

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/131048 A1

(51) 国際特許分類:

D21J 3/00 (2006.01) *C08L 101/14* (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) *D21H 17/29* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) *D21H 17/34* (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01) *D21H 21/14* (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01) *D21H 21/16* (2006.01)

大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 上原 徹也 (**UEHARA, Tetsuya**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 松田 礼生(**MATSUDA, Michio**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 榎本 孝司(**ENOMOTO, Takashi**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/044985

(22) 国際出願日: 2018年12月6日(06.12.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

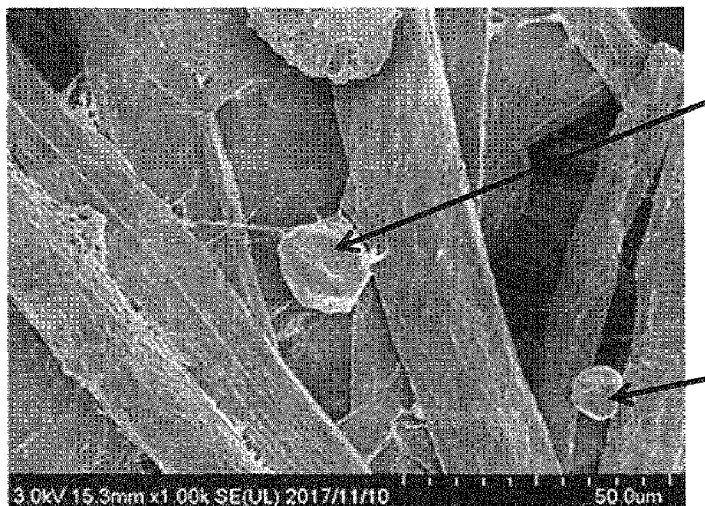
(30) 優先権データ:
特願 2017-253440 2017年12月28日(28.12.2017) JP

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (**YAMAOKI, Norihito et al.**); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府

(54) Title: PULP MOLDED PRODUCT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: パルプモールド製品およびその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel pulp molded product having high gas barrier properties and superior water resistance and oil resistance and a method for manufacturing the same. Provided is a pulp molded product that includes pulp, water and oil repellants, and a water soluble polymer that does not dissolve in an aqueous medium at 40°C or less, wherein the water soluble polymer content to the pulp is 1 – 50% by mass. Also provided is a method for manufacturing the pulp molded product that includes preparing a pulp-containing aqueous composition by adding, to a slurry wherein pulp is dispersed in an aqueous medium, the water and oil repellants and the water soluble polymer that does not dissolve in the aqueous medium at 40 ° C or less, and forming, dehydrating and thereafter at least drying a pulp molded intermediate from the pulp-containing aqueous composition to obtain the pulp molded product, wherein the water soluble polymer is maintained in a solid form from the preparation to the dehydration.



WO 2019/131048 A1

8 番 1 号 梅 田 阪 急 ビ ル オ フ ィ ス タ ワ ー
青 山 特 許 事 務 所 O s a k a (J P) .

- (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：高いガスバリア性を有し、かつ、耐水性および耐油性に優れた新規なパルプモールド製品およびその製造方法を提供する。パルプ、耐水耐油剤、および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を含み、前記パルプに対する前記水溶性高分子の含有割合が1～50質量%である、パルプモールド製品。パルプが水性媒体中に分散したスラリーに、耐水耐油剤および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を添加してパルプ含有水性組成物を調製し、該パルプ含有水性組成物からパルプモールド中間体を抄造し、脱水し、その後、少なくとも乾燥させてパルプモールド製品を得ることを含み、かつ、前記調製から前記脱水までを、前記水溶性高分子が固体状態を維持したままで実施する、パルプモールド製品の製造方法。

明 細 書

発明の名称： パルプモールド製品およびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、パルプモールド製品およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] パルプモールド製品は、パルプが水性媒体中に分散したスラリー（以下、単に「パルプスラリー」とも言う）を用いて所望の形状に成形するパルプモールド法により製造され得、主原料のパルプは生分解性であること、パルプモールド製品のリサイクル使用が比較的容易であること等から、その需要が次第に高まってきている。

[0003] 従来、食品用の容器（トレイ等も含む）としてプラスチック製容器が広範に使用されているが、プラスチック製容器は、そのまま土中に埋設廃棄すると生分解されないという問題がある。そこで、環境への配慮から、プラスチック製容器に代えてパルプモールド製品を利用することが要望されている。

[0004] しかしながら、パルプモールド製品はパルプを主原料としているため、食品用の容器として利用するには、耐水性、耐油性およびガスバリア性が低いという難点がある。そのため、食品用の容器として利用されるパルプモールド製品（以下、単に「パルプモールド容器」とも言う）では、耐水性、耐油性およびガスバリア性を付与するべく、容器の表面にプラスチックフィルムをラミネート加工することが一般的である。しかしながら、このようなパルプモールド容器は、パルプを主原料とする容器本体部分からプラスチックフィルムを分離するのが困難であるためリサイクル使用に適さず、分離せずにそのまま土中に埋設廃棄するとプラスチックフィルムが生分解されないという問題がある。

[0005] かかる状況下、パルプモールド容器に耐水性、耐油性およびガスバリア性を付与するべく、容器の原料液（パルプスラリー）に撥水剤、耐油剤等を内添すると共に、容器表面にガスバリア性紙層を形成することが提案されてい

る（特許文献1参照）。また、耐水性およびガスバリア性等を付与するべく、オルガノポリ酸化金属を担持させたセルロース複合体をパルプスラリーに内添してパルプモールド容器を得ることも提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-46500号公報
特許文献2：特開2002-322313号公報
特許文献3：特表平9-508422号公報
特許文献4：特開2015-86478号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1に記載のパルプモールド容器において、ガスバリア性紙層は、アクリル酸エステルまたはスチレン共重合体であり得る高分子化合物を主成分として容器の表面に形成されている。かかるガスバリア性紙層では、必ずしも十分に高いガスバリア性を実現することができない。また、原料液を抄造して中間体を形成した後に高分子化合物水溶液を噴霧し、または型内への原料液の流下途中で高分子化合物含有液を添加して、ガスバリア性紙層を形成した場合には、パルプモールド容器を使用後、原料としてリサイクル使用するためには、容器全体を粉砕して元の原料に戻すことができず、ガスバリア性紙層の部分と容器の本体部分とを分離する必要があり、依然として、リサイクル使用に適さないという問題がある。
- [0008] 特許文献2には、オルガノポリ酸化金属を担持させたセルロース複合体を内添した紙が高いガスバリア性（大きい透気度）を示すことが開示されている。しかしながら、オルガノポリ酸化金属を担持させたセルロース複合体をパルプスラリーに内添しても、必ずしも十分に高い耐油性を実現することはできない。

- [0009] 他方、パルプモールドに関するものではないが、繊維材料、水および澱粉を含有する粘着性物体を用いてベーキング型の中でベーキングすることにより成形体を製造することが知られている（特許文献3）。この粘着性物体は、澱粉がゲル化するように少量の水で調製されている。特許文献3には、ガスバリア性も耐水耐油性も記載されていない。
- [0010] パルプモールドに関するものでは、非木材繊維に植物性澱粉を添加したスラリーを用いてパルプモールド容器を製造することが知られている（特許文献4）。特許文献4において、澱粉は容器の強度を向上させるために使用されている。特許文献4には、ガスバリア性は記載されていない。
- [0011] 本開示は、かかる従来の課題に鑑み、高いガスバリア性を有し、かつ、耐水性および耐油性に優れた新規なパルプモールド製品およびその製造方法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

- [0012] 本開示によれば、以下の態様が提供される。
- [態様1]
- パルプ、
耐水耐油剤、および
40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子
を含み、前記パルプに対する前記水溶性高分子の含有割合が1～50質量%
である、パルプモールド製品。
- [0013] [態様2]
- 前記水溶性高分子が、スターチである、態様1に記載のパルプモールド製品。
- [0014] [態様3]
- 前記水溶性高分子が、カチオン部位を有する、態様1または2に記載のパルプモールド製品。
- [0015] [態様4]
- 前記水溶性高分子が、粉末状のスターチを含む、態様1～3のいずれかに

記載のパルプモールド製品。

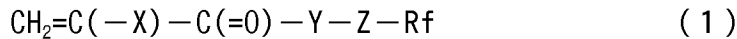
[0016] [態様 5]

前記パルプに対する前記耐水耐油剤の含有割合が 0.01～20 質量%である、態様 1～4 のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0017] [態様 6]

前記耐水耐油剤が、

(a) 一般式：



[式中、X は、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり；

Y は、-O- または -NH- であり；

Z は、直接結合または二価の有機基であり；

Rf は、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基である。]

で表される含フッ素単量体、および

(b) アニオン供与基およびカチオン供与基の少なくとも一方を有する単量体

から誘導された繰り返し単位を含有する含フッ素共重合体を含む、態様 1～5 のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0018] [態様 7]

一般式 (1) において、X が、水素原子、炭素数 1～21 の直鎖状または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX¹X²基 (但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数 1～21 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基である、態様 6 に記載のパルプモールド製品。

[0019] [態様 8]

一般式 (1) において、Z が、直接結合、炭素数 1～10 の脂肪族基、炭素数 6～18 の芳香族基または環状脂肪族基、

-CH₂CH₂N(R¹)SO₂- 基 (但し、R¹は炭素数 1～4 のアルキル基である。) または

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基（但し、 Z^1 は水素原子またはアセチル基である。）または
 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基（但し、 m は1～10、
 n は0～10である。）である、態様6または7に記載のパルプモールド製品
。

[0020] [態様9]

一般式(1)において、 R_f が、炭素数1～6のフルオロアルキル基である、態様6～8のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0021] [態様10]

カチオン性凝結剤を更に含む、態様1～9のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0022] [態様11]

前記パルプに対する前記カチオン性凝結剤の含有割合が20質量%以下である、態様10に記載のパルプモールド製品。

[0023] [態様12]

前記耐水耐油剤に加えて耐水剤を更に含む、態様1～11のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0024] [態様13]

前記パルプに対する前記耐水剤の含有割合が20質量%以下である、態様12に記載のパルプモールド製品。

[0025] [態様14]

500秒以上の透気度を有する、態様1～13のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0026] [態様15]

食品用の容器である、態様1～14のいずれかに記載のパルプモールド製品。

[0027] [態様16]

パルプが水性媒体中に分散したスラリーに、耐水耐油剤および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を添加してパルプ含有水性組成物を調

製し、該パルプ含有水性組成物からパルプモールド中間体を抄造し、脱水し、その後、少なくとも乾燥させてパルプモールド製品を得ることを含み、かつ、前記調製から前記脱水までを、前記水溶性高分子が固体状態を維持したまま実施する、パルプモールド製品の製造方法。

[0028] [態様 17]

前記水溶性高分子が、粉末状のスターチである、態様 16 に記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0029] [態様 18]

前記パルプ含有水性組成物における前記水性媒体に対する前記水溶性高分子の含有割合が 0.001～3 質量%である、態様 16 または 17 に記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0030] [態様 19]

前記パルプ含有水性組成物における前記水溶性高分子の含有割合が 0.001～2.5 質量%である、態様 16～18 のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0031] [態様 20]

前記パルプ含有水性組成物における前記耐水耐油剤の含有割合が 0.00001～1 質量%である、態様 16～19 のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0032] [態様 21]

前記スラリーにカチオン性凝結剤を更に添加して前記パルプ含有水性組成物を調製する、態様 16～20 のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0033] [態様 22]

前記パルプ含有水性組成物における前記カチオン性凝結剤の含有割合が 1 質量%以下である、態様 21 に記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0034] [態様 23]

前記スラリーに前記耐水耐油剤に加えて耐水剤を更に添加して前記パルプ

含有水性組成物を調製する、態様 16～22 のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0035] [態様 24]

前記パルプ含有水性組成物における前記耐水剤の含有割合が 1 質量%以下である、態様 23 に記載のパルプモールド製品の製造方法。

[0036] [態様 25]

態様 1～15 のいずれかに記載のパルプモールド製品を得る、態様 16～24 のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。

発明の効果

[0037] 本開示によれば、高いガスバリア性を有し、かつ、耐水性および耐油性に優れた新規なパルプモールド製品およびその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]実施例 1 で得たパルプモールド製品の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

発明を実施するための形態

[0039] 本開示の 1 つの態様におけるパルプモールド製品は、

パルプ、

耐水耐油剤、および

40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子（本開示において、単に「水溶性高分子」とも言う）

を含み、前記パルプに対する前記水溶性高分子の含有割合が 1～50 質量%である。

[0040] 以下、本開示のパルプモールド製品について、その製造方法を通じて詳細に説明する。

かかるパルプモールド製品は、パルプが水性媒体中に分散したスラリーに、耐水耐油剤および 40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を添加してパルプ含有水性組成物を調製し、該パルプ含有水性組成物からパルプモールド中間体を抄造し、脱水し、その後、少なくとも乾燥させてパルプモ

ルド製品を得ることを含み、かつ、前記調製から前記脱水までを、前記水溶性高分子が固体状態を維持したままで実施する、本開示のパルプモールド製品の製造方法によって製造可能である。

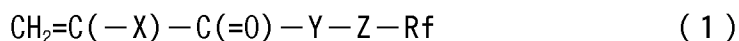
- [0041] まず、パルプが水性媒体中に分散したスラリー（即ち、パルプスラリー）を準備する。
- [0042] 原料として使用するパルプ（パルプ原料）は、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、砕木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプ、バガスパルプ、ケナフパルプ、竹パルプ等の非木材パルプのいずれであってもよく、これらの一種または二種以上の組み合わせであってもよい。また、パルプ原料と、石綿や、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維の一種または二種以上との混合物も使用することができる。
- [0043] 水性媒体は、水を主成分とする媒体であり、実質的に水から成っていても、比較的少量の他の液状媒体（例えばアルコール等の有機溶媒）を含んでいてもよい。
- [0044] かかるパルプスラリーに、耐水耐油剤および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子、ならびに場合によりカチオン性凝結剤および／または耐水剤等を添加してパルプ含有水性組成物を調製する。
- [0045] 耐水耐油剤は、パルプに対して耐水耐油性を付与し得る任意の適切な材料を使用することができる。本開示において「耐水耐油剤」は、パルプスラリーに添加することにより、添加しない場合に比べて、パルプモールド製品の耐水性および耐油性の双方を向上させ得る成分を言う。「耐水性」は、パルプモールド製品を、高温（例えば50℃またはそれ以上、代表的には90℃）の水とある程度の時間に亘って（例えば10分間またはそれ以上、代表的には30分間）接触させたときに、水がパルプモールド製品に染まないことを意味する。「耐油性」は、パルプモールド製品を、高温（例えば50℃またはそれ以上、代表的には90℃）の油とある程度の時間に亘って（例えば

10分間またはそれ以上、代表的には30分間)接触させたときに、油がパルプモールド製品に染みないことを意味する。

[0046] 耐水耐油剤は、イオン性であってもノニオン性であってもよい。パルプがイオン性である(パルプは、通常、カルボキシル基等によりアニオン性を示し得るが、これに限定されない)場合、耐水耐油剤は、パルプスラリー中および製品中においてパルプに定着させ易いように、イオン性、より詳細にはアニオン性、カチオン性または両性の耐水耐油剤であることが好ましい。

[0047] 例えば、耐水耐油剤は、

(a) 一般式：



[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり；

Yは、-O-または-NH-であり；

Zは、直接結合または二価の有機基であり；

Rfは、炭素数1~20のフルオロアルキル基である。]

で表される含フッ素単量体、および

(b) アニオン供与基およびカチオン供与基の少なくとも一方を有する単量体(以下、単に「イオン性単量体」とも言う)

から誘導された繰り返し単位を含有する含フッ素共重合体を含み得る。

[0048] 本開示を限定するものではないが、含フッ素共重合体において、上記(a)含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位は、耐水耐油性を発現するのに寄与し得、上記(b)イオン性単量体から誘導された繰り返し単位は、パルプへの定着性に寄与し得る。

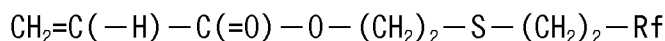
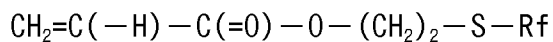
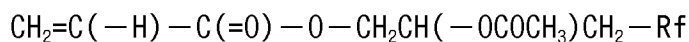
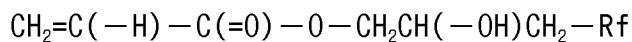
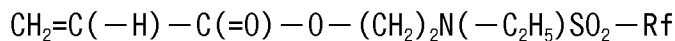
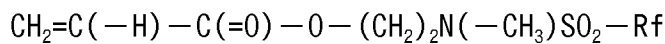
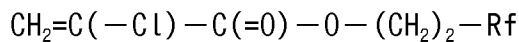
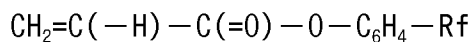
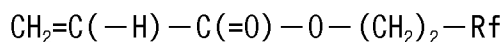
[0049] 上記(a)含フッ素単量体は、(アクリレートまたはメタクリレートの) α 位がハロゲン原子などで置換されていることがある。したがって、式(1)において、Xが、炭素数1~21の直鎖状または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1X^2 基(但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1~21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル

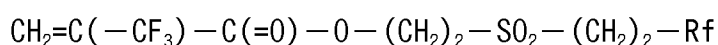
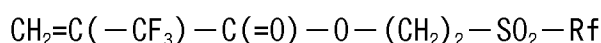
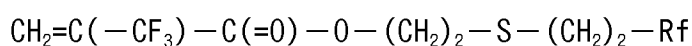
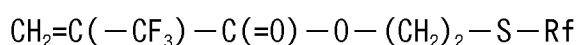
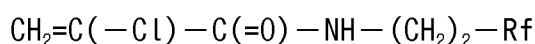
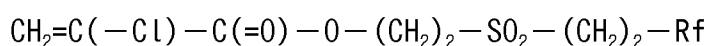
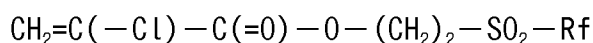
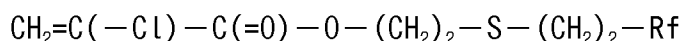
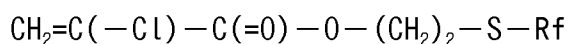
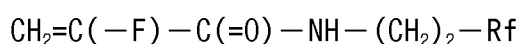
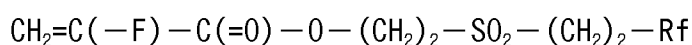
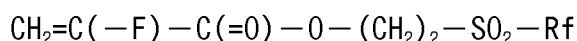
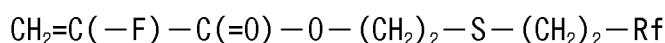
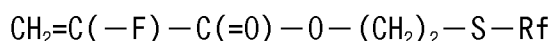
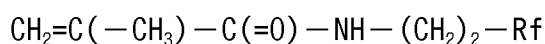
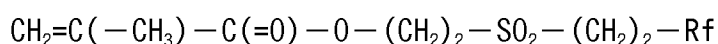
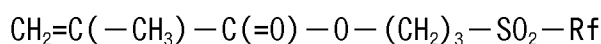
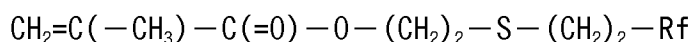
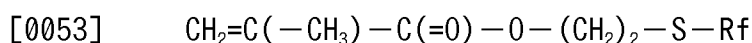
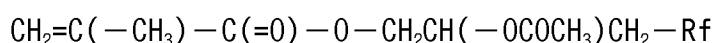
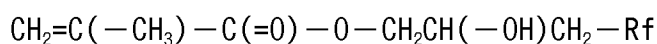
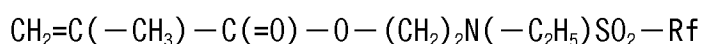
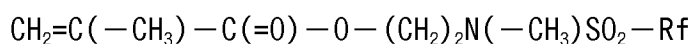
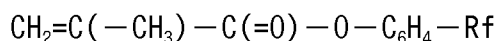
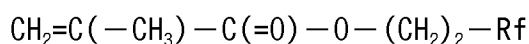
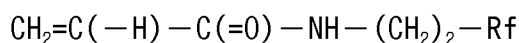
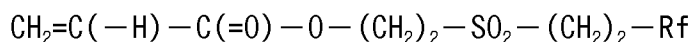
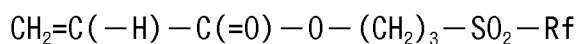
基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であつてよい。

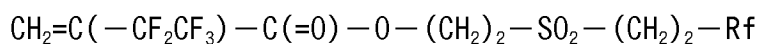
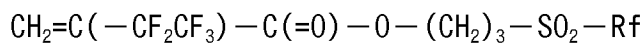
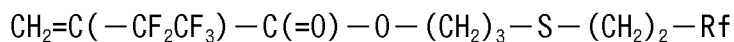
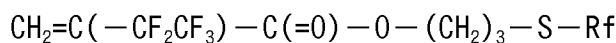
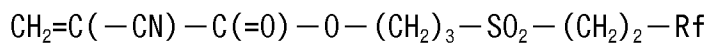
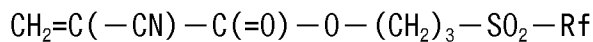
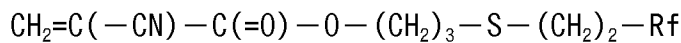
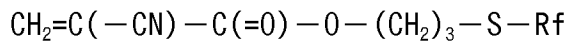
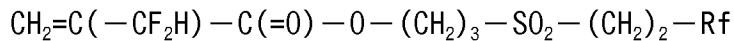
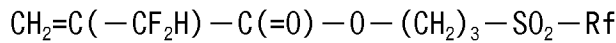
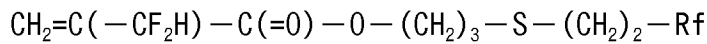
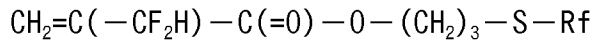
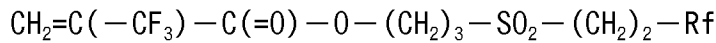
[0050] 上記式(1)において、Zは、二価の有機基である場合、炭素数1~10の脂肪族基、炭素数6~10の芳香族基または環状脂肪族基、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基(但し、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基である。)または
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基(但し、 Z^1 は水素原子またはアセチル基である。)または
 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基(但し、 m は1~10、 n は0~10である。)であつてよい。

[0051] 上記式(1)において、Rf基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Rf基の炭素数は、1~12、例えば1~6、特に4~6、特別には6であつてよい。別の観点では、Rf基は、炭素数1~6の(特に直鎖状または分岐状の)フルオロアルキル基であつてよい。Rf基の例は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等である。特に、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ が好ましい。

[0052] 上記(a)含フッ素単量体の具体例としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。







[上記式中、R f は、炭素数 1～6、好ましくは、4～6 のフルオロアルキル基である。]

[0056] 上記 (a) 含フッ素単量体におけるフルオロアルキル基 (R f 基) は、好ましくは、パーフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、炭素数 4～6 のパーフルオロアルキル基であってよい。

含フッ素単量体は、2種類以上の混合物であってもよい。

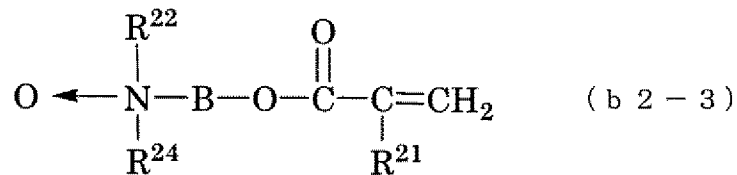
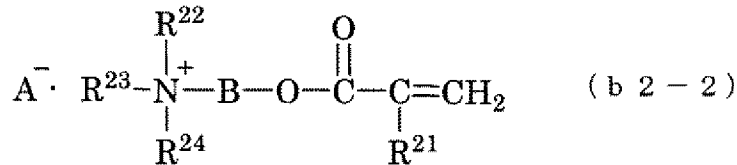
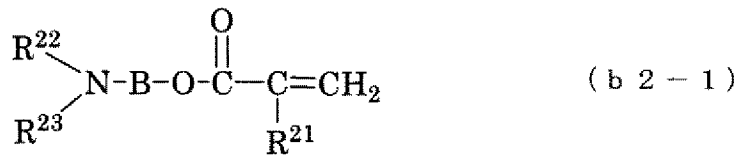
[0057] 上記 (b) イオン性単量体は、アニオン供与基およびカチオン供与基の少なくとも一方を有し、上記 (a) 含フッ素単量体と共重合可能な単量体であればよい。(b) イオン性単量体には、(b 1) アニオン供与基を有する単量体、(b 2) カチオン供与基を有する単量体が含まれ得る。

[0058] 上記 (b 1) アニオン供与基を有する単量体は、アニオン供与基および炭素-炭素二重結合を有する化合物であってよい。アニオン供与基はカルボキシル基またはスルホン酸基であってよい。(b 1) アニオン供与基を有する単量体は、好ましくは、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルス

ルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、アクリルアミドターシャリーブチルスルホン酸、およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1つであってよい。特に好ましい (b 1) アニオン供与基を有する単量体は、(メタ)アクリル酸である。

[0059] 上記 (b 2) カチオン供与基を有する単量体は、例えば、一般式：

[化1]



[式中、Bは、1～4個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、

R²¹は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

R²²、R²³およびR²⁴は、同じかまたは異なっており、水素原子、1～18個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基、またはヒドロキシエチル基またはベンジル基であるか、またはR²²およびR²³は、一体となって2～30個の炭素原子を含む2価の有機基を表し、

A⁻はアニオン基を表す。]

で示される少なくとも1種のアミノ単量体であってよい。

[0060] 上記アミノ単量体は、少なくとも1つの窒素原子（特に、アミノ基）および1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。上記アミノ単量体は、

一般式 (b 2-1) に示される窒素原子がカチオン化されていない化合物、または一般式 (b 2-2) に示される窒素原子がカチオン化されている化合物、または一般式 (b 2-3) に示される N-オキシドである。式 (b 2-1) のアミノ単量体は、アミノ基を有する (カチオン性基および N オキシド基を有しない) (メタ) アクリレートである。式 (b 2-2) のアミノ単量体は、カチオン性基を有する (メタ) アクリレートである。式 (b 2-3) のアミノ単量体は、N オキシド基を有する (メタ) アクリレートである。これら一般式 (b 2-1) ~ (b 2-3) で表されるアミノ単量体は、カチオン供与基を有するものと理解され得る。

[0061] 式 (b 2-1) において、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ独立にアルキル基であるか、 R^{22} および R^{23} が共同して 2 価有機基 (例えば、シクロアルキルアミン基) を形成してよい。アルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0062] カチオン性基として第 4 アンモニウム塩基が存在していてもよい。すなわち、式 (b 2-2) において、 R^{22} 、 R^{23} 、および R^{24} は、それぞれ独立にアルキル基であるか、 R^{22} および R^{23} が共同して 2 価有機基 (例えば、シクロアルキルアミン基) を形成しかつ R^{24} がアルキル基であってよい。アルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0063] 式 (b 2-1) ~ (b 2-3) において、 R^{22} および R^{23} が共同して 2 価有機基を形成した場合の 2 価有機基としては、炭素数 2 以上のポリメチレン基、該ポリメチレン基の水素原子の 1 個以上が置換された基、またはポリメチレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基が好ましい。ポリメチレン基の水素原子を置換する置換基としては、メチル基、エチル基、または n-プロピル基等のアルキル基が好ましい。 R^{22} および R^{23} は、それらの結合している窒素原子を合わせてモルホリノ、ピペリジノまたは 1-ピロリジニル基を形成してもよい。

[0064] A⁻は対イオン (アニオン基) である。A は、ハロゲン原子、または酸 (無機酸または有機酸) から 1 つのカチオン性の水素原子の除いた後に残る基で

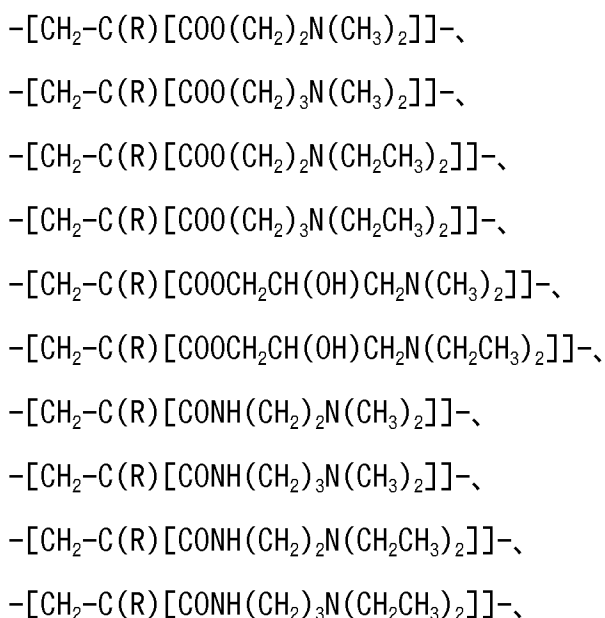
あってよい。A⁻の例は、塩素イオン (C l⁻)、臭素イオン (B r⁻)、ヨウ素イオン (I⁻)、硫酸水素イオン (H S O₄⁻)、または酢酸イオン (C H₃ C O O⁻) である。

[0065] 上記アミノ単量体 (特に、式 (b 2 - 1) のアミノ単量体) の例は、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N - t e r t - ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレートまたはN - t e r t - ブチルアミノエチルアクリレートである。

[0066] 上記アミノ単量体から誘導される繰り返し単位は、1種であっても2種以上であってもよい。該繰り返し単位が2種以上である場合には、アルキル基部分または対イオンの異なる2種以上からなるのが好ましい。

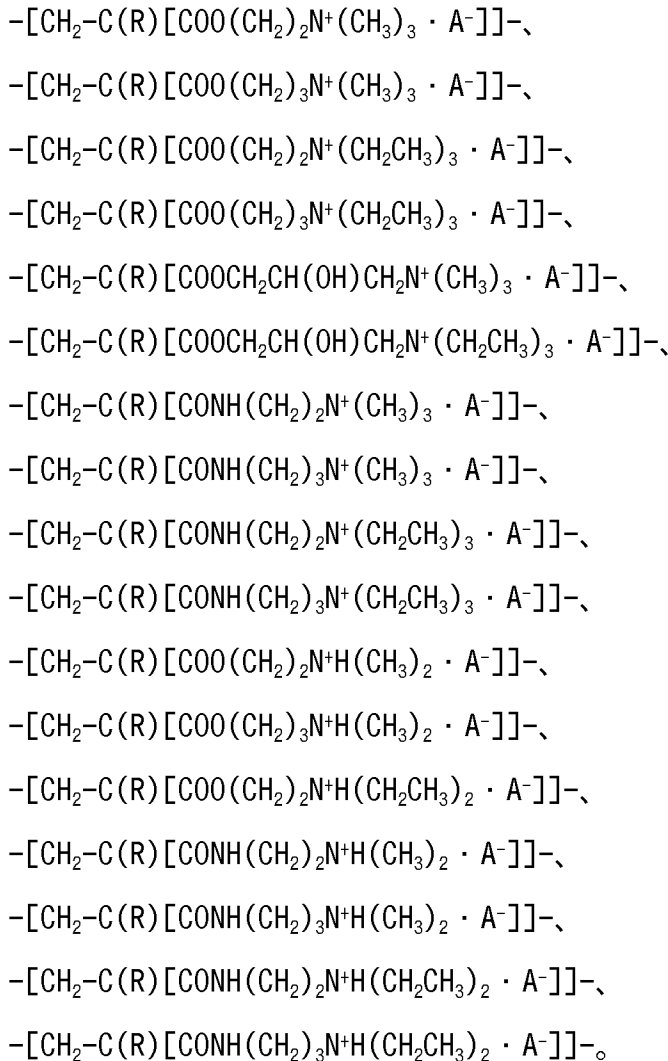
上記アミノ単量体を含ませることにより、加工剤を処理後に低温で短時間の乾燥を行っても高い耐水性および耐油性をパルプモールド製品に付与し、また、加工剤の安定性を向上させる効果も有する。

[0067] 上記アミノ単量体から誘導されるカチオン性基を有しない繰り返し単位の例としては、以下が挙げられる。



[式中、Rは、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基である。]

[0068] 上記アミノ単量体から誘導されるカチオン性基を有する重合単位の実例としては、以下が挙げられる。



[式中、Rは、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基であり；

A⁻はアニオン基である。]

[0069] アンモニウム塩を有する繰り返し単位 (b 2-2) は、アミノ基を有する繰り返し単位 (b 2-1) を酸と反応させることによって製造できる。酸の例は、無機酸 (例えば、ハロゲン化水素 (例示すれば、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素)、硫酸、硝酸) および有機酸 (例えば、ギ酸、酢酸) である。酸

の添加量は、アミノ基を有する繰り返し単位（b 2 - 1）におけるアミノ基 1 当量に対して、下限が、10 当量%、例えば 20 当量%、特に 50 当量%、上限が、200 当量%、例えば 100 当量%、具体的には 80 当量%であってよい。

[0070] Nオキシド基を有する繰り返し単位（b 2 - 3）は、アミノ基を有する繰り返し単位（b 2 - 1）を酸化剤により酸化して製造できる。酸化剤の例は、過酸化水素、過硫酸、メタクロロ過安息香酸などの過カルボン酸である。酸化剤の添加量は、アミノ基を有する繰り返し単位（b 2 - 1）におけるアミノ基 1 当量に対して、下限が、5 当量%、例えば 10 当量%、上限が、100 当量%、例えば 50 当量%であってよい。

[0071] 上記アミノ単量体から誘導された繰り返し単位のアミノ基をアンモニウム塩（カチオン化）またはNオキシド基（酸化）に変性することが好ましい。

上記アミノ単量体から誘導された繰り返し単位が、

- (i) アンモニウム塩、
- (ii) N-オキシドまたは
- (iii) アンモニウム塩とN-オキシドの組み合わせ

のいずれかを含有することが好ましい。

[0072] カチオン供与基を有する単量体（b 2）の繰り返し単位において、塩（i）、オキシド（ii）および組合せ（iii）のモル比は、カチオン供与基を有する単量体（b 2）の繰り返し単位全体の少なくとも5モル%、例えば、少なくとも20モル%、特に少なくとも50モル%であってよい。塩（i）、オキシド（ii）および組合せ（iii）のモル%の上限は、100モル%、例えば80モル%、具体的には60モル%であってよい。

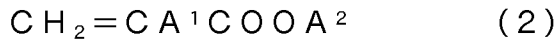
組合せ（iii）において、アンモニウム塩とN-オキシドのモル比は、1 : 99 ~ 99 : 1、例えば 1 : 9 ~ 9 : 1 であってよい。

[0073] イオン性単量体（b）には、アニオン供与基を有する単量体（b 1）およびカチオン供与基を有する単量体（b 2）のいずれにも該当するもの、即ち、アニオン供与基とカチオン供与基の双方を有するものも含まれ得る。

[0074] 上記含フッ素共重合体は、上記（a）含フッ素単量体および上記（b）イオン性単量体から誘導された繰り返し単位に加えて、これら単量体と共重合可能な他の単量体の一種または二種以上から誘導された繰り返し単位を更に含有してよい。

[0075] 上記他の単量体には、（c）フッ素原子を含有しない（メタ）アクリレート単量体（以下、単に「非フッ素（メタ）アクリレート単量体」とも言う）が含まれる。なお、本開示において、用語「（メタ）アクリレート」は「アクリレート」および「メタクリレート」を包含する概念を意味するものとして使用され、具体的にはこれら的一方または双方であってよい。本開示において「（メタ）」を冠した他の用語もこれと同様に理解されるべきである。

[0076] 上記（c）非フッ素単量体は、一般式：



[式中、 A^1 は、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、 A^2 は、一価の有機基である。]

で示されるアクリレートであってよい。

[0077] A^2 の例は、オキシアルキレン基（例えば炭素数1～300）、アルキル基（炭素数1～30）であってよく、加えて、エステル基またはウレタン基を有する一価の有機基（例えば、 $-(\text{CH}_2)_q\text{COOR}^{33}$ または $-(\text{CH}_2)_q\text{CONHR}^{34}$ [式中、 R^{31} 、 R^{32} および R^{34} は、同じかまたは異なっており、水素原子またはアルキル基（炭素数1～30（例えば1～4））であり、 R^{33} はアルキル基（炭素数1～30（例えば1～4））であり、 q は0～30、例えば1～20、特に2～20である。]）などであってよい。 A^2 基は、少なくとも1つ（例えば1～10）のヒドロキシル基を有していてもよい。

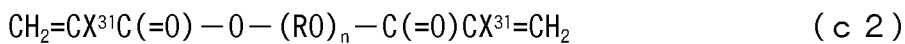
[0078] 上記（c）非フッ素単量体は、オキシアルキレン（メタ）アクリレートもしくはオキシアルキレンジ（メタ）アクリレート、並びに、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、

t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートおよびベヘニル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも1つであってよい。

[0079] オキシアルキレン（メタ）アクリレートもしくはオキシアルキレンジ（メタ）アクリレートは、一般式：



および



[式中、

X^{31} は、水素原子またはメチル基、

X^{32} は、水素原子または炭素数1～22の不飽和または飽和の炭化水素基

Rは、炭素数2～6のアルキレン基、

nは、1～90の整数

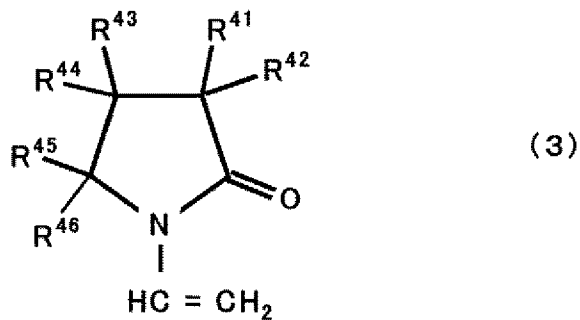
である。]

で表わされる化合物であってよい。

[0080] 好ましくは、一般式（c 1）で表される X^{32} が水素原子、Rが炭素数2の飽和の炭化水素基、nが平均10以下のオキシアルキレン（メタ）アクリレートであってよく、特に好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、 ω -ヒドロキシーポリオキシエチレンアクリレート（ポリオキシエチレン基の平均重合度 $n=3\sim 10$ である。）の1つもしくは混合物であってよい。 ω -ヒドロキシーポリオキシエチレンアクリレートの例としては、例えば、日油社製ブレンマー（登録商標）AE-200（ $n=4, 5$ ）などが挙げられる。

[0081] 上記他の単量体には、（d）一般式：

[化2]



[式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} および R^{46} は、同じかまたは異なっており、水素原子、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。]で表されるビニルピロリドン単量体が含まれる。

[0082] 上記(d) ビニルピロリドン単量体は、環上に炭素数1～4のアルキル置換基、好ましくは、メチル基、を有してよいN-ビニル-2-ピロリドン化合物である。環上のアルキル置換基の数は、0～6である。ビニルピロリドン単量体は、好ましくは、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドンおよびN-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドンからなる群から選択される少なくとも1つである。

[0083] 上記単量体(a)、(b)、(c)および(d)のそれぞれは、単独であってよく、あるいは2種以上の混合物であってもよい。

含フッ素共重合体において、単量体(a) 100質量部に対して、

単量体(b)の量は、1～80質量部、例えば1～40質量部、

単量体(c)の量は、0～300質量部、例えば0～100質量部(存在する場合には、例えば1質量部以上、特に5質量部以上)、

単量体(d)の量は、0～80質量部、例えば0～40質量部(存在する場合には、例えば1質量部以上)であってよい。

質量比の例としては、単量体(a)～(d)の合計を100質量部として、単量体(a) : (b) : (c) : (d)は、50～85 : 1～15 : 0～

50 : 0 ~ 25、例えば60 ~ 80 : 2 ~ 15 : 0 ~ 10（存在する場合には1 ~ 10） : 0 ~ 20（存在する場合には1 ~ 20）であってよい。

[0084] 本開示においては、含フッ素共重合体の分子量に特に制限はない。耐水耐油特性および耐水耐油剤の粘度等を勘案すると、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算で求めた質量平均分子量は、通常、3,000以上、好ましくは5,000 ~ 1,000,000の範囲である。

[0085] 本開示における含フッ素共重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。

[0086] 原料として使用する耐水耐油剤は、含フッ素共重合体に加えて、他の追加の成分を含んでいてもよい。原料として使用する耐水耐油剤は、含フッ素共重合体が液状媒体に分散したディスパージョンの形態であってよい。液状媒体は、水性媒体、特に水であり得るが、他の成分、例えばポリプロピレングリコールおよび／またはその誘導体を含んでいてもよい。ディスパージョンの形態である場合、含フッ素共重合体は、水性媒体に分散している水分散型であって、ポリマーを自己乳化させてもよいし、中和した塩の形で水性媒体に分散させてもよいし、あるいは乳化剤を使用して乳化してもよい。

[0087] かかる耐水耐油剤として、例えば特開2013-217007号、特表2013-503267号、特表2013-519797号、WO2011/021619等を開示されるものを使用することができ、その全ての開示内容が参照により本明細書中に援用され得る。

[0088] 40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子としては、スターチ（または澱粉とも呼ばれ得る）や、40℃以下で水性媒体に溶解しない他の水溶性高分子などが挙げられる。

[0089] スターチは、40℃以下で水性媒体に溶解しなければ特に限定されないが、植物性澱粉、例えば、米粉澱粉、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、さつまいも澱粉、小豆澱粉、緑豆澱粉、くず澱粉、片栗

澱粉等が挙げられる。水に対するスターチの溶解温度は、スターチの種類にもよるが、例えば約55～90℃である。なお、溶解温度は、大気圧下での目視により、目標温度に保持した水100質量部に対して物質5質量部を攪拌しながら添加した後（添加当初、白濁した液になり得る）、攪拌を続けながら当該温度にて30分間保持する間に、液の外観が白濁から透明に変化するか否かを調べ、透明に変化する温度のうち、最も高い温度を溶解温度とした。

- [0090] 原料として使用するスターチは、粉末状の形態を有する。粉末状のスターチは、特に限定されないが、例えば0.1～100μm、特に1～50μmの粒径分布を有し得る。なお、粒径分布は、走査電子顕微鏡（SEM）により、画像解析により測定され得る。
- [0091] 他の水溶性高分子としては、例えばローカストビーンガム、水不溶性カルボキシメチルセルロース、40℃以下で水性媒体に溶解しないポリビニルアルコールなどを使用できる。水に対するローカストビーンガムの溶解温度は、通常、約50～90℃であり得る。
- [0092] 原料として使用するかかる他の水溶性高分子は、粉末状、粒状、繊維状、鱗片状などの形態を有するものであってよい。
- [0093] 水溶性高分子は、イオン性であってもノニオン性であってもよい。パルプがイオン性である場合、水溶性高分子は、パルプスラリー中および製品中においてパルプに定着させ易いように、イオン性、より詳細にはアニオン性、カチオン性または両性の水溶性高分子であることが好ましい。特に、パルプがイオン性である場合、パルプと反対のイオン性部を有する水溶性高分子を使用することが好ましく、これにより、水溶性高分子を（好ましくは耐水耐油剤と共に）パルプに効果的に定着させることができ、最終的に得られるパルプモールド容器のガスバリア性を高めることができる。パルプは通常アニオン性であり、かかるパルプに対しては、水溶性高分子は、カチオン部位を有すること、より詳細には、カチオン化または両性化されていることが好ましい。

- [0094] カチオン部位を有する水溶性高分子には、カチオン化スターチ、両性スターチ、カチオン変性ポリビニルアルコール等が含まれる。
- [0095] カチオン性凝結剤は、カチオン性を有する比較的小さな高分子または無機物（但し、上記した耐水耐油剤および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を除く）を使用できる。カチオン性凝結剤により、通常アニオン性であり得るパルプに対して、スターチおよび／または耐水耐油剤を効果的に定着させることができ、最終的に得られるパルプモールド容器のガスバリア性および／または耐水耐油性を高めることができる。
- [0096] カチオン性凝結剤としては、通常の抄紙においてカチオン性紙力増強剤等として用いられるものを使用できる。カチオン性凝結剤としては、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、カチオン性ポリアクリルアミド（アクリルアミド-アリルアミン共重合体、アクリルアミド-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート共重合体、アクリルアミド-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート共重合体、アクリルアミド-4級化ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート共重合体、アクリルアミド-4級化ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート共重合体等）、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、N-ビニルホルムアミド-ビニルアミン共重合体、メラミン樹脂、ポリアミドエポキシ系樹脂、硫酸バンド、PAC、塩化アルミ、塩化第二鉄等が挙げられる。特に、ポリアミドポリアミン-エピクロロヒドリン（PAE）、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（poly-DADMAC）、ポリアクリルアミド（PAM）等を使用できる。
- [0097] 耐水耐油剤に加えて、耐水剤を使用してよい。本開示において「耐水剤」は、パルプスラリーに添加することにより、添加しない場合に比べて、パルプモールド製品の耐水性を向上させ得る成分（但し、上記した耐水耐油剤を除く）を言う。耐水剤により、最終的に得られるパルプモールド容器の耐水性を高めることができる。なお、上記したカチオン性凝結剤は、一般的に、

それ単独では耐水性を向上させ得ず、耐水剤とは区別して理解され得る。

[0098] 耐水剤としては、通常の抄紙においてサイズ剤等として用いられるものを使用できる。耐水剤の例は、カチオン性サイズ剤、アニオン性サイズ剤、ロジン系サイズ剤（例えば、酸性ロジン系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤）であり、カチオン性サイズ剤が好ましい。なかでも、スチレンー（メタ）アクリレート共重合体などのスチレン含有ポリマー、アルケニルコハク酸無水物、アルキルケテンダイマーが好ましい。

[0099] またその他必要に応じて、紙用処理剤に製紙用薬品として通常使用される、歩留り向上剤、染料、蛍光染料、填料、顔料、スライムコントロール剤、防滑剤、消泡剤等を使用してもよい。

[0100] パルプ含有水性組成物の調製は、水溶性高分子が固体状態を維持したまま存在するように実施する。例えば、パルプ含有水性組成物を、水溶性高分子の溶解温度より低い温度、例えば少なくとも5℃低い温度で調製する。調製されたパルプ含有水性組成物において、水溶性高分子は固体状態（原料として使用する水溶性高分子に応じて粉末状、粒状、繊維状、鱗片状など）を維持したまま存在し、例えば原料として粉末状のスターチを使用した場合には、粉末状のスターチが水性媒体に分散して存在し得る。

[0101] パルプスラリーへの耐水耐油剤および水溶性高分子、ならびに場合によりカチオン性凝結剤および／または耐水剤等の添加順序は、水溶性高分子が固体状態を維持したまま存在する限り、任意の順序としてよい。

[0102] パルプ含有水性組成物における各成分の含有割合（全体基準）は、抄造および脱水に適した高い濾水度となり、かつ、パルプモールド製品に所望される物性に応じて適宜選択され得るが、例えば下記の通りであり得る：

- ・水性媒体 89.5～99.89質量%、特に94.5～99.69質量%
- ・パルプ 0.1～5質量%、特に0.3～2.5質量%
- ・水溶性高分子 0.001～2.5質量%、特に0.005～1質量%
- ・耐水耐油剤 0.00001～1質量%、特に0.0001～0.5質

量%

・カチオン性凝結剤 0～1質量%、特に0～0.5質量%（添加する場合には、例えば0.00005質量%以上）

・耐水剤 0～1質量%、特に0～0.5質量%（添加する場合には、例えば0.00005質量%以上）

なお、上記において、各成分がディスパージョン等の形態である場合には、パルプ含有水性組成物における各成分の固形分の含有割合（全体基準）を示すものとする。

[0103] 別の観点から、パルプ含有水性組成物における水性媒体に対するパルプおよび水溶性高分子の各含有割合は、抄造および脱水に適した高い濾水度となるように適宜選択され得るが、例えば下記の通りであり得る：

・パルプ 0.1～5.58質量%、特に0.3～2.64質量%

・水溶性高分子 0.001～2.79質量%、特に0.005～1.05質量%

[0104] 水溶性高分子を水性媒体に溶解させた場合（あるいは、スターチ等の水溶性高分子を予め水性媒体に溶解させた水溶液をパルプスラリーに添加した場合）、得られる水性組成物の濾水度が低下してしまう。これに対して、パルプ含有水性組成物において、水溶性高分子を水性媒体に溶解させずに固体状態のまま存在させているので、水溶性高分子を水性媒体に溶解させる場合に比べて、パルプ含有水性組成物の濾水度を高く維持したままで、水溶性高分子を多量に添加することができる。

[0105] 次に、上記で調製したパルプ含有水性組成物からパルプモールド中間体を抄造し、脱水し、その後、少なくとも乾燥させてパルプモールド製品を得る。

[0106] 抄造、脱水、乾燥は、パルプモールドとして従来既知の方法に従って実施できる。

[0107] 例えば、パルプ含有水性組成物を、多数の孔が設けられた所望の形状の型（必要に応じてフィルターが配置され得る）を用いて（例えば吸引および／

または減圧により) 漉いて、脱水することにより、パルプ含有水性組成物から水性媒体が少なくとも部分的に除去され、かつ、型に応じた形状を有するパルプモールド中間体を得ることができる。

[0108] 但し、上記のパルプ含有水性組成物の調製から脱水までは、水溶性高分子が固体状態を維持したままで実施する。例えば、調製後、脱水までを、水溶性高分子の溶解温度より低い温度、例えば少なくとも5℃低い温度で実施する。抄造および脱水は、パルプ含有水性組成物から型（および場合によりフィルター）を通じて水性媒体が除去されるため、水溶性高分子の溶解によりパルプ含有水性組成物の濾水度が低下し過ぎると、抄造および脱水を実質的に実施できなくなるため好ましくない。これに対して、水溶性高分子が固体状態を維持したままであれば、パルプ含有水性組成物の濾水度が低下せず、抄造および脱水を適切に実施し得る。

[0109] 脱水後、得られるパルプモールド中間体において、水溶性高分子は固体状態（原料として使用する水溶性高分子に応じて粉末状、粒状、繊維状、鱗片状など）を維持したまま存在し、例えば原料として粉末状のスターチを使用した場合には、粉末状のスターチがパルプに分散して存在し得る。

[0110] 乾燥は、水溶性高分子が固体状態を維持するように実施する必要はなく、残留する水性媒体を効果的に除去し得る温度（該当する場合には、水溶性高分子の溶解温度以上の温度であり得る）、例えば90～250℃、特に100～200℃にて実施し得る。乾燥時間は特に制限されず、パルプモールド中間体に残存する水性媒体が実質的に除去されるように選択され得る。乾燥雰囲気は特に限定されず、簡便には、周囲雰囲気（常圧下での空気）としてよい。

[0111] 乾燥の際および／またはその後、必要に応じて、パルプモールドにおいて従来既知の他の工程、例えばプレス成形（ヒートプレスを含む）等を実施してもよい。

[0112] 乾燥および／またはプレス成形の際、水溶性高分子が少なくとも部分的に溶解することにより、一層高いガスバリア性を得ることができる。但し、水

溶性高分子は、その全てが溶解する必要はなく、水溶性高分子の一部が固体状態の形態を維持したまま残存してよい。

[0113] 以上により、パルプモールド製品を製造することができる。かかるパルプモールド製品は、パルプ、耐水耐油剤、および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を含み、高いガスバリア性と、優れた耐水性および耐油性とを実現することができる。とりわけ、パルプモールド製品が、耐水耐油剤と水溶性高分子とを組み合わせることで含むことによって、耐水耐油剤を水溶性高分子なしで含む場合に比べて、驚くべきことに、高いガスバリア性が得られるのみならず、耐水性および耐油性が一層向上することが判明した。

[0114] ところで、強度向上を目的として、スターチ等の水溶性高分子を予め水性媒体に溶解させた水溶液をパルプスラリーに添加してパルプモールド製品を得る場合、パルプに対する水溶性高分子の含有割合が低くても、十分な強度向上効果を得ることができている。パルプに対する水溶性高分子の含有割合を高くすることは求められていなかった。

[0115] これに対して、本開示のパルプモールド製品では、パルプに対する水溶性高分子の含有割合は、1～50質量%である。パルプに対する水溶性高分子のこのように高い含有割合によれば、上記のように、高いガスバリア性が得られることのみならず、耐水耐油剤を水溶性高分子なしで添加した場合に比べて、耐水性および耐油性を一層向上させることが可能となる。

[0116] パルプモールド製品において、水溶性高分子は、（パルプ含有水性組成物において）水性媒体に分散した粉末状のスターチに由来し得る。

[0117] パルプモールド製品に含まれるパルプ、水溶性高分子、耐水耐油剤、ならびに場合によりカチオン性凝結剤および／または耐水剤の存在割合は、原料として使用したこれら成分の固形分の割合に実質的に等しいと考えて差し支えない（通常、乾燥およびプレス成形により水性媒体および存在する場合には他の液状媒体は除去され得るが、固形分は除去または分解されずに残存し得る）。

[0118] パルプモールド製品において、パルプに対する各成分（パルプモールド製

品に残存し得る成分)の含有割合は、パルプモールド製品に所望される物性に応じて適宜選択され得るが、例えば下記の通りであり得る。

- ・水溶性高分子 1～50質量%、特に2～30質量%
- ・耐水耐油剤 0.01～20質量%、特に0.05～10質量%
- ・カチオン性凝結剤 0～20質量%、特に0～10質量% (存在する場合には、例えば0.001質量%以上)
- ・耐水剤 0～20質量%、特に0～10質量% (存在する場合には、例えば0.001質量%以上)

[0119] 本開示のパルプモールド製品は、例えば500秒以上、特に1000秒以上の透気度を有し得る。透気度は、JIS P8117(2009)に準拠して測定される。透気度が大きいほうが、ガスバリア性が高く、酸素などのガスだけでなく、水分(水蒸気を含む)も透過させ難いことが理解される。

[0120] 本開示のパルプモールド製品は、耐水耐油剤および水溶性高分子が内添されている(パルプスラリーに添加してパルプモールド法により製造されている)。よって、パルプモールド製品を使用後、製品全体を粉砕して元の原料に戻すことができ、リサイクル使用に適する。更に、かかるパルプモールド製品は、パルプ本来の生分解性を利用することができるので、環境への負荷を極めて小さくすること、好ましくは実質的になくすることができる。また、かかるパルプモールド製品では、製品の表面にパルプの風合いを保つことができ、表面をプラスチックフィルムでラミネート加工した場合等のように光沢が生じて外観を損なうことがない。

[0121] かかるパルプモールド製品は、食品用の容器(トレイ等も含む)、例えば冷凍食品やチルド食品の保存用容器として好適に利用され得る。

[0122] 本開示のパルプモールド製品は、耐水性および耐油性に優れているため、食品に由来する水分や油分がパルプモールド製品(容器)に含浸せず、よって、水分や油分の含浸により容器の強度が低下したり、容器の底面に対向するテーブル面等が容器を透過した水分や油分で汚れたりすることを防止できる。また、本開示のパルプモールド製品は高いガスバリア性を有し、ガスお

よび水蒸気を透過させ難いので、高温多湿の食品を収容した場合や、食品を収容した状態で電子レンジにて加熱した場合に、食品に由来するガスや水蒸気が容器を透過して外部へ洩出し、特に容器の底面に対向するテーブル面等で結露するという問題を防止することができる。また、本開示のパルプモールド製品は高いガスバリア性を有し、ガスおよび水蒸気（または水分）を透過させ難いので、食品を収容した状態で冷凍保存する場合に、食品から水分が蒸発することや食品が酸素に曝されることを効果的に低減でき、これらが原因で生じる冷凍焼け（フリーザーバーン）を効果的に防止して、食品の風味を長期間維持することができる。

[0123] 以上、実施形態について説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0124] 本開示のパルプモールド製品およびその製造方法について、以下、実施例を示して具体的に説明するが、これら実施例に限定されるものではない。「部」および「%」は、特記しなければ、「質量部」および「質量%」である。

[0125] 以下において使用した試験方法は次のとおりである。

[0126] [透気度]

容器状に成形したパルプモールド製品の容器底部の透気度（透気抵抗度）を、株式会社安田精機製作所製の自動ガーレー式デンソメーター（製品No. 323-AUTO、通気孔径直径 28.6 ± 0.1 mm）を用いてJIS P 8117（2009）に準拠して測定した。また、測定した透気度の値を下記の基準に従い分類して評価した。

評価基準

- ◎：1000秒以上
- ：500秒以上
- △：300秒以上

×：300秒未満

[0127] [耐油性および耐水性]

容器状に成形したパルプモールド製品に90℃の評価液を100ml注ぎ入れ、30分間静置した後に評価液を廃棄して、パルプモールド製品（容器）への評価液の染み具合を下記の基準に従い目視で評価した。評価液として、耐油性についてはコーン油を使用し、耐水性については水道水を使用した。

評価基準

◎：パルプモールド製品の容器底部の内面に染み跡がほとんどない

○：パルプモールド製品の容器底部の外面に染み跡がない

△：パルプモールド製品の容器底部の外面に染み跡がわずかに認められる

×：パルプモールド製品の容器底部の外面まで評価液が漏れ出している

[0128] 合成例1

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500mlの反応器を用意し、溶媒のメチルエチルケトン（MEK）を100質量部添加した。続いて、攪拌下、 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ （「C6FA」と称す）77質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）13質量部、 ω -ヒドロキシーポリオキシエチレンアクリレート（日油社製ブレンマーRAE-200：ポリオキシエチレン基の平均重合度 ≈ 4.5 ）5質量部、およびメタクリル酸（MAA）5部からなるモノマー（モノマー計100質量部）、連鎖移動剤のラウリルメルカプタン（L-SH）を0.1質量部、および開始剤の過ピバリル酸-t-ブチル0.5質量部をこの順に添加し、この混合物を70℃の窒素雰囲気下で12時間混合攪拌して共重合を行った。得られた共重合体（含フッ素共重合体）含有溶液（S1）の固形分濃度は50質量%であった。

[0129] 耐水耐油剤（アニオン性）の調製例1

合成例1で得られた共重合体含有溶液（S1）の50質量部に塩基として

10% NaOH水溶液を6.0質量部とイオン交換水85質量部を添加し、乳化分散させた後、エバポレーターを用いて加熱、減圧下でMEKを留去し、淡黄色透明な含フッ素共重合水分散液（揮発性有機溶媒の含有量は1質量%以下）を得た。この水分散液にさらにイオン交換水を加えて固形分濃度20質量%である水分散液（SD1）を得た。

[0130] 合成例2

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500mlの反応器を用意し、溶媒のメチルエチルケトン（MEK）を100質量部添加した。続いて、攪拌下、C6FA77質量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ （以下、DMと記す）10質量部、N-ビニルピロリドン（以下、NVPと記す）13質量部、および開始剤の過ピバリル酸-t-ブチル1.4質量部をこの順に添加し、この混合物を70℃の窒素雰囲気下で12時間混合攪拌して共重合を行った。得られた共重合体（含フッ素共重合体）含有溶液（S2）の固形分濃度は50重量%であった。

[0131] 耐水耐油剤（カチオン性）の調製例2

合成例2で得られた共重合体含有溶液（S2）を用いて、10% NaOH水溶液とイオン交換水の代わりに、酸として1%酢酸水溶液を75部添加したこと以外は、上記の耐水耐油剤の調製例1と同様にして、固形分濃度20質量%である水分散液（SD2）を得た。

[0132] パルプスラリーの調製例

パルプ原料（バガスパルプ）0.5質量部と水99.5質量部を混合することによりパルプ含量0.5質量%のパルプスラリー（PS）を調整した。ろ水度は580cc（カナディアンスタンダードフリーネス）であった。

[0133] ・実施例1

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、水溶性高分子としてカチオン化スターチ（SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD製SBGUM-POSIT300）を粉末状態のままで添加して1分間攪拌し続け

、次いでカチオン性凝結剤としてポリジメチルアミン－エピクロロヒドリン（Nalco社製 Nalco 7607）の固形分0.9%水分散液を添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液（SD1）を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。各成分の添加量は、パルプ含有水性組成物における各成分の含有割合が表1に示す値となるようにした。

なお、表中、耐水耐油剤を水分散液の形態で添加し、使用する場合にはカチオン性凝結剤または耐水剤を水分散液または希釈液の形態で添加する場合には、パルプ含有水性組成物における各成分の固形分の含有割合を示す。

[0134] 上記で調整したパルプ含有水性組成物を、金属製の槽の中に入れた。その槽の下部には、多数の吸引孔を設けた金属製のパルプモールド成型型を、その上に網状体を配置した状態で存在させた。パルプモールド成型型の網状体が配置された側と反対側から、真空ポンプにより、パルプ含有水性組成物をパルプモールド成型型および網状体を介して吸引・脱水して、パルプ含有水性組成物に含まれる固形分（パルプ等）を網状体の上に堆積させて、パルプモールド中間体を得た。次に、得られたパルプモールド中間体を、60～200℃に加温された金属製のオスメス成型型で上下から加圧して乾燥させた。これにより、容器の形状に成形されたパルプモールド製品を製造した。得られたパルプモールド製品におけるパルプに対する各成分の含有割合を表1に併せて示す。

[0135] ・実施例2

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、水溶性高分子としてカチオン化スターチ（SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD製 SBGUM-POSIT300）を粉末状態のままで添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として旭硝子（株）製AG-E060（C6FMA、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートおよびオキシアルキレンジメタクリレートから誘導された繰り返し単位を含有す

る含フッ素共重合体を含む耐水耐油剤、固形分20%水性ディスパージョン、弱カチオン性)を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。各成分の添加量は、パルプ含有水性組成物における各成分の含有割合が表1に示す値となるようにした。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0136] ・実施例3

上記で調製したパルプスラリー(P S)に、水溶性高分子としてカチオン化スターチ(SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD製SBGUM-POSIT300)を粉末状態のままで添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水剤としてアルキルケテンダイマー(Solenis社製、Hercon80)を水で固形分1.0%に希釈したものを添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液(SD2)を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。各成分の添加量は、パルプ含有水性組成物における各成分の含有割合が表1に示す値となるようにした。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0137] ・実施例4

耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液(SD1)を添加したこと以外は、実施例3と同様にしてパルプ含有水性組成物を調整した。(但し、各成分の添加量は、パルプ含有水性組成物における各成分の含有割合が表1に示す値となるようにした。以下の実施例においても同様である。)

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0138] ・実施例 5～8

パルプ含有水性組成物における水溶性高分子の含有量を異ならせたこと以外は、実施例 4 と同様にしてパルプ含有水性組成物を調製した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0139] ・実施例 9

耐水剤としてスチレン含有ポリマー (Guangxi E&K environmental protection science and technology Co. Ltd 製、WSF-1、スチレン-(メタ)アクリレート共重合体) を水で固形分 1.0% に希釈したものを添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0140] ・実施例 10

水溶性高分子として、両性スターチ (Grain Processing Corporation 製、CHARGEMASTER R520) を粉末状態のままで添加したこと以外は、実施例 4 と同様にしてパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0141] ・比較例 1

上記で調製したパルプスラリー (PS) に、水溶性高分子としてカチオン化スターチ (SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD 製 SBGUM-POSIT300) を粉末状態のままで添加して 1 分間攪拌し続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。(但し、各成分の添加量は、パルプ含有水性組成物における各成分の含有割合が表 2 に示す値となるようにした。以下の比較例においても同様である。)

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例

1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0142] ・比較例2

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、カチオン性凝結剤としてポリジメチルアミン-エピクロロヒドリン（Nalco社製 Nalco 7607）の固形分0.9%水分散液を添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液（SD1）を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0143] ・比較例3

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、耐水耐油剤として旭硝子（株）製AG-E060（C6FMA、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートおよびオキシアルキレンジメタクリレートから誘導された繰り返し単位を含有する含フッ素共重合体を含む耐水耐油剤、固形分20%水性ディスパーション、弱カチオン性）を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0144] ・比較例4

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、耐水剤としてアルキルケテンダイマー（Solenis社製、Hercon 80）を水で固形分1.0%に希釈したものを添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液（SD2）を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例

1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0145] ・比較例 5

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、耐水剤としてアルキルケテンダイマー（Solenis社製、Hercon 80）を水で固形分1.0%に希釈したものを添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液（SD1）を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0146] ・比較例 6

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、水溶性高分子としてカチオン化スターチ（SANGUAN WONGSE IND. CO., LTD製SBGUM-POSIT 300）を粉末状態のまま添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水剤としてアルキルケテンダイマー（Solenis社製、Hercon 80）を水で固形分1.0%に希釈したものを添加して1分間攪拌し続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0147] ・比較例 7

上記で調製したパルプスラリー（PS）に、耐水剤としてスチレン含有ポリマー（Guangxi E&K environmental protection science and technology Co. Ltd製、WSF-1、スチレン-（メタ）アクリレート共重合体）を水で固形分1.0%に希釈したものを添加して1分間攪拌し続け、次いで耐水耐油剤として上記で調製した含フッ素共重合体の水分散液（SD1）を水で固形分0.6%に希釈したものを添加して攪拌を1分間続け、これによりパルプ含有水性組成物を調整した。

その後、上記で調製したパルプ含有水性組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、パルプモールド製品を製造した。

[0148] 実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 7 にて製造したパルプモールド製品（容器）について、透気度、耐油性および耐水性を評価した。結果を表 1 ～ 2 に併せて示す。

[0149]

[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	実施例10
水	99.4480%	99.4480%	99.4479%	99.4477%	99.4827%	99.4727%	99.4227%	99.3977%	99.4457%	99.4477%
バルブ含有水性組成物 (全体質量基準)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
カチオン化	0.050%	0.050%	0.050%	0.050%	0.015%	0.025%	0.075%	0.100%	0.050%	0.050%
両性										
カチオン性凝結剤	0.001%									0.050%
アルキルケテンダイマー			0.0015%	0.0015%	0.0015%	0.0015%	0.0015%	0.0015%		0.0015%
スチレン含有ポリマー									0.0035%	
耐水耐油剤	0.0010%			0.0008%	0.0008%	0.0008%	0.0008%	0.0008%	0.0008%	0.0008%
SD1 (アニオン性)										
SD2 (カチオン性)			0.0006%							
AG-E060		0.0020%								
(カチオン性)										
水溶性高分子	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	3.0%	5.0%	15.0%	20.0%	10.0%	10.0%
カチオン化										
両性										10.0%
カチオン性凝結剤	0.20%									
アルキルケテンダイマー			0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%		0.30%
スチレン含有ポリマー									0.70%	
耐水耐油剤	0.20%			0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
SD1 (アニオン性)										
SD2 (カチオン性)			0.12%							
AG-E060		0.40%								
(カチオン性)										
透気度	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○
評価	1,124	1,182	1,279	1,440	517	563	1,537	1,794	1,384	911
測定値 (秒)	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	○
耐油性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
耐水性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎

[0150]

[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
水	99.4500%	99.4980%	99.4980%	99.4979%	99.4977%	99.4485%	99.4957%
バルブ含有水性組成物 (全体質量基準)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
水溶性高分子	0.050%					0.050%	
カチオン性凝結剤							
耐水剤		0.001%					
アルキルケテンダイマー				0.0015%	0.0015%	0.0015%	
スチレン含有ポリマー							0.0035%
SD1 (アニオン性)		0.0010%			0.0008%		0.0008%
SD2 (カチオン性)				0.0006%			
AG-E060							
水溶性高分子	10.0%		0.0020%				
カチオン性凝結剤						10.0%	
耐水剤		0.20%					
アルキルケテンダイマー				0.30%	0.30%	0.30%	
スチレン含有ポリマー							0.70%
SD1 (アニオン性)		0.20%			0.16%		0.16%
SD2 (カチオン性)				0.12%			
AG-E060							
透気度	◎	x	x	x	x	◎	x
測定値 (秒)	1,673	247	221	198	207	1,608	213
耐油性	x	△	○	△	△	x	x
耐水性	x	○	x	○	○	○	○

[0151] 表1～2から理解されるように、実施例1～10のバルブモード製品では、高いガスバリア性（透気度）および優れた耐水性および耐油性が得られたのに対し、比較例1～7のバルブモード製品では、ガスバリア性（透気度）、耐水性および耐油性の少なくともいずれか1つが不十分であった。特に、耐水耐油剤と水溶性高分子とを組み合わせる含む実施例1～4および9のバルブモード製品では、耐水耐油剤を水溶性高分子なしで含む比較例2

～5および7とそれぞれ比較して、高いガスバリア性（透気度）が得られるのみならず、耐水性および耐油性が一層向上することが確認された。

- [0152] 更に、実施例1のパルプモールド製品の走査電子顕微鏡（SEM）写真を図1に示す（図1中、粉末状の形態を有する水溶性高分子（水溶性高分子の粒子）を矢印にて示す）。図1から理解されるように、パルプの繊維間および／またはパルプの繊維表面に付着して、粉末状の形態を有する水溶性高分子（本実施例ではカチオン化スターチ）が存在することが確認できた。よって、原料として使用した固体状態の水溶性高分子（本実施例では粉末状の形態を有する）は、その少なくとも一部が、パルプモールド製品において、元の形態（本実施例では粉末状の形態）を概ね維持して残存すること、および／または、元の形態に由来する形状を有して存在することが理解される。

産業上の利用可能性

- [0153] 本開示のパルプモールド製品は、ガスバリア性および耐水耐油性が求められる用途において、例えば食品用の容器として利用可能であるが、これに限定されない。
- [0154] 本願は、2017年12月28日付けで日本国にて出願された特願2017-253440に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

請求の範囲

- [請求項1] パルプ、
耐水耐油剤、および
40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子
を含み、前記パルプに対する前記水溶性高分子の含有割合が1～50
質量%である、パルプモールド製品。
- [請求項2] 前記水溶性高分子が、スターチである、請求項1に記載のパルプモ
ールド製品。
- [請求項3] 前記水溶性高分子が、カチオン部位を有する、請求項1または2に
記載のパルプモールド製品。
- [請求項4] 前記水溶性高分子が、粉末状のスターチを含む、請求項1～3のい
ずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項5] 前記パルプに対する前記耐水耐油剤の含有割合が0.01～20質
量%である、請求項1～4のいずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項6] 前記耐水耐油剤が、
(a) 一般式：

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{-X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf} \quad (1)$$
[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり；
Yは、-O-または-NH-であり；
Zは、直接結合または二価の有機基であり；
Rfは、炭素数1～20のフルオロアルキル基である。]
で表される含フッ素単量体、および
(b) アニオン供与基およびカチオン供与基の少なくとも一方を有
する単量体
から誘導された繰り返し単位を含有する含フッ素共重合体を含む、請
求項1～5のいずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項7] 一般式(1)において、Xが、水素原子、炭素数1～21の直鎖状
または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ

素原子、 $C F X^1 X^2$ 基（但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基である、請求項6に記載のパルプモールド製品。

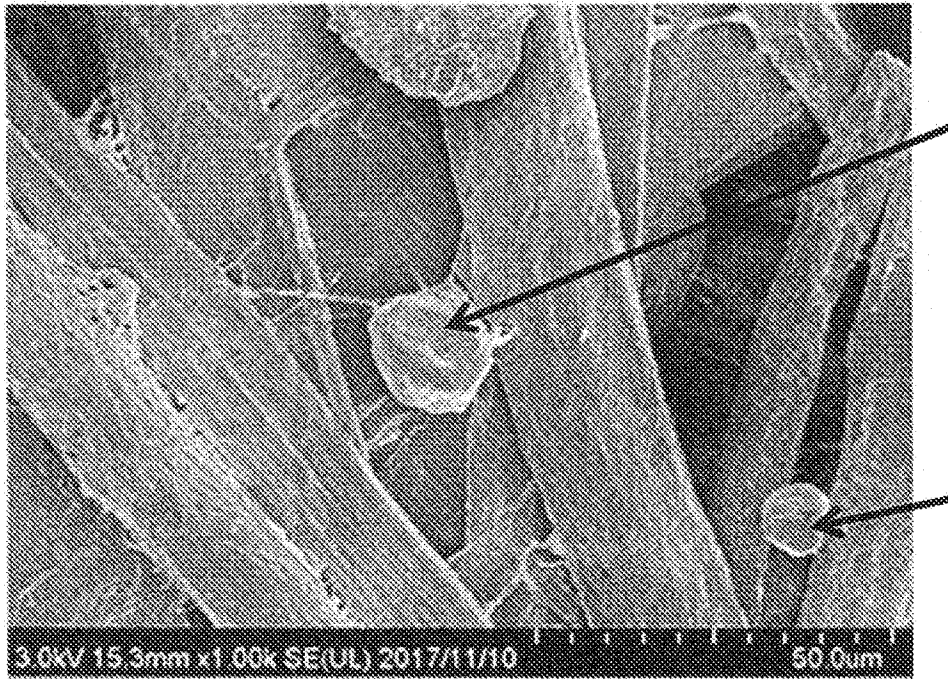
- [請求項8] 一般式(1)において、Zが、直接結合、炭素数1～10の脂肪族基、炭素数6～18の芳香族基または環状脂肪族基、
 $-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$ 基（但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基である。）
）または
 $-CH_2CH(OZ^1)CH_2-$ 基（但し、 Z^1 は水素原子またはアセチル基である。）
）または
 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基または $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基（但し、 m は1～10、 n は0～10である。）である、請求項6または7に記載のパルプモールド製品。
- [請求項9] 一般式(1)において、 R^f が、炭素数1～6のフルオロアルキル基である、請求項6～8のいずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項10] カチオン性凝結剤を更に含む、請求項1～9のいずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項11] 前記パルプに対する前記カチオン性凝結剤の含有割合が20質量%以下である、請求項10に記載のパルプモールド製品。
- [請求項12] 前記耐水耐油剤に加えて耐水剤を更に含む、請求項1～11のいずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項13] 前記パルプに対する前記耐水剤の含有割合が20質量%以下である、請求項12に記載のパルプモールド製品。
- [請求項14] 500秒以上の透気度を有する、請求項1～13のいずれかに記載のパルプモールド製品。
- [請求項15] 食品用の容器である、請求項1～14のいずれかに記載のパルプモールド製品。

- [請求項16] パルプが水性媒体中に分散したスラリーに、耐水耐油剤および40℃以下で水性媒体に溶解しない水溶性高分子を添加してパルプ含有水性組成物を調製し、該パルプ含有水性組成物からパルプモールド中間体を抄造し、脱水し、その後、少なくとも乾燥させてパルプモールド製品を得ることを含み、かつ、前記調製から前記脱水までを、前記水溶性高分子が固体状態を維持したままで実施する、パルプモールド製品の製造方法。
- [請求項17] 前記水溶性高分子が、粉末状のスターチである、請求項16に記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項18] 前記パルプ含有水性組成物における前記水性媒体に対する前記水溶性高分子の含有割合が0.001～3質量%である、請求項16または17に記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項19] 前記パルプ含有水性組成物における前記水溶性高分子の含有割合が0.001～2.5質量%である、請求項16～18のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項20] 前記パルプ含有水性組成物における前記耐水耐油剤の含有割合が0.00001～1質量%である、請求項16～19のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項21] 前記スラリーにカチオン性凝結剤を更に添加して前記パルプ含有水性組成物を調製する、請求項16～20のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項22] 前記パルプ含有水性組成物における前記カチオン性凝結剤の含有割合が1質量%以下である、請求項21に記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項23] 前記スラリーに前記耐水耐油剤に加えて耐水剤を更に添加して前記パルプ含有水性組成物を調製する、請求項16～22のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。
- [請求項24] 前記パルプ含有水性組成物における前記耐水剤の含有割合が1質量

%以下である、請求項23に記載のパルプモールド製品の製造方法。

[請求項25] 請求項1～15のいずれかに記載のパルプモールド製品を得る、請求項16～24のいずれかに記載のパルプモールド製品の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/044985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. D21J3/00 (2006.01) i, C08F220/22 (2006.01) i, C08L1/02 (2006.01) i, C08L3/02 (2006.01) i, C08L33/16 (2006.01) i, C08L101/14 (2006.01) i, D21H17/29 (2006.01) i, D21H17/34 (2006.01) i, D21H21/14 (2006.01) i, D21H21/16 (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)

Int.Cl. B65D57/00-59/08, B65D67/00-81/30, B65D81/38, B65D85/88, 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

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

Published utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 1209484 A (YUESHENG PAPER FOOD CONTAINER) 03 March 1999, claims 1-6, page 2, lines 18-20 (Family: none)	1-3, 5, 10-15 4, 6-9, 16-25
X Y	CN 101624794 A (INST OF AUTOMATION TECHNOLOGY) 13 January 2010, claims 1-10 (Family: none)	1-3, 5, 10-15 4, 6-9, 16-25
X Y	CN 103711028 A (LIN, Pinzhen) 09 April 2014, claims 1-10 & TW 201425688 A	1-3, 5, 10-15 4, 6-9, 16-25

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 25 February 2019 (25.02.2019)	Date of mailing of the international search report 05 March 2019 (05.03.2019)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/044985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-508446 A (CHOO, Thiam, Huay, Gary) 18 March 2004, claims, paragraphs [0025], [0026], [0049] & WO 2002/020665 A2; claims, page 7, line 16 to page 8, line 7, page 16, line 16 to page 17, line 2 & EP 1317508 A1 & CN 1469907 A	4, 16-25
Y	JP 56-096996 A (DAIKEN CORPORATION) 05 August 1981, claims (Family: none)	4, 16-25
Y	JP 2013-217007 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24 October 2013, claims, paragraph [0001] & US 2015/0096699 A1; claims, paragraph [0001] & WO 2013/137386 A1 & EP 2826918 A1	6-9
A	JP 53-147802 A (GIFU PLASTIC INDUSTRY CO., LTD.) 22 December 1978 (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D21J3/00(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L3/02(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i, C08L101/14(2006.01)i, D21H17/29(2006.01)i, D21H17/34(2006.01)i, D21H21/14(2006.01)i, D21H21/16(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. B65D57/00-59/08, B65D67/00-81/30, B65D81/38, B65D85/88, 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

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
X	CN 1209484 A (YUESHENG PAPER FOOD CONTAINER) 1999.03.03, 請求項 1-6、第2頁第18-20行	1-3, 5, 10-15
Y	(ファミリーなし)	4, 6-9, 16-25
X	CN 101624794 A (INST OF AUTOMATION TECHNOLOGY) 2010.01.13, 請求項 1-10	1-3, 5, 10-15
Y	(ファミリーなし)	4, 6-9, 16-25

☑ 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

25.02.2019

国際調査報告の発送日

05.03.2019

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)
 長谷川 大輔

4S

4773

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
X	CN 103711028 A (LIN PINZHEN) 2014. 04. 09, 請求項 1 - 10	1-3, 5, 10-15
Y	& TW 201425688 A	4, 6-9, 16-25
Y	JP 2004-508446 A (チュー, ティアム, ファイ, ガリー) 2004. 03. 18, [特許請求の範囲]、[0025]、[0026]、[0049] & WO 2002/020665 A2; Claims, page 7 line 16- page 8 line 7, page 16 line 16- page 17 line 2 & EP 1317508 A1 & CN 1469907 A	4, 16-25
Y	JP 56-096996 A (大建工業株式会社) 1981. 08. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 16-25
Y	JP 2013-217007 A (ダイキン工業株式会社) 2013. 10. 24, [特許請求の範囲]、[0001] & US 2015/0096699 A1; claims, [0001] & WO 2013/137386 A1 & EP 2826918 A1	6-9
A	JP 53-147802 A (岐阜プラスチック工業株式会社) 1978. 12. 22, (ファミリーなし)	1-25