である。

また、前記水溶性ガスバリア性樹脂が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリメタクリル酸、ポリアミン、ポリビニルピリジン、およびこれらの化合物の塩、ならびにこれらの材料のいずれかの混合物のうち少なくとも１種であることが好ましい。

さらに、CNFに紫外線（UV）処理を施すことにより、ガスバリア性を向上させることができる。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、水溶性の塗料としてセルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂とを含有する塗工液を紙基材上に少量塗工して、ガスバリア層を設けることにより、金属探知器による検査が可能で、使用後に可燃物として処理でき、燃焼時に有害物質が出ず、ヒートシール可能で、かつ、低コストで生産可能な紙製バリア材料を得ることが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明において、セルロースナノファイバーとは、天然セルロースのマイクロフィブリルを利用したナノファイバーであり、従来のセルロース材料に比べて高強度、耐熱性に優れている。本発明において、セルロースナノファイバーは、１本単位のものに限らず通常は、複数本の束で使用されるが、より好ましい形態はシングルマイクロフィブリルである。

セルロースナノファイバーの好ましい大きさは、幅（長さ方向と直交する方向の寸法であり、１本の場合には直径、複数本束の場合には束の径に相当）は０．５～８００nm（複数本束にされた場合の幅を含む）であり、より好ましくは幅２～５nmであり、長さは１～５μm程度である。

本発明のセルロースナノファイバー分散液は、１．０質量％濃度（w/v）におけるＢ型粘度（６０rpm、２０℃）が１０００mPa・s以下、好

ましくは $800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、かつ、 0.1 質量％濃度（ w/v ）における光透過率（ 660 nm ）が 90% 以上、好ましくは 95% 以上であることが好ましい。本発明で 사용되는セルロースナノファイバーは、流動性と透明性に優れ、さらに、ガスバリア性および耐熱性にも優れるので、包装材料等の様々な用途に使用することが可能である。

なお、本発明において、セルロースナノファイバー分散液のB型粘度は、当業者に慣用される通常のB型粘度計を用いて測定することができ、例えば、東機産業社のTV-10型粘度計を用いて、 20°C および 60 rpm の条件で測定することができる。

本発明のセルロースナノファイバーのカルボキシル基量は、セルロース系原料の絶乾質量に対して、 0.5 mmol/g 以上となることが好ましく、より好ましくは $1.0\text{ mmol/g}\sim 3.0\text{ mmol/g}$ 、さらに好ましくは $1.4\text{ mmol/g}\sim 3.0\text{ mmol/g}$ 、とりわけ好ましくは $2.0\text{ mmol/g}\sim 2.5\text{ mmol/g}$ である。カルボキシル基量は、酸化反応時間の調整、酸化反応温度の調整、酸化反応時の pH の調整、N-オキシル化合物や臭化物、ヨウ化物、酸化剤の添加量の調整等を行うことにより、所望のカルボキシル基量とすることができる。

本発明において、酸化されたセルロース系原料に紫外線を照射することは、セルロースナノファイバーの分散液の粘度を低下させることができるため好ましい。酸化されたセルロース系原料に紫外線を照射する場合、酸化されたセルロース系原料の濃度を 0.1 質量％以上にするのはエネルギー効率の点から好ましく、 12 質量％以下にすることで紫外線照射時のセルロース系原料の流動性が良好となり、反応効率が高まるため好ましい。したがって、紫外線を照射する場合、酸化されたセルロース系原料の濃度を、 $0.1\sim 12$ 質量％にすることが好ましく、より好ましくは $0.5\sim 5$ 質量％、さらに望ましくは $1\sim 5$ 質量％である。

また、紫外線を照射する際のセルロース系原料の温度は、 20°C 以上であ

れば光酸化反応の効率が高まるため好ましく、一方、 95°C 以下であればセルロース系原料の品質の悪化等の悪影響を及ぼさないため好ましい。したがって、紫外線を照射する際のセルロース系原料の温度は、 $20\sim 95^{\circ}\text{C}$ にすることが好ましく、より好ましくは、 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

また、紫外線を照射する際のpHは特に限定はないが、中性領域、例えばpH6.0～8.0程度で処理することがプロセスの簡素化の点から好ましい。

紫外線の波長は、好ましくは $100\sim 400\text{nm}$ であり、より好ましくは $100\sim 300\text{nm}$ である。このうち、波長 $135\sim 260\text{nm}$ の紫外線は、低粘度化の点から好ましい。なお、太陽光に含まれる紫外線のうち、 200nm 以下の紫外線は酸素分子や窒素分子によって吸収され、 $200\sim 280\text{nm}$ の紫外線はオゾン層により防がれるため、通常はほとんど地表に存在しない。

また、紫外線照射処理は、複数回繰り返すことができる。繰り返しの回数は目標とする酸化されたセルロース系原料の品質や、漂白等の後処理等との関係に応じて適宜設定できる。例えば、特に制限されないが、 $100\sim 400\text{nm}$ 、好ましくは $135\sim 260\text{nm}$ の紫外線を、 $1\sim 10$ 回、好ましくは $2\sim 5$ 回程度、1回あたり0.5～10時間、好ましくは0.5～3時間くらいの長さで、照射することができる。

本発明において、N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料に紫外線を照射し、次いで解繊・分散処理することで、そのメカニズムは不明であるが、高濃度であっても流動性と透明性に優れ、且つ高度なガスバリア性を発現するセルロースナノファイバーを得ることができる。

本発明では、N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料に紫外線を照射し、次いで解繊・分散処理することで、高濃度であっても流動性と透明性に優れているセルロースナノファイバー分散液を低い消費電力量で得ることができる。その理由は、以下のように推察される。N-オキシル

化合物を用いて酸化されたセルロース系原料の表面にはカルボキシル基が局在しており、水和層が形成されている。そのため、該原料同士の間には、カルボキシル基同士の電荷反発力の作用で、通常のパルプでは見られない微視的隙間が存在すると考えられる。そして、該原料に紫外線を照射すると、該原料の表面の水和層または該原料の間隙水に溶存している酸素からオゾン等の酸化力に優れる活性酸素種が生成し、この生成物が酸化されたセルロース系原料を改質することで、次工程での解繊・分散処理における分散液のB型粘度が顕著に低下し、分散液の流動性が向上すると考えられる。また、紫外線照射処理により、透明性に優れたセルロースナノファイバー分散液が得られるとともに、水中での分散性が高まり、塗工後に形成されるガスバリア層がより均一になり、高度なガスバリア性が発現すると考えられる。

[0012] 本発明において、セルロースナノファイバーを他の水溶性ガスバリア性樹脂に添加して紙に塗工すると、ガスバリア性のさらなる向上が期待できる。これはセルロースナノファイバーの持つガスバリア性と、塗液の増粘作用による紙への染み込み防止の双方の効果があると考えられる。また、水溶性ガスバリア性樹脂とセルロースナノファイバーは、それぞれ単独で塗工するよりも混合して塗工することで、ガスバリア材料としての相乗効果が得られる。この作用については明らかではないが、水溶性ガスバリア性樹脂の折りたたみ構造によって生じる隙間に、微細なサイズのセルロースナノファイバーが入り込み、非常に高いガスバリア性が実現するものと思われる。このため、セルロースナノファイバーのサイズが微細であるほど、この効果がより顕著になる。さらなる微細化処理の方法としては、例えば先に述べた紫外線照射処理が挙げられ、セルロースナノファイバーを紫外線処理することにより、ガスバリア性を向上させることができる。この処理をしたCNFを用いることにより、ガスバリア層を薄くすることが可能となる。その向上性は、約50%であり、層厚を半分にすることができる。

ただし、セルロースナノファイバーを多量に添加した場合には、塗料粘度を増加させるため、攪拌不良を引き起こし、塗工適性を損なうおそれがある

。また、バリア材料の柔軟性が損なわれるため、包装用材料として用いる場合に必要となる折り加工適性を有さなくなる。そのため、前記セルロースナノファイバーの好ましい配合量は、水溶性ガスバリア性樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 43 質量部以下とし、さらに好ましくは、25 質量部以下である。なお、ガスバリア層として、セルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂とを含有することにより、紙製バリア材料のガスバリア層暴露表面にヒートシール可能な材料をラミネートする際、紙製バリア材料とヒートシール可能な材料の接着性を向上させることができる。

[0013] 水溶性のガスバリア性樹脂とは、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリメタクリル酸、ポリアミン、ポリビニルピリジン、およびこれらの化合物の塩、ならびにこれらの材料のいずれかであることが好ましく、特に水酸基を持つガスバリア性樹脂であればセルロースナノファイバーとの結合性が高いため、より好ましい。本発明の実施においては、エチレンービニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールを用いることで、高いガスバリア性を有するバリア材料を得ることができる。

[0014] なお、エチレンービニルアルコール共重合樹脂(EVOH)は、エチレンと酢酸ビニル共重合体の加水分解により得られる。ポリビニルアルコールのハイガスバリア性や耐油性、透明性を有するとともに、エチレン成分の耐湿性や溶融押出加工性等の特性を併せ持っている。本発明においては、上述した水溶性のガスバリア性樹脂に対して、少量のセルロースナノファイバーを添加して、水溶性のガスバリア性樹脂を改質することが可能となり、紙製ガスバリア材料のガスバリア特性を向上することができる。

[0015] 本発明におけるガスバリア性は、標準温度および標準圧力(STP)で 0%の相対湿度(%RH)にて測定したとき、酸素移動速度(OTR)が 10

cc/m²/日未満である。より好ましくは3cc/m²/日未満であることが望ましい。ポリビニルアルコール等の水溶性のガスバリア性樹脂は、上記の効果を奏するために1m²あたり大量の材料を必要とするが、これに、セルロースナノファイバーを混合した場合に、必要量を低下させることができる。

[0016] 本発明において紙基材とは、セルロースを主たる構成成分とする、パルプ繊維が絡み合った集合体であり、包装用紙、板紙、段ボール原紙、ラミネート紙等も含まれる。また、バリア材料に高いガスバリア性を持たせるために、紙基材とガスバリア層の間に、目止め層を設けることも有効である。目止め層としてはクレー等の顔料とバインダー樹脂とを含有する塗工層や皮膜性を有する樹脂からなる塗工層を例示することができる。また、液体や水蒸気へのバリアを提供する防湿層を紙基材と酸素バリア層の間、または酸素バリア層の曝露表面、またはその両方に設けることは、高湿度下でのバリア性の低下抑制に有効である。さらに、ガスバリア層の曝露表面には、ヒートシール可能な材料の層を施用してもよい。本発明の紙製バリア材料は、食品包装材料、容器、カップ等に成形、加工することができる。

[0017] 本発明において、ガスバリア層はセルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂とを含有する水性の塗工液を紙基材表面に塗工した後、乾燥して設けられる。セルロースナノファイバーを含有する塗工液を塗工する方法としては、2ロールサイズプレスコーター、ゲートロールコーター、ブレードメタリングコーター、ロッドメタリングコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、ディップコーター等の公知の塗工機を用いることができる。また、乾燥は公知の乾燥機を用いることができる。

[0018] 本発明においては、ガスバリア層中に必要に応じてサイズ剤、耐水化剤、撥水剤、染料等の薬品を、本発明の効果を損なわない程度に混合して使用することができるが、より高いガスバリア性を求める場合は、上記助剤は配合

されないことが好ましい。

実施例

[0019] 以下に本発明の実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例において%、部とあるものはそれぞれ質量%、質量部を示す。また、塗工量を示す値は断りのない限り乾燥後の固形分質量を示す。

[0020] [実施例 1]

ポリビニルアルコール系樹脂（商品名エクセバール、クラレ（株）、固形分濃度 20%）100部にセルロースナノファイバー（固形分濃度 1%）1部を混合し、塗工液を調製した。この塗工液を塗工紙（商品名オーロラコート、157 g/m²、日本製紙（株）社製）の塗工面上に固形分で 1.0 g/m²となるようにマイヤーバーを用いてガスバリア層を塗工し、送風乾燥機を用いて乾燥温度 105℃で乾燥し、紙製バリア材料を得た。

[0021] [実施例 2～9、比較例 1～7]

表 1、2に示すように、ガスバリア層の組成に関して、セルロースナノファイバー、ポリビニルアルコール系樹脂、マイカの添加比率、およびガスバリア層の塗工量を変えた以外は、実施例 1と同様に紙製バリア材料を得た。

[0022] <セルロースナノファイバー分散液の製造>

粉末セルロース（日本製紙ケミカル（株）製、粒径 24 μm）15 g（絶乾）を、TEMPO（Sigma Aldrich 社）78 mg（0.5 mmol）と臭化ナトリウム 755 mg（5 mmol）を溶解した水溶液 500 ml に加え、粉末セルロースが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素 5%）50 ml を添加した後、0.5 N 塩酸水溶液で pH を 10.3 に調整し、酸化反応を開始した。反応中は系内の pH は低下するが、0.5 N 水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10 に調整した。2 時間反応した後、遠心操作（6000 rpm、30 分、20℃）で酸化した粉末セルロースを分離し、十分に水洗することで酸化処理した粉末セルロースを得た。酸化処理した粉末セルロースの 2%（w/v）スラリー

をミキサーにより 12,000 rpm、15 分処理し、さらに粉末セルローススラリーを超高圧ホモジナイザーにより 140 MPa の発送圧力で 5 回処理したところ、透明なゲル状分散液が得られた。得られた 2% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液をさらに希釈して固形分濃度 1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液を得た。なお、得られたセルロースナノファイバーの B 型粘度は 890 (mPa・s) であった。また、原子間力顕微鏡 (AFM) の観察より、セルロースナノファイバーの最大繊維径が 10 nm、数平均繊維径が 6 nm であった。

[0023] 実施例、比較例でそれぞれ作成した紙製バリア材料を用いて下記の測定を行い、結果を表 1、2 に示した。試験方法を下記に示す。

＜ガスバリア性の測定＞

本試験では、ガスバリア性を酸素の透過度で測定している。これは、食品等の包装資材では、食品の酸化防止が課題になることが多いので、ガスバリア性の代表的な評価指標として酸素透過に着目することとした。

酸素透過度測定は、MOC CON 社製 OX-TRAN 2/21 を使用し、23°C-0%RH 条件で測定した。

[0024] ＜折り曲げ適性評価方法＞

それぞれの酸素バリア層用塗工液から、厚さ 30 μ m のフィルムを作製し、これを 180 度折り曲げた時に割れるか否かを観察した。

評価基準

○：フィルムに亀裂が入らない。

×：フィルムに亀裂が入る。または、フィルムが断裂する。

[0025] ＜ラミネート接着性＞

酸素バリア層上に 20 μ m の厚みのポリエチレン層を押し出しラミネートし、ラミネート後のそれぞれのサンプルに対して、粘着テープ剥離試験を行い、剥離の状態を観察した。粘着テープとしてはニチバン社製、15 mm 幅の透明テープを用い、酸素バリア層上に粘着テープを貼り付け、手で数回擦った後、粘着テープを剥離した。

評価基準

◎：ガスバリア層とポリエチレンの密着が良好で、粘着テープ全面において紙基材が破壊されている。

○：紙基材が一部破壊されている。

×：ガスバリア層とポリエチレンの間に剥離が発生している。

[0026] [表1]

表 1	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9
添加比率 (セルロースナノファイバー/ ポリビニルアルコール系樹 脂/マイカ)	1/ 100 /0	1/ 100 /0	11/ 100 /0	11/ 100 /0	25/ 100 /0	25/ 100 /0	43/ 100 /0	43/ 100 /0	25/ 100 /1
塗工量 (g/m ²)	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0
酸素透過度 (cc/m ² /day)	2.8	2.0	0.90	0.14	0.72	0.13	0.48	0.11	0.31
折り曲げ適性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ラミネート接着性	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○

[0027] [表2]

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較 例 6	比較 例 7
添加比率 (セルロースナノファイバー/ ポリビニルアルコール系樹 脂/マイカ)	0/ 100/ 0	0/ 100/ 0	0/ 100/ 0	100/ 100 /0	100/ 100 /0	100/ 0 /0	100/ 0 /0
塗工量 (g/m ²)	1.0	5.0	20.0	1.0	5.0	1.0	5.0
酸素透過度 (cc/m ² /day)	32.0	13.2	0.2	0.21	0.10	0.12	0.08
折り曲げ適性	○	○	○	×	×	×	×
ラミネート接着性	×	×	×	◎	◎	◎	◎

[0028] 本発明に相当する実施例で得られた紙製バリア材料については、ガスバリア層の塗工量が小さくても酸素バリア性、折り曲げ適性、ラミネート接着性ともに優れていた。

なお、ポリビニルアルコール塗布量 10 g/m²、15 g/m²でそれぞれ

の酸素透過度は8.1、4.2であった。したがって、酸素透過度3.0を満足するには少なくともポリビニルアルコールの塗布量は15 g/m²以上必要とする。

[0029] 実施例1～9より、ポリビニルアルコール系樹脂100部に対して、1～43部のセルロースナノファイバーを添加することにより、酸素透過量が低減されることがわかる。

5.0 g/m²の塗工量である実施例4と比較例2を対比すると、酸素透過度は、0.14 : 13.2と約100倍の差がある。また、1.0 g/m²の塗工量である実施例1と比較例1とは酸素透過度が2.8 : 32と約10倍である。このことは、本発明ではCNFの層厚依存度が10倍程度の改善性を発揮することを示している。

また、ポリビニルアルコール系樹脂にセルロースナノファイバーを添加することによりラミネート接着性が向上した。

ただし、比較例4、5のようにセルロースナノファイバーの添加量が多すぎると、折り曲げ適性が悪化した。折り曲げ特性は、折り曲げ加工を伴う容器等の性能に影響する指標である。ヒートシールのような折り曲げ加工の影響を無視しえるような場合は、この指標は必要ない。

さらに、実施例9に示すようにマイカに代表される層状珪酸等の扁平な顔料を少量添加することで、よりガスバリア性を向上させることができた。

[0030] [実施例10]

ポリビニルアルコール系樹脂（商品名エクセバール、クラレ（株）、固形分濃度10%）100部にセルロースナノファイバー（固形分濃度1%）10部を混合し、この混合液に対しイソプロピルアルコールを11部の割合で添加して塗工液を調整した。この塗工液をポリエチレン片面ラミネート紙（紙の坪量：200 g/m²、ポリエチレン厚さ：20 μm）のラミネート面上に固形分で0.5 g/m²となるようにマイヤーバーを用いて塗工し、送風乾燥機を用いて乾燥温度80℃で乾燥し、紙製バリア材料を得た。

[0031] [実施例11]

実施例 1 ～ 10 と同様に酸化処理した粉末セルロースを得た後、254 nm の紫外線を照射する 20 W 低圧水銀ランプで 0.5 時間処理した。紫外線処理した酸化パルプスラリーを超高圧ホモジナイザー（処理圧 140 MPa）で 10 回処理したところ、透明なゲル状のセルロースナノファイバー分散液が得られ、分散液の 1%（w/v）での B 型粘度（60 rpm、20℃）は 700 mPa・s であった。このセルロースナノファイバー分散液を用いた以外は実施例 10 と同様にして、紙製バリア材料を得た。なお、原子間力顕微鏡（AFM）の観察より、セルロースナノファイバーの最大繊維径が 10 nm、数平均繊維径が 6 nm であった。

[実施例 12]

紫外線の波長を 380 nm にした以外は実施例 11 と同様にして紙製バリア材料を得た。なお、原子間力顕微鏡（AFM）の観察より、セルロースナノファイバーの最大繊維径が 10 nm、数平均繊維径が 6 nm、分散液の 1%（w/v）での B 型粘度（60 rpm、20℃）は 800 mPa・s であった。

[実施例 13]

紫外線の照射時間を 6 時間にした以外は実施例 11 と同様にして紙製バリア材料を得た。なお、原子間力顕微鏡（AFM）の観察より、セルロースナノファイバーの最大繊維径が 10 nm、数平均繊維径が 6 nm、分散液の 1%（w/v）での B 型粘度（60 rpm、20℃）は 320 mPa・s であった。

[0032] [比較例 8]

実施例 10 を基本とし、PVA と CNF を別々に塗工した紙製バリア材料を作成して試験した。

ポリビニルアルコール系樹脂（PVA）（商品名エクセバール、クラレ（株）、固形分濃度 10%）100 部に対してイソプロピルアルコールを 10 部配合した PVA 塗工液（A）を調整した。セルロースナノファイバー（固形分濃度 1%）10 部に対してイソプロピルアルコールを 1 部の割合でそれぞれ

れ塗工液（Ｂ）を調整した。その後、固形分を 0.45 g/m^2 としたポリビニルアルコール系樹脂を含有した塗工液（Ａ）を準備した。固形分を 0.05 g/m^2 としたセルロースナノファイバーを含有した塗工液（Ｂ）を準備した。（Ａ）（Ｂ）の順で別々に塗工した。

[0033] [表3]

		実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 8
紫外線照射処理	波長(nm)	—	254	380	254	—
	照射時間(hr)	—	0.5	0.5	6	—
塗工量(g/m^2)	セルロースナノファイバー／ ポリビニルアルコール系樹脂	0.50	0.50	0.50	0.50	—
	セルロースナノファイバー	—	—	—	—	0.05
	ポリビニルアルコール系樹脂	—	—	—	—	0.45
酸素透過度 ($\text{cc/m}^2/\text{day}$)※		1.21	1.02	1.18	0.85	3.82

[0034] 実施例 10 と比較例 8 から、セルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂は別々に塗工するよりも、混合で塗工することで高いガスバリア性が発現した。またセルロースナノファイバーの製造工程に紫外線の照射を加えた実施例 11、13 では、照射時間が長くなるほどガスバリア性がさらに向上した。なお、紫外線波長は実施例 11 の 254 nm での処理の方が、実施例 12 の 380 nm での処理よりも効果が高かった。

実施例 13 と実施例 3 を対比すると、酸素透過度は同程度である。これは UV 処理した実施例 11 は、実施例 3 の約半分の CNF 量であるので、UV 処理によって 2 倍以上のガスバリア性を向上させることができることを示している。

請求の範囲

- [請求項1] 紙基材の少なくとも一方の表面に、セルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂とを含有するガスバリア層を設けた紙製バリア材料であって、前記ガスバリア層中のセルロースナノファイバーと水溶性ガスバリア性樹脂の含有重量比が水溶性ガスバリア性樹脂 100 質量部に対し、セルロースナノファイバー 0.1 質量部以上 43 質量部以下である、紙製バリア材料。
- [請求項2] ガスバリア性が、標準温度および標準圧力（STP）で 0% の相対湿度（%RH）にて測定したとき、酸素移動速度（OTR）が $10 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{日}$ 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の紙製バリア材料。
- [請求項3] ガスバリア性が、 $3 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{日}$ 未満であることを特徴とする請求項 2 記載の紙製バリア材料。
- [請求項4] 前記水溶性ガスバリア性樹脂が、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、キトサン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリメタクリル酸、ポリアミン、ポリビニルピリジン、およびこれらの化合物の塩、ならびにこれらの材料のいずれかの混合物のうち少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の紙製バリア材料。
- [請求項5] ガスバリア層にマイカを添加したことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の紙製バリア材料。
- [請求項6] 前記セルロースナノファイバーが、紫外線照射処理を施されていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の紙製バリア材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/18 (2006.01) i, B32B29/00 (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)

B32B1/00-43/00, C08L1/00-101/14, D21B1/00-1/38

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2007-216593 A (Oji Paper Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims; paragraphs [0002], [0009] to [0012], [0016], [0022]; examples (Family: none)	1-5 6
Y A	JP 2004-115054 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims; paragraphs [0004], [0005], [0015], [0017], [0021] to [0023], [0039] (Family: none)	1-5 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2010 (22.11.10)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067118

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 2002-348522 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims 1 to 11; paragraphs [0007], [0008], [0034], [0035], [0041], [0048]; examples; table 1 (Family: none)	1-5 6
Y A	WO 2009/20239 A1 (Kao Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; page 4, lines 7 to 8; page 6, lines 1 to 2; page 10, line 13 to page 11, line 5; examples & JP 2009-57552 A & EP 2184299 A1 & CN 101772516 A	1-5 6
P,X	JP 2010-184999 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims; paragraphs [0007], [0034], [0037], [0042], [0053], [0055], [0056], [0057], [0062], [0085], [0086]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2008-1728 A (Asahi Kasei Corp.), 10 January 2008 (10.01.2008), entire text (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/18 (2006.01)i, B32B29/00 (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 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08L1/00-101/14, D21B1/00-1/38

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
Y A	JP 2007-216593 A (王子製紙株式会社) 2007.08.30, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0009】 - 【0012】, 【0016】, 【0022】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5 6
Y A	JP 2004-115054 A (凸版印刷株式会社) 2004.04.15, 特許請求の範囲, 【0004】, 【0005】, 【0015】, 【0017】, 【0021】 - 【0023】, 【0039】, (ファミリーなし)	1-5 6
Y	JP 2002-348522 A (凸版印刷株式会社) 2002.12.04, 請求項 1 - 1	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

2 2 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

家城 雅美

4 S

4 1 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 請求項の番号
A	1, 【0007】, 【0008】, 【0034】, 【0035】, 【0041】, 【0048】, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	6
Y A	WO 2009/20239 A1 (花王株式会社) 2009.02.12, 特許請求の範囲, 第 4 ページ 7 - 8 行, 第 6 ページ 第 1 - 2 行, 第 1 0 ページ 第 1 3 行 - 第 1 1 ページ 5 行, 実施例 & JP 2009-57552 A & EP 2184299 A1 & CN 101772516 A	1-5 6
P, X	JP 2010-184999 A (凸版印刷株式会社) 2010.08.26, 特許請求の範 囲, 【0007】, 【0034】, 【0037】, 【0042】, 【0053】, 【0055】, 【0056】, 【0057】, 【0062】, 【0085】, 【0086】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-1728 A (旭化成株式会社) 2008.01.10, 全文 (ファミリー なし)	6