



(10) 申请公布号 CN 119278129 A

(43) 申请公布日 2025.01.07

(21) 申请号 202380043693.X

(22) 申请日 2023.05.19

(30) 优先权数据

2022-095588 2022.06.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018832 2023.05.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/243309 JA 2023.12.21

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 藤田雅幸 杉山博昭 冈田康则

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 沈雪

(51) Int.Cl.

B32B 27/10 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

D21H 19/20 (2006.01)

D21H 19/82 (2006.01)

D21H 27/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

层叠体、成型体及层叠体的制造方法

(57) 摘要

一种层叠体,其包含纸基材层、和设置于上述纸基材层的至少一面的第一树脂层。上述第一树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇。上述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/上述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。上述层叠体可以通过下述方法制造:将水系涂敷液涂布于纸基材的至少一面,使其干燥,在上述纸基材上形成第一树脂层。

1. 一种层叠体,其包含:
纸基材层、和
设置于所述纸基材层的至少一面的第一树脂层,其中,
所述第一树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇,
所述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/所述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。
2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,
所述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂含有3-羟基丁酸酯单元和其他羟基烷酸酯单元的共聚物。
3. 根据权利要求2所述的层叠体,其中,
所述其他羟基烷酸酯单元为3-羟基己酸酯单元。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体,其中,
所述第一树脂层的不与所述纸基材层相对的一侧表面依据JIS Z 8741:1997所规定的“镜面光泽度-测定方法”以入射角度60°测定的光泽度为5%以上。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体,其中,
所述第一树脂层的厚度为0.5~30 μm 。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体,其进一步包含设置于所述第一树脂层上的第二树脂层,其中,
所述第二树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂。
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体,其用于包装材料。
8. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体,其用于纸容器。
9. 一种成型体,其包含权利要求1~3中任一项所述的层叠体。
10. 一种层叠体的制造方法,该方法包括:
将水系涂敷液涂布于纸基材的至少一面,将其干燥,在所述纸基材上形成第一树脂层的工序,其中,
所述水系涂敷液含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇,
所述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/所述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。
11. 根据权利要求10所述的制造方法,其中,
所述第一树脂层依据JIS P 8124测定的单位面积重量为1~30g/m²。
12. 根据权利要求10或11所述的制造方法,其中,
所述干燥通过加热至130~180°C的温度而进行。
13. 根据权利要求10或11所述的制造方法,其进一步包含:在所述第一树脂层上形成第二树脂层的工序,其中,
所述第二树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂。
14. 根据权利要求13所述的制造方法,其中,
所述第二树脂层通过挤出层压法或热层压法形成。

层叠体、成型体及层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有包含聚(3-羟基丁酸酯)类树脂的树脂层的层叠体、及包含该层叠体的成型体。

背景技术

[0002] 近年来,废弃塑料所引起的环境问题备受关注。其中,由废弃塑料导致的海洋污染很严重,期待着可在自然环境下分解的生物降解性树脂的普及。

[0003] 作为这样的生物降解性树脂,已知有各种树脂,其中,聚(3-羟基丁酸酯)类树脂是在很多的微生物物种的细胞内作为储能物质而生产、蓄积的热塑性聚酯,由于是不仅在土壤中而且在海水中也能够进行生物降解的材料,因此,作为解决上述问题的原材料而受到关注。

[0004] 将含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂的层层叠在具有生物降解性的纸基材上而形成的层叠体,由于树脂和基材二者均是具有优异的生物降解性的材料,因此从环境保护的观点考虑非常有前景。

[0005] 作为这样的层叠体的一例,在专利文献1中记载了一种涂敷纸,为了降低涂敷缺陷,该涂敷纸在纸基材上具有涂敷层,所述涂敷层以特定比率含有作为聚(3-羟基丁酸酯)类树脂的1种的聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)和聚乙烯醇等粘接剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2021/256381号

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 专利文献1中记载的涂敷纸具有一定程度的耐水性及热封性,但是存在涂敷层和纸基材之间的粘合性不够充分导致涂敷层容易从纸基材上剥离的倾向,因此,例如通过热封时的加热条件有时不能实现良好的热封性。

[0011] 另外,将该涂敷纸成型为例如纸餐具等的纸容器来使用时,有时需要高水平的耐水性(例如,对于温水长时间的耐水性),但专利文献1中并没有考虑到这样高水平的耐水性。

[0012] 鉴于上述现状,本发明的目的在于提供在纸基材上具有包含聚(3-羟基丁酸酯)类树脂的树脂层、且兼具良好的粘合性和耐水性的层叠体。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 为了解决上述课题,本发明人等进行了潜心研究,结果发现,对于含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂的树脂层,通过以特定比率配合满足特定的皂化度的聚乙烯醇能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及一种层叠体,该层叠体包含:纸基材层、和设置于上述纸基材层的

至少一面的第一树脂层,其中,上述第一树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇,上述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/上述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。

[0016] 另外,本发明还涉及一种层叠体的制造方法,该方法包括:将水系涂敷液涂布于纸基材的至少一面,将其干燥,在上述纸基材上形成第一树脂层的工序;上述水系涂敷液含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇,上述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/上述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明,可以提供在纸基材上具有包含聚(3-羟基丁酸酯)类树脂的树脂层、且兼具良好的粘合性和耐水性的层叠体。

[0019] 优选的实施方式的层叠体对于温水展现出长时间的耐水性,可以成型为纸餐具等纸容器而使用。

[0020] 优选的实施方式的层叠体即使在较低的加热温度下进行热封,也能够示出良好的热封性。

[0021] 另外,另一个实施方式的层叠体进一步包含第二树脂层,且纸基材层和第二基材层之间的粘接性(层压性)良好。

具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限于以下的实施方式。

[0023] [层叠体]

[0024] 本公开的一个实施方式的层叠体至少包含纸基材层、和层叠于上述纸基材层的一面或者两面的第一树脂层。该层叠体整体上展现出生物降解性。

[0025] 第一树脂层可以直接层叠于纸基材层、也可以通过其他层进行层叠,优选为直接层叠。

[0026] 在本公开的一个实施方式中,第一树脂层可以为层叠体上最表面的层。此时,第一树脂层可以作为热封层、耐水层和/或耐油层等发挥功能。

[0027] 在本公开的另一个实施方式中,也可以在第一树脂层上层叠其它的层。此时,第一树脂层可以作为纸基材层和上述其它的层之间的增粘涂层而发挥功能。作为上述其它的层没有特别限定,可以为树脂层、也可以为无机物层,作为一例,可以举出后述的第二树脂层。

[0028] 纸基材层的与层叠有第一树脂层一侧相反侧的表面可以是最表面的层,也可以层叠有若干层。该层可以为相当于第一树脂层的层、也可以为除了第一树脂层以外的层。

[0029] (纸基材层)

[0030] 纸基材层主要由纸浆制成的片构成。纸基材可以通过将在纸浆中含有填料、各种助剂等的造纸原料进行抄纸来获得。

[0031] 作为纸基材可以使用的种类没有特别限定,可以举出:纸杯蜡纸、牛皮纸、全化浆纸、涂层纸、薄纸、玻璃纸、纸板等。

[0032] 作为纸浆没有特别限定,例如,可以举出:漂白硫酸盐阔叶木浆(LBKP)、漂白硫酸盐针叶木浆(NBKP)、未漂白硫酸盐阔叶木浆(LUKP)、未漂白硫酸盐针叶木浆(NUKP)、亚硫酸盐纸浆等化学纸浆;磨石磨木浆、热磨机械浆等机械纸浆;脱墨纸浆、废纸纸浆等木材纤维;

从洋麻、竹、麻等得到的非木材纤维等。可以将这些适当地配合使用。

[0033] 其中,从不易在纸基材中混入杂质、作为废纸原料回收使用时不易发生时间流逝的变色、因具有高白度而印刷时的表面感觉变得良好、特别是作为包装材料使用时的使用价值变高等理由考虑,优选使用木材纤维的化学纸浆、机械纸浆、更优选使用化学纸浆。具体而言,在纸浆中LBKP、NBKP等化学纸浆的配合量优选为80%以上、化学纸浆的配合量特别优选为100%。

[0034] 作为填料没有特别限定,例如,可以举出:滑石、高岭土、煅烧高岭土、粘土、重质碳酸钙、轻质碳酸钙、白炭黑、沸石、碳酸镁、碳酸钡、二氧化钛、氧化锌、氧化硅、无定形二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锌、硫酸钡、硫酸钙等无机填料;尿素-甲醛树脂、聚苯乙烯树脂、酚类树脂、微小中空粒子等有机填料等。需要说明的是,填料不是必需材料,也可以不使用。

[0035] 作为各种助剂没有特别限定,例如,可以举出:松香、烷基烯酮二聚体(AKD)、烯基琥珀酸酐(ASA)等施胶剂;聚丙烯酰胺系高分子、聚乙烯醇系高分子、阳离子化淀粉、各种改性淀粉、尿素-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂等干燥纸张增强剂、湿润纸张增强剂、助留剂(步留剂)、助滤剂、凝结剂、硫酸铝、蓬松剂(嵩高剂)、染料、荧光增白剂、pH调节剂、消泡剂、紫外线防止剂、防褪色剂、强度控制剂(ピッチコントロール剂)、粘泥控制剂等。这些可以根据需要适当地选择而使用。

[0036] 纸基材的表面可以通过各种化学药剂进行处理。作为化学药剂没有特别限定,例如,可以举出:氧化淀粉、羟乙基醚化淀粉、酶改性淀粉、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、表面施胶剂、耐水化剂、保水剂、增黏剂、润滑剂等。作为化学药剂可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。另外,可以将这些化学药剂和颜料组合使用。

[0037] 作为颜料没有特别限定,例如,可以举出:高岭土、粘土、特种高岭土、层状粘土(デラミネーテッドクレー)、重质碳酸钙、轻质碳酸钙、云母、滑石、二氧化钛、硫酸钡、硫酸钙、氧化锌、硅酸、硅酸盐、胶体二氧化硅、缎光白等无机颜料;密实型、中空型、或核壳型等有机颜料等。作为颜料可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0038] 纸基材的单位面积重量可以根据所期望的品质和层叠体的用途等而适当地选择,通常优选为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $600\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $600\text{g}/\text{m}^2$ 以下。将层叠体使用于包装纸、纸袋、盖材、铺纸、软包装材料等包装材、室外使用的海报等时,进一步优选为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $150\text{g}/\text{m}^2$ 以下。需要说明的是,软包装材料是指在包装材料中、特别是使用了 $30\text{g}/\text{m}^2\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 左右的轻薄的纸的富有柔软性的包装材料。另外,将层叠体使用于纸杯、纸箱、纸碟、纸盘等纸餐具、和其他的纸容器时,进一步优选为 $150\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0039] 纸基材的密度可以根据所期望的品质和操作性等而适当地选择,通常优选为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0040] 纸基材的制造(抄纸)方法没有特别限定,可以适当地选择长网造纸机、圆网造纸机、短网造纸机、Gap former型、hybrid former型(on-top former型)等夹网造纸机等公知的造纸机来实施。造纸时的pH可以为酸性范围(酸性抄纸)、疑似中性范围(疑似中性抄纸)、中性范围(中性抄纸)、碱性范围(碱性抄纸)中的任一项,也可以在酸性范围内抄纸后,将碱性化学药剂涂敷于纸层的表面。另外,纸基材可以由1层构成、也可以由2层以上的多层构成。

[0041] 用化学药剂处理纸基材的表面时,表面处理的方法没有特别限定,可以使用计量棒施胶机(ロッドメタリングサイズプレス)、Pond式施胶机(ポンド式サイズプレス)、门板辊涂机、喷涂机、刮刀涂布机、帘幕涂饰机等公知的涂敷装置。

[0042] (第一树脂层)

[0043] 设置于纸基材层的至少一面的第一树脂层至少含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂、和示出特定的皂化度的聚乙烯醇。第一树脂层所含的树脂成分可以仅为聚(3-羟基丁酸酯)类树脂和上述聚乙烯醇,也可以进一步含有另外的树脂。作为该另外的树脂可以使用后述的生物降解性树脂。

[0044] 第一树脂层优选含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂(以下,有时简称为P3HB)50重量%以上、更优选含有70重量%以上、进一步优选含有80重量%以上、更进一步优选含有90重量%以上。第一树脂层以聚(3-羟基丁酸酯)类树脂为主成分,因此可以示出生物降解性,特别是海水降解性。

[0045] P3HB是指具有3-羟基丁酸酯单元的均聚物、和/或含有3-羟基丁酸酯单元和其他羟基烷酸酯单元的共聚物。从海水降解性的观点考虑,优选为含有3-羟基丁酸酯单元和其他羟基烷酸酯单元的共聚物。

[0046] 作为构成上述共聚物的羟基烷酸,没有特别限定,除了3-羟基丁酸之外,例如,可以举出:4-羟基丁酸、3-羟基丙酸、3-羟基戊酸、3-羟基己酸、3-羟基庚酸、3-羟基辛酸等。

[0047] 作为P3HB的具体例,可以举出:聚(3-羟基丁酸酯)(简称:PHB)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)(简称:PHBH)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯)(简称:P3HB3HV)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-4-羟基丁酸酯)(简称:P3HB4HB)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基辛酸酯)(简称:P3HB3HO)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基十八烷酸酯)(简称:P3HB3HOD)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基癸酸酯)(简称:P3HB3HD)、聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基戊酸酯-共聚-3-羟基己酸酯)(简称:P3HB3HV3HH)等。其中,从易于进行工业生产的角度考虑,优选PHB、PHBH、P3HB3HV、P3HB4HB。

[0048] 其中,通过改变重复单元的组成比而使熔点、结晶度发生变化,结果,能够改变杨氏模量、耐热性等物性,并且能够赋予聚丙烯与聚乙烯之间的物性,而且在工业上容易生产、是物性方面有用的塑料,从这样的观点考虑,特别优选PHBH。

[0049] 第一树脂层优选含有PHBH 50重量%以上、更优选含有70重量%以上、进一步优选含有80重量%以上、更进一步优选含有90重量%以上。第一树脂层所含的树脂成分可以仅为PHBH和上述聚乙烯醇,也可以进一步含有其它的树脂。

[0050] 作为除了PHBH及上述聚乙烯醇以外的树脂,可以举出除了PHBH以外的P3HB。另外,聚己内酯、聚己二酸丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚乳酸等脂肪族聚酯类树脂、聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸壬二酸丁二醇酯等脂肪族芳香族聚酯类树脂等除了P3HB以外的生物降解性树脂。

[0051] PHBH的具体制造方法,例如,记载于国际公开第2010/013483号。另外,作为PHBH的市售品,可以举出株式会社钟化“KANEKA生物降解性聚合物Green Planet”(注册商标)等。

[0052] PHBH中的各构成单体的平均含有比率优选为3HB/3HH=97~75/3~25(摩尔%/摩尔%)、更优选为3HB/3HH=94~82/6~18(摩尔%/摩尔%)。PHBH中的3HH的平均含有比率为3摩尔%以上时,可以通过热封得到良好的粘接性。另外,3HH的平均含有比率为25摩尔%以下的

PHBH的结晶化速度不会变得过慢,比较容易制造。

[0053] 3HH的平均含有比率为3~25摩尔%的PHBH可以由1种PHBH构成,也可以由构成单体的含有比例互相不同的至少2种的PHBH的混合物构成,另外,也可以由至少1种PHBH和PHB的混合物构成。

[0054] 需要说明的是,PHBH中的各构成单体的平均含有比率可以通过本领域技术人员公知的方法,例如通过国际公开2013/147139号的段落[0047]所记载的方法或通过NMR测定来求得。上述平均含有比率是指第一树脂层所含的PHBH整体中3HB和3HH的摩尔比,在PHBH是含有至少2种PHBH的混合物的情况下、或者是含有至少1种的PHBH和PHB的混合物的情况下,上述平均含有比率是指该混合物整体所含的各单体的摩尔比。

[0055] 可以适当地选择第一树脂层所含的P3HB的重均分子量(以下有时称为Mw),但从兼具机械物性和加工性的观点考虑,优选为5万~70万、更优选为10万~60万、进一步优选为15万~55万。P3HB的重均分子量为5万以上时,机械物性变得良好;为70万以下时,可以通过热封得到良好的粘接性。

[0056] 上述P3HB的重均分子量可以通过凝胶渗透色谱仪(GPC)(昭和电工公司制“Shodex GPC-101”),在柱中使用聚苯乙烯凝胶(昭和电工公司制“Shodex K-804”),以氯仿作为流动相,以进行了聚苯乙烯换算的情况下的分子量的形式求出。

[0057] (聚乙烯醇)

[0058] 第一树脂层除了P3HB之外还含有聚乙烯醇(以下有时简称为PVA)。通过在第一树脂层中含有PVA,可以改善纸基材层和第一树脂层之间的粘合性。

[0059] PVA通常为乙烯酯类聚合物(至少是以乙烯酯类单体作为构成单体的聚合物)的皂化物。

[0060] 在本公开的层叠体中,作为PVA,使用皂化度低于90摩尔%的物质。像这样的皂化度较低的PVA,亲水性略微受到抑制,通过提高与P3HB的相溶性,纸基材层和第一树脂层之间的粘合性进一步提高,其结果是,可以改善层叠体的热封性或者层压性。另一方面,皂化度为90摩尔%以上的PVA具有亲水性非常高、与P3HB的相溶性下降、纸基材层和树脂层之间的粘合性变得不充分的倾向。

[0061] 上述PVA的皂化度可以为89摩尔%以下。另外,也可以为85摩尔%以下、80摩尔%以下、75摩尔%以下。下限没有特别限定,优选为60摩尔%以上、更优选为65摩尔%以上、进一步优选为70摩尔%以上。作为示出这样的皂化度的PVA,可以使用市售品。PVA的皂化度例如可以通过JIS K6726中所规定的方法进行测定。

[0062] 此外,在专利文献1的实施例1中使用的作为完全皂化PVA的Kuraray公司制的28-98,皂化度为98~99摩尔%左右,同文献·实施例9中使用的作为部分皂化乙烯-醋酸乙烯共聚物(乙烯改性PVA)的Kuraray公司制的RS1713的皂化度为92~94摩尔%,全都在上述皂化度的数值范围外。

[0063] PVA的平均聚合度没有特别限定,例如,可以为100以上、优选为200以上、更优选为300以上、进一步优选为500以上。上限例如,可以为4000以下、优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下。PVA的平均聚合度例如可以通过JIS K6726中所规定的方法进行测定。

[0064] PVA可以具有源自除了乙醇及乙烯酯系单体以外的单体的单元(即通过其他单

体改性的物质)。但是,由于烯烃改性(例如,乙烯改性)的PVA亲脂性变高,有时存在与纸基材的亲合力下降,纸基材层和树脂层之间的粘合性下降的情况,因此优选使用不进行烯烃改性的PVA。

[0065] 第一树脂层中的P3HB和PVA的含有比率,设定为在P3HB/PVA的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0的范围内。通过以像这样的比率使用两种树脂,在实现通过使用示出特定的皂化度的PVA的效果的同时,还可以确保层叠体的良好的耐水性。另外,可以实现源自P3HB的良好的生物降解性。PVA的含有比率过低时,纸基材层和第一树脂层之间的粘合性下降,层叠体的热封性或者层压性变得不充分,反之过高时,层叠体的耐水性变得不充分,生物降解性也会降低。

[0066] P3HB/PVA的固体成分重量比优选为99.5/0.5~95.0/5.0、更优选为99.0/1.0~96.0/4.0、进一步优选为98.5/1.5~96.5/3.5、特别优选为98.0/2.0~97.0/3.0。

[0067] 在不妨害发明效果的范围内,第一树脂层可以含有1种或2种以上的分散剂或乳化剂、pH调节剂、无机填充剂、颜料、染料等的着色剂;活性炭、沸石等臭味吸收剂;香草醛、糊精等香料;增塑剂、抗氧剂、抗氧化剂、耐候性改良剂、紫外线吸收剂、结晶成核剂、润滑剂、脱模剂、拒水剂、抗菌剂、滑动性改良剂等。但这些是任意含有的成分,第一树脂层也可以不含有这些成分。

[0068] 第一树脂层的厚度没有特别限定,可以考虑第一树脂层所需的性能和生产性等而适当地决定。具体而言,优选为0.5~30 μm 、更优选为1~20 μm 、进一步优选为2~15 μm 。通过具有这样的厚度,可以充分地发挥第一树脂层的性能。另外,可以削减生产成本、使层叠体的处理、成型变得较为容易。

[0069] 作为第一树脂层的形成方法,可以使用挤出层压法、或者热层压法,优选使用下述方法:将至少含有P3HB和PVA的树脂成分溶解或分散于水等液体中而成的水系涂敷液涂布于纸基材的表面,通过将其加热干燥形成第一树脂层的方法(以下有时称为“涂敷法”)。特别是,不通过其他层而直接在纸基材层上层叠第一树脂层时,由于上述涂敷液的一部分渗入纸基材层,易于使纸基材层和第一树脂层之间的粘合性进一步提高,从这一观点考虑,优选使用涂敷法。

[0070] 上述水系涂敷液,例如,可以参照国际公开第2021/075412号等进行制备。

[0071] 作为将上述水系涂敷液涂布于纸基材的方法没有特别限定,可以适当地使用能够在基材上形成树脂层的公知的方法。具体而言,可以使用喷吹法、散布法、狭缝涂布法、气刀涂布法、辊涂法、棒涂法、缺角轮涂布法、刮板涂布法、丝网印刷法、凹版印刷法等。可以在涂布水系涂敷液前对纸基材施加上述电晕处理等表面处理工序。

[0072] 涂布后的干燥处理可以使用公知的加热方式而实施。例如,可以举出:热风加热、红外线加热、超声波照射、微波加热、辊加热、热板加热等。这些可以单独使用,或者将2种以上组合使用。

[0073] 在涂布后的干燥处理中,优选将第一树脂层所含的树脂成分,特别是作为主要树脂成分的P3HB在可以熔融的温度下加热进行造膜。因此,将第一树脂层中的P3HB暂时熔融,其后,通过冷却固化,使第一树脂层表面(不与纸基材层相对一侧的表面)变得平滑,同时纸基材层和第一树脂层之间的粘合性进一步提高,可以进一步改善热封性或层压性。

[0074] 从以上观点考虑,在涂布后的干燥处理中的加热温度优选为130 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为

140°C以上、进一步优选为150°C以上、特别优选为160°C以上。从避免P3HB的热分解的观点考虑,优选加热温度的上限值为180°C以下。

[0075] 另外,在涂布后的干燥处理中的加热时间没有特别限定,可以适当地设定,例如,可以为10秒~10分钟、优选为30秒~5分钟左右。

[0076] 通过涂布后的干燥处理,平滑性增大的第一树脂层表面(不与纸基材层相对一侧的表面)可以示出高光泽度。具体而言,对于上述第一树脂层表面,依据JIS Z 8741:1997所规定的“镜面光泽度-测定方法”,在入射角度60°下测定的光泽度优选为5%以上。就包含示出像这样的光泽度的第一树脂层的层叠体而言,纸基材层和第一树脂层之间的粘合性更进一步提高,可以更进一步改善热封性或层压性。

[0077] 上述光泽度的数值优选为7%以上、更优选为8%以上、进一步优选为9%以上、特别优选为10%以上。上限值没有特别限定,例如,可以为20%以下、也可以为15%以下。需要说明的是,在涂布后的干燥处理中加热温度不够高时,第一树脂层表面的光泽度的值通常低于5%。

[0078] 第一树脂层的涂敷量没有特别限定,可以考虑第一树脂层所需的性能、生产性等而适当地决定,具体而言,作为依据JIS P 8124测定的第一树脂层的单位面积重量,优选为1~30g/m²、更优选为2~20g/m²、进一步优选为3~15g/m²。单位面积重量在此范围内时,可以充分地发挥第一树脂层的性能。另外,可以削减生产成本、使层叠体的处理、成型变得较为容易。

[0079] 在本公开的一个实施方式的层叠体中,第一树脂层可以构成最表面的层。此时,第一树脂层可以作为热封层、耐水层、和/或耐油层等发挥功能。在此实施方式中,第一树脂层的厚度如上所述可以为0.5~30μm、优选为3~25μm、更优选为5~20μm。

[0080] 上述热封层是指,具有热封适应性的层,具体而言,是可以通过加热压接粘接至粘接对象的层。上述粘接对象可以同为热封层,也可以是纸基材层,还可以是由其他材料构成的物品。

[0081] 就本公开的层叠体而言,即使热封时的加热温度较低,也能实现良好的热封性。这样的加热温度没有特别限定,例如,可以为110~160°C左右、优选为120~150°C、更优选为125~140°C。

[0082] 根据本公开的优选的实施方式,上述耐水层是指依据JIS P8140:1998所规定的“纸及纸板-吸水度试验方法-Cobb法”,用90°C的温水在接触时间1800秒下示出测定的吸水度(Cobb值)为20g/m²以下的层。像这样的第一树脂层对于温水展现出长时间的耐水性,因此可以将本公开的层叠体成型为例如纸餐具等的纸容器来使用。上述吸水度优选为10g/m²以下、更优选为5g/m²以下。

[0083] 根据本公开优选的实施方式,上述耐油层是指,依据JAPAN TAPPI No.41:2000所规定的“纸及纸板-发油度试验方法-Kit法”,在该层表面的任意的5点测定的Kit号数的平均值为10以上的层。此Kit号数的平均值优选为11以上、更优选为12。

[0084] (第二树脂层)

[0085] 在本公开的另一个实施方式的层叠体中,可以在第一树脂层上进一步层叠第二树脂层。在本实施方式中,依次层叠纸基材层、第一树脂层和第二树脂层。

[0086] 在本实施方式中,第一树脂层作为纸基材层和第二树脂层之间的增粘涂层而发挥功能,纸基材层和第一树脂层的粘合性良好,因此也可以提高纸基材层和第二树脂层之间

的层压性(层压强度)。另外,可以通过设置第二树脂层来赋予层叠体高水平的耐水性及耐油性。

[0087] 在此实施方式中,第一树脂层只要具有与纸基材层和第二树脂层的粘接性能即可。第一树脂层的厚度如上所述可以为0.5~30 μm 、优选为0.7~15 μm 、更优选为1~10 μm 。

[0088] 第二树脂层可以为层叠体的最表面的层,也可以在第二树脂层上进一步层叠另外的层。

[0089] 第二树脂层优选含有生物降解性树脂、示出生物降解性的物质。基于此,可以提高层叠体整体的生物降解性。作为可以使用的生物降解性树脂,可以举出上述与第一树脂层有关的树脂,具体而言,除了P3HB之外,可以举出:脂肪族聚酯类树脂、脂肪族芳香族聚酯类树脂等。

[0090] 从第二树脂层与第一树脂层的亲和性的观点考虑,优选至少含有P3HB。基于此,可以进一步提高第一树脂层和第二树脂层之间的粘接性。不过,第二树脂层不需要含有上述的PVA。

[0091] 第二树脂层优选含有P3HB 50重量%以上、更优选含有70重量%以上、进一步优选含有80重量%以上、更进一步优选含有90重量%以上。也可以含有95重量%以上。第二树脂层所含的树脂成分可以仅为P3HB,也可以进一步含有另外的树脂。作为该其它的树脂可以使用上述的生物降解性树脂。

[0092] 由于在第二树脂层中可以使用的P3HB的种类与第一树脂层中可以使用的P3HB相同,因此省略详细记载。没有特别限定,第二树脂层中可以使用的P3HB优选包含含有3-羟基丁酸酯单元和其他羟基烷酸酯单元的共聚物、特别优选为PHBH。

[0093] 第二树脂层优选含有PHBH 50重量%以上、更优选含有70重量%以上、进一步优选含有80重量%以上、更进一步优选含有90重量%以上。也可以含有95重量%以上。第二树脂层所含的树脂成分可以仅为PHBH,也可以进一步含有其它的树脂。

[0094] 由于第二树脂层中可以使用的P3HB相关的构成单体的平均含有比率及重均分子量也与第一树脂层中可以使用的P3HB相同,因此省略详细记载。

[0095] 在不妨害发明效果的范围内,第二树脂层可以含有树脂材料中通常添加的添加剂。作为这样的添加剂,例如,可以举出:无机填充剂、颜料、染料等着色剂;活性炭、沸石等臭味吸收剂;香草醛、糊精等香料;增塑剂、抗氧化剂、耐候性改良剂、紫外线吸收剂、结晶成核剂、润滑剂、脱模剂、拒水剂、抗菌剂、滑动性改良剂等。作为这些添加剂可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。不过,添加剂是任意使用的成分,第二树脂层可以不含有这些添加剂。作为添加剂,从能够改善在第二树脂层的层压时从冷却辊等的压接面的剥离性的观点考虑,优选使用选自润滑剂、及无机填充剂中的至少1种。

[0096] 作为上述润滑剂,例如,可以举出:月桂酸酰胺、肉豆蔻酸酰胺、棕榈酸酰胺、硬脂酸酰胺、山嵛酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺等饱和或不饱和的脂肪酸酰胺、亚甲基双硬脂酸酰胺、亚甲基双硬脂酸酰胺等亚烷基脂肪酸酰胺等脂肪族酰胺化合物、季戊四醇等。

[0097] 第二树脂层中的润滑剂的配合量相对于第二树脂层所含的树脂成分的总量100重量份优选为0.1~2重量份、更优选为0.2~1重量份。通过将配合量设为0.1重量份以上,可以获得由配合润滑剂所带来的剥离性改善效果。配合量为2重量份以下时,可以抑制在压接时润滑剂泄漏而附着于冷却辊等的压接面的问题,进行长时间的连续加工。

[0098] 作为上述无机填充材料,例如,可以举出:滑石、碳酸钙、云母、硅石、粘土、高岭土、氧化钛、氧化铝、沸石等。这些无机填充材料的平均粒径优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。

[0099] 相对于第二树脂层所含的树脂成分的总量100重量份,第二树脂层中的无机填充剂的配合量优选为 $0.5\sim 5$ 重量份、更优选为 $1\sim 3$ 重量份。通过将配合量设为 0.5 重量份以上,可以获得由配合无机填充剂所带来的剥离性改善效果。配合量为 5 重量份以下时,可以抑制在第二树脂层中产生裂缝。

[0100] 第二树脂层的厚度没有特别限定,可以考虑第二树脂层所需的性能、生产性等而进行适当地决定,例如,可以为 $5\sim 100\mu\text{m}$ 左右、优选为 $10\sim 80\mu\text{m}$ 、更优选为 $20\sim 60\mu\text{m}$ 。优选第二树脂层比第一树脂层厚。

[0101] 作为在第一树脂层上形成第二树脂层的方法,可以使用上述的涂敷法。但是,从与第一树脂层的粘接性的观点、生产性、或者抑制热劣化的观点考虑,优选通过挤出层压法或者热层压法在第一树脂层的表面形成第二树脂层。

[0102] 作为上述挤出层压法,可以使用一般的挤出层压方法。具体而言,可以通过将熔融的树脂材料从T模头以膜状挤出后,使用冷却辊在将其冷却的同时压接至层叠体的第一树脂层一侧的表面,之后立即从冷却辊上剥离该树脂材料来形成第二树脂层,从而制造三层的层叠体。

[0103] 在通过上述挤出层压法形成第二树脂层时,从T型模头的前端刚熔融挤出时的树脂温度优选为第二树脂层所含的树脂成分的熔点以上且低于该树脂成分的分解温度。

[0104] 作为上述热层压法,可以使用一般的热层压方法。具体而言,首先,将熔融的树脂材料从例如T型模头挤出,在用冷却辊将其冷却的同时得到含有该树脂材料的成型膜。接着,可以通过将得到的成型膜用热辊等压接至层叠体的第一树脂层一侧的表面,从而制造三层的层叠体。

[0105] 通过上述热层压法形成第二树脂层的情况下,在得到构成第二树脂层的成型膜时,从T型模头的前端刚熔融挤出时的树脂温度优选为第二树脂层所含的树脂成分的熔点以上且低于该树脂成分的分解温度。

[0106] 以改善第二树脂层和第一树脂层之间的粘接性等为目的,可以对第一树脂层的表面进行电晕处理、火焰处理、臭氧处理等。

[0107] (成型体)

[0108] 本公开的一个实施方式的成型体(以下,有时称为“本成型体”)含有本层叠体,有所期望的大小及形状。本成型体由包含含有P3HB的第一树脂层的层叠体形成,因此在各种用途中是有利的。

[0109] 本成型体只要包含本层叠体即可,没有特别限定,例如,可以举出:纸、膜、片、管、板、棒、容器(例如,瓶容器)、袋、构件等。从海洋污染的对策的观点考虑,本成型体优选为袋或瓶容器。

[0110] 在本公开的一个实施方式中,本成型体可以是本层叠体本身,也可以是本层叠体经过2次加工而得到的成型体。

[0111] 通过对本层叠体进行2次加工,包含其的本成型体可以优选用作购物袋、各种袋、食品/点心包装材料、杯、盘、盒(carton)等各种包装容器材料(换言之,在食品、化妆品、电子、医疗、药品等各种领域)。由于本层叠体包含具有对基材的高粘接性及良好耐热性的树

脂,因此更优选作为装入液体的容器、特别是速食面、速食汤、咖啡等饮料食品杯、菜品、盒饭、微波炉食品等所使用的盘等装入温热内容物的容器。

[0112] 上述的各种2次加工可以使用与现有的树脂层压纸或涂层纸相同的方法,即使用各种制袋机、填充包装机等进行。另外,也可以使用纸杯成型机、冲孔机、制箱机等装置进行加工。在这些加工机中,本生物降解性层叠体的粘接方法可以使用公知的技术,例如,可以使用热封法、脉冲密封法、超声波密封法、高频密封法、热空气密封法、火焰密封法等。

[0113] 本层叠体的热封温度根据粘接方法而不同,例如,对于本层叠体的热封温度而言,在使用具有密封条的加热式热封试验机时,通常可以设定第一树脂层或第二树脂层的表面温度为180°C以下、优选为170°C以下、更优选为160°C以下。在为上述范围内时,可以避免密封部附近的树脂的溶出,确保适当的树脂层的膜厚及密封强度。由于本层叠体即使在低温下进行热封也能实现良好的粘接性,因此上述表面温度可以为150°C以下、也可以为140°C以下。

[0114] 另外,使用了具有密封条的加热式热封试验机的情况下,表面温度的下限值通常为100°C以上,优选为110°C以上,更优选为120°C以上。在为上述范围内时,可以确保密封部的适当的粘接。

[0115] 本层叠体的热封压力因粘接方法而异,例如,就本层叠体的热封压力而言,在使用了具有密封条的加热式热封试验机的情况下,通常为0.1MPa以上,优选为0.5MPa以上。在为上述范围内时,可以确保密封部适当地粘接。另外,使用具有密封条的加热式热封试验机时,热封压力的上限值通常为1.0MPa以下、优选为0.75MPa以下。在为上述范围内时,可以避免密封端部的膜厚的薄层化,确保密封强度。

[0116] 另外,对于本成型体而言,为了改善其物性,也可以将由与本成型体不同材料构成的成型体(例如,纤维、丝、绳索、织物、编物、无纺布、纸、膜、片、管、板、棒、容器、袋、构件、发泡体等)复合化。这些材料也优选为生物降解性。

[0117] 在以下的各项目中列举本公开的优选方式,但本发明并不限定于以下的项目。

[0118] [项目1]

[0119] 一种层叠体,其包含:纸基材层、和设置于上述纸基材层的至少一面的第一树脂层,其中,

[0120] 上述第一树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇,

[0121] 上述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/上述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。

[0122] [项目2]

[0123] 根据项目1所述的层叠体,其中,

[0124] 上述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂含有3-羟基丁酸酯单元和其他羟基烷酸酯单元的共聚物。

[0125] [项目3]

[0126] 根据项目2所述的层叠体,其中,

[0127] 上述其他羟基烷酸酯单元为3-羟基己酸酯单元。

[0128] [项目4]

- [0129] 根据项目1~3中任一项所述的层叠体,其中,
- [0130] 对于不与上述纸基材层相对一侧的上述第一树脂层的表面,依据JIS Z 8741:1997所规定的“镜面光泽度-测定方法”,在入射角度60°下测定的光泽度为5%以上。
- [0131] [项目5]
- [0132] 根据项目1~4中任一项所述的层叠体,其中,
- [0133] 上述第一树脂层的厚度为0.5~30 μm 。
- [0134] [项目6]
- [0135] 根据项目1~5中任一项所述的层叠体,其进一步包含设置于上述第一树脂层上的第二树脂层,其中,
- [0136] 上述第二树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂。
- [0137] [项目7]
- [0138] 根据项目1~6中任一项所述的层叠体,其用于包装材料。
- [0139] [项目8]
- [0140] 根据项目1~6中任一项所述的层叠体,其用于纸容器。
- [0141] [项目9]
- [0142] 一种成型体,其包含权利要求1~8中任一项所述的层叠体。
- [0143] [项目10]
- [0144] 一种层叠体的制造方法,其包括:
- [0145] 将水系涂敷液涂布于纸基材的至少一面,使其干燥,在上述纸基材上形成第一树脂层的工序,其中,
- [0146] 上述水系涂敷液含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂及皂化度低于90摩尔%的聚乙烯醇;
- [0147] 上述聚(3-羟基丁酸酯)类树脂/上述聚乙烯醇的固体成分重量比为99.8/0.2~95.0/5.0。
- [0148] [项目11]
- [0149] 根据项目10所述的制造方法,其中,
- [0150] 上述第一树脂层依据JIS P 8124测定的单位面积重量为1~30g/m²。
- [0151] [项目12]
- [0152] 根据项目10或11所述的制造方法,其中,
- [0153] 上述干燥通过加热至130~180°C的温度进行。
- [0154] [项目13]
- [0155] 根据项目10~12中任一项所述的制造方法,其进一步包含:在上述第一树脂层上形成第二树脂层的工序,其中,
- [0156] 上述第二树脂层含有聚(3-羟基丁酸酯)类树脂。
- [0157] [项目14]
- [0158] 根据项目13所述的制造方法,其中,
- [0159] 上述第二树脂层通过挤出层压法或热层压法形成。
- [0160] 实施例
- [0161] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不因这些实施例而限定

其技术范围。

[0162] (涂敷纸的造膜性评价方法)

[0163] 为了评价涂敷层的造膜性,依据JIS Z 8741:1997所规定的“镜面光泽度-测定方法”,在入射角度60°下,用光泽计(HORIBA制,IG-320),测定了涂敷层表面的光泽度。该光泽度的数值越高,说明涂敷层表面的平滑性越高。

[0164] (涂敷纸或层压纸的耐水性评价方法)

[0165] 依据JIS P 8140:1998所规定的“纸及纸板-吸水度试验方法-Cobb法”,测定了以涂敷层或层压层表面的任意2点接触90°C的温水1800秒的吸水度(Cobb值)。

[0166] 将测定的2点的吸水度(Cobb值)的平均值作为耐水性的值而采用,通过以下标准评价了耐水性。评价为◎、○或△时即可判断在实际利用上没有问题。

[0167] [评价标准]

[0168] ◎:吸水度(Cobb值)的平均值为5g/m²以下。

[0169] ○:吸水度(Cobb值)的平均值超过5g/m²且为10g/m²以下。

[0170] △:吸水度(Cobb值)的平均值超过10g/m²且为20g/m²以下。

[0171] ×:吸水度(Cobb值)的平均值超过20g/m²。

[0172] (涂敷纸或层压纸的耐油性评价方法)

[0173] 依据JAPAN TAPPI No.41:2000所规定的“纸及纸板-发油度试验方法-Kit法”,测定了在涂敷层或者层压层表面的任意5点上的Kit号数。

[0174] 将测定的5点的Kit号数的平均值作为耐油性的值而采用,通过以下的标准评价了耐油性。评价为◎、○或△时即可判断在实际利用上没有问题。

[0175] [评价标准]

[0176] ◎:Kit号数的平均值为12。

[0177] ○:Kit号数的平均值为11以上且低于12。

[0178] △:Kit号数的平均值为10以上且低于11。

[0179] ×:Kit号数的平均值低于10。

[0180] (涂敷层和纸基材之间的粘合性评价方法)

[0181] 在涂敷层表面上贴合透明胶带(宽25mm),在透明胶带上用宽130mm、重量1.8kg的橡皮辊以其自身重量来回5次,使透明胶带与涂敷层表面密合。

[0182] 紧接着立即用力剥离透明胶带,计算出了涂覆层从纸基材表面剥离而附着于透明胶带的面积(表面破坏的面积)相对于贴合的透明胶带面积的比例,或者纸基材被破坏而使纸基材的一部分与涂敷层一起附着于透明胶带的面积(纸基材内部破坏的面积)相对于贴合的透明胶带面积的比例。通过以下标准评价了与纸基材的粘接性。评价为◎、○或△时即可判断在实际利用上没有问题。

[0183] 需要说明的是,涂敷层剥离的面积的比例和纸基材被破坏的面积的比例的评价有差异时,采用了更加严格的评价。

[0184] [评价标准]

[0185] ◎:涂敷层剥离的面积的比例小于5%,

[0186] 或者纸基材被破坏的面积的比例为95%以上。

[0187] ○:涂敷层剥离的面积的比例为5%以上且小于10%,

- [0188] 或者纸基材被破坏的面积的比例为90%以上且小于95%。
- [0189] △:涂敷层剥离的面积的比例为10%以上且小于30%。
- [0190] 或者纸基材被破坏的面积的比例为70%以上且小于90%。
- [0191] ×:涂敷层剥离的面积的比例为30%以上。
- [0192] 或者纸基材被破坏的面积的比例小于70%。
- [0193] (涂敷纸的热封性评价方法)
- [0194] 从得到的涂敷纸上切下2片25mm宽的长条纸,使涂敷层彼此接触,在加压温度130℃、加压压力2kgf/cm²、加压时间0.5秒下进行了热封。
- [0195] 为了测定试验片的热封强度,使用Autograph,通过夹具分别夹住两面的纸基材,目视观察进行180°剥离时的剥离部分,以以下标准评价了热封性。评价为○或△时即可判断在实际利用上没有问题。
- [0196] [评价标准]
- [0197] ○:在纸基材内发生剥离(纸基材被破坏)。
- [0198] △:大部分在纸基材内发生剥离(纸基材被破坏)。
- [0199] ×:纸基材没有被破坏,在纸基材和涂敷层之间或者在涂敷层和涂敷层之间发生剥离。
- [0200] (层压纸的层压性评价方法)
- [0201] 从得到的层压纸切下25mm宽的长纸条(未层压部分剩余的状态),为了评价试验片的层压性,使用Autograph,通过夹具分别夹持纸基材的未层压部和膜的未层压部,目视观察进行180°剥离时的剥离部分,以以下标准评价了层压性。评价为○时即可判断在实际利用上没有问题。
- [0202] [评价标准]
- [0203] ○:发生纸的凝集破坏,在膜侧附着有纸的纤维。
- [0204] △:发生纸的凝集破坏,在膜侧的一部分附着有纸的纤维。
- [0205] ×:未发生纸的凝集破坏,在膜侧没有抵抗力,可以简单地剥离。
- [0206] (涂敷层成分的生物降解性评价)
- [0207] 使用BOD测定机(OXITOP系列, Central化学制),在以孵化器内温度设为30±1℃(有搅拌),时间为180天的条件下,将通过100目过滤器的涂敷层成分的干燥粉末由菌的氧气消耗量计算出在海水中生物降解时的生物降解性,通过以下标准进行了评价。
- [0208] [评价标准]
- [0209] ○:在180日以内生物降解性为90%以上
- [0210] ×:在180日以内生物降解性低于90%
- [0211] (含有由微生物分离的PHBH的水性悬浮液的制备)
- [0212] 首先,将导入了源自豚鼠气单胞菌的3-羟基烷酸共聚物合成酶组基因的富养罗尔斯通氏菌(旧名真养产碱杆菌AC32(保藏编号FERM BP-6038))按照J.Bacteriol., 179, 4821-4830页(1997)所记载的方法进行培养,得到了含有PHBH约67重量%的菌体。在该PHBH中,重复单元的组成比(3-羟基丁酸酯单元/3-羟基己酸酯单元的组成比)为89/11(mol/mol)。
- [0213] 接着,通过离心分离(5000rpm, 10min)从培养液中分离出了糊状的菌体。向该菌体

中加入水制成75g干燥菌体/L的悬浮液,作为碱加入氢氧化钠水溶液,通过在保持pH11.7的同时进行搅拌和物理破碎来将除了PHBH以外的菌体构成物质可溶化,进行离心分离(3000rpm,10min),得到了沉淀物。进一步进行沉淀物的水洗,将重均分子量约26万、3HH摩尔分率11%、纯度91%的PHBH分离,得到了含有PHBH 75g/L的悬浮液。

[0214] 将该悬浮液置入安装有pH电极的搅拌槽中在70℃下保温。pH 电极连接于丸菱Bioengineering公司制LAB0-Controller-MDL-6C型,设定成:当pH为设定值以下时Perista泵工作,向该悬浮液内加入氢氧化钠水溶液直至达到设定值为止。LAB0-Controller的pH设定为10,向该悬浮液中加入30%双氧水,使得过氧化氢浓度相对于聚合物重量为5重量%(相对于悬浮液重量为0.375重量%),进行了1小时搅拌。接着通过离心分离将该悬浮液进行2次水洗,进一步用甲醇洗涤2次。作为防腐处理,进一步相对于水性悬浮液的固体成分(PHBH)配合了30%双氧水,使得过氧化氢浓度为0.1重量%。通过以上处理,得到了PHBH浓度为52重量%的水性悬浮液(A)。该水性悬浮液(A)的蛋白质含量为在固体成分中1500ppm,PHBH的纯度为99.8%以上。

[0215] [实施例1]

[0216] (涂敷层用涂敷液1的制备)

[0217] 向PHBH水性悬浮液(A)中混合粘接剂(聚乙烯醇,Kuraray公司制:L-10,皂化度71.5-73.5摩尔%)至固体成分重量比为98.0/2.0,进一步加水搅拌,制备了PHBH和粘接剂合计固体成分浓度为40重量%的涂敷层用涂敷液1。

[0218] (涂敷纸的制作)

[0219] 在纸基材(单位面积重量50g/m²的单面有光纸)的一面上,通过棒涂法涂布涂敷层用涂敷液1,使得以干燥重量计单位面积重量为10.0g/m²(厚度8μm),在干燥温度160℃下干燥2分钟,得到了涂敷纸。

[0220] [实施例2]

[0221] 除了将涂敷层用涂敷液1的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为95.0/5.0以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0222] [实施例3]

[0223] 除了将涂敷层用涂敷液1的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为99.5/0.5以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0224] [实施例4]

[0225] (涂敷层用涂敷液2的制备)

[0226] 向PHBH水性悬浮液(A)中混合粘接剂(聚乙烯醇,Kuraray公司制:5-74,皂化度72.5-74.5摩尔%),使得固体成分重量比为98.0/2.0,进一步加水搅拌,制备了PHBH和粘接剂合计固体成分浓度为40重量%的涂敷层用涂敷液2。

[0227] (涂敷纸的制作)

[0228] 除了将涂敷层用涂敷液1变更为涂敷层用涂敷液2以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0229] [实施例5]

[0230] 除了将涂敷层用涂敷液2的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为95.0/5.0以外,与实施例4同样地操作,得到了涂敷纸。

[0231] [实施例6]

[0232] (涂敷层用涂敷液3的制备)

[0233] 向PHBH水性悬浮液(A)中混合粘接剂(聚乙烯醇,Kuraray公司制:5-88,皂化度86.5-89.0摩尔%),使得固体成分重量比为98.0/2.0,进一步加水搅拌,制备了PHBH和粘接剂合计固体成分浓度为40重量%的涂敷层用涂敷液3。

[0234] (涂敷纸的制作)

[0235] 除了将涂敷层用涂敷液1变更为涂敷层用涂敷液3以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0236] [实施例7]

[0237] 除了将涂敷层用涂敷液3的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为95.0/5.0以外,与实施例6同样地操作,得到了涂敷纸。

[0238] [比较例1]

[0239] (涂敷层用涂敷液4的制备)

[0240] 向PHBH水性悬浮液(A)中加入水,搅拌,制备了固体成分浓度为40重量%的涂敷层用涂敷液4。

[0241] (涂敷纸的制作)

[0242] 除了将涂敷层用涂敷液1变更为涂敷层用涂敷液4以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0243] [比较例2]

[0244] 除了将涂敷层用涂敷液1的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为90.0/10.0以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0245] [比较例3]

[0246] (涂敷层用涂敷液5的制备)

[0247] 向PHBH水性悬浮液(A)中混合粘接剂(聚乙烯醇,Kuraray公司制:5-98,皂化度98.0-99.0摩尔%),使得固体成分重量比为98.0/2.0,进一步加水搅拌,制备了PHBH和粘接剂合计固体成分浓度为40重量%的涂敷层用涂敷液5。

[0248] (涂敷纸的制作)

[0249] 除了将涂敷层用涂敷液1变更为涂敷层用涂敷液5以外,与实施例1同样地操作,得到了涂敷纸。

[0250] 对于实施例1~7及比较例1~3中得到的涂敷纸,通过上述方法评价了造膜性、耐水性、耐油性、涂敷层和纸基材之间的粘合性以及热封性。将结果示于表1。

[0251]

[表1]

涂敷纸：二层结构		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3
涂敷层	PHBH	98	95	99.5	98	95	98	95	100	90	98
	PVA1(L-10)	2	5	0.5						10	
	PVA2(5-74)				2	5					
	PVA3(5-88)						2	5			
	PVA4(5-98)										2
单位面积重量	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
厚度	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
60°光泽度	9.8	10.1	9.9	10.2	10.1	9.9	10.5	10.9	10.2	10.8	10.8
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐油性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
与纸基材的粘合性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	△
热封性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
生物降解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
涂敷层成分											

[0252] 由表1可知,实施例1~7的涂敷纸,涂敷层以特定比率含有P3HB和满足特定的皂化度的PVA,耐水性良好、并且涂敷层和纸基材之间的粘合性高、热封性良好。

[0253] 另一方面,比较例1的涂敷纸的涂敷层不含PVA,涂敷层和纸基材之间的粘合性低,

热封性也不充分。

[0254] 比较例2的涂敷纸的涂敷层虽然含有满足特定皂化度的PVA,但其含有比率高,耐水性不充分。另外,由于PVA的含有比率高,涂敷层的生物降解性也降低。

[0255] 比较例3的涂敷纸的涂敷层所含的PVA不满足特定的皂化度,涂敷层和纸基材之间的粘合性略低、热封性不充分。

[0256] [实施例8]

[0257] (基于挤出层压法的层叠体的制作)

[0258] 除了将纸基材变更为单位面积重量 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的牛皮纸、将涂敷层用涂敷液1的固体成分浓度变更为25重量%、将涂敷层用涂敷液1的涂敷量变更为以干燥重量计单位面积重量 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ (厚度 $2.5\mu\text{m}$) 以外,与实施例1同样地操作,得到了带有第一树脂层的涂敷纸。

[0259] 作为第二树脂层的准备,相对于PHBH粉末(重均分子量65万,3-羟基丁酸酯单元/3-羟基己酸酯单元的组成比的比例为85/15 (mol/mol) 的PHBH粉末) (100重量份) 干式掺混山嵛酸酰胺 (0.2重量份)、季戊四醇 (1.0重量份),使用双螺杆挤出机以设定温度 150°C ,螺杆转速100rpm进行熔融混炼并以线料状挤出,通过 40°C 的温水,使其固化并切断成颗粒状。

[0260] 接着,使用安装有T型模头的单螺杆挤出机,将条件调整成模头正下方的树脂温度为 175°C ,将得到的颗粒进行挤出,在上述制作的带有第一树脂层的涂敷纸的第一树脂层上,作为第二树脂层,以厚度 $30\mu\text{m}$ 进行层压,得到了包含第一树脂层和第二树脂层的层叠体的层压纸。

[0261] [实施例9]

[0262] 除了将涂敷层用涂敷液1的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为95.0/5.0以外,与实施例8同样地操作,得到了层压纸。

[0263] [实施例10]

[0264] 除了将涂敷层用涂敷液1的涂敷量变更为以干燥重量计单位面积重量为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ (厚度 $0.8\mu\text{m}$) 以外,与实施例8同样地操作,得到了层压纸。

[0265] [实施例11]

[0266] 除了使用涂敷层用涂敷液3代替涂敷层用涂敷液1以外,与实施例8同样地操作,得到了层压纸。

[0267] [实施例12]

[0268] 除了将涂敷层用涂敷液3的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为95.0/5.0以外,与实施例11同样地操作,得到了层压纸。

[0269] [实施例13]

[0270] (基于热层压法的层叠体的制造)

[0271] 与实施例8同样地操作,得到了带有第一树脂层的涂敷纸。

[0272] 作为第二树脂层的准备,与实施例8中使用的相同,相对于PHBH粉末 (100重量份) 干式掺混山嵛酸酰胺 (0.2重量份)、季戊四醇 (1.0重量份),使用双螺杆挤出机以设定温度 150°C ,螺杆转速100rpm进行熔融混炼并以线料状挤出,通过 40°C 的温水,使其固化并切断成颗粒状。

[0273] 接着,使用安装有T型模头的单螺杆挤出机将得到的颗粒挤出,以设定为 60°C 的冷却辊接取,得到了厚度为 $30\mu\text{m}$ 的膜成型体。

[0274] 其后,以纸面侧接触加热辊、膜侧接触冷却辊的方式夹持,调整条件至膜成型体的表面温度为170°C,在带有第一树脂层的涂敷纸的第一树脂层上热层压该膜成型体,得到了含有将上述膜成型体作为第二树脂层的层压纸。

[0275] [比较例4]

[0276] 除了将涂敷层用涂敷液1替换为涂敷层用涂敷液4进行使用以外,与实施例8同样地操作,得到了层压纸。

[0277] [比较例5]

[0278] 除了将涂敷层用涂敷液1替换为涂敷层用涂敷液5进行使用以外,与实施例8同样地操作,得到了层压纸。

[0279] [比较例6]

[0280] 除了将涂敷层用涂敷液5的PHBH水性分散液及粘接剂的固体成分重量比变更为95.0/5.0以外,与比较例5同样地操作,得到了层压纸。

[0281] 对于实施例8~13及比较例4~6中得到的层压纸,通过上述方法评价了造膜性、耐水性、耐油性、及层压性。将结果示于表2。

[0282]

[表2]

层压纸: 三层结构		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	比较例 4	比较例 5	比较例 6
涂敷层	PHBH	98	95	98	98	95	98	100	98	95
	PVA1(L-10)	2	5	2			2			
	PVA3(5-88)				2	5				
	PVA4(5-98)									
	单位面积重量	3	3	1	3	3	3	3	3	3
	厚度	2.5	2.5	0.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	60°光泽度	9.8	10.5	10.2	10.4	10.9	9.8	9.9	10.5	10.3
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	耐油性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	层压性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	涂敷纸的评价									
	层压纸的评价									

[0283] 由表2可知,在实施例8~13中的作为包含第一树脂层和第二树脂层的层叠体的层压纸,第一树脂层以特定比率含有满足特定皂化度的PVA,层压性良好。

[0284] 另一方面,比较例4的层压纸的第一树脂层不含PVA,层压性不充分。

[0285] 另外,在比较例5及6的层压纸中,第一树脂层所含的PVA不满足特定的皂化度,层压性不充分。

[0286] (参考例)

[0287] 带有第一树脂层的涂敷纸的制作中,除了将第一树脂层的干燥温度设为80°C、100°C、120°C、140°C、160°C或180°C加热2分钟以外,与实施例8同样地操作,得到了带有第一树脂层的涂敷纸。通过上述方法测定了得到的涂敷纸的涂敷层表面的60°光泽度。将其结果示于表3。

[表3]

涂敷层的加热温度	80°C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
[0288] 涂敷层的60°的光泽度(%)	2.5	2.5	2.6	5.3	9.8	12.9
PHBH的熔融	无	无	无	有	有	有

[0289] 由表3可知,涂敷层的干燥温度为80~120°C时,基本无法看出涂敷层的光泽度的变化,变至140°C以上时,温度上升的同时,光泽度上升。可以认为这是由于干燥时的加热导致涂敷层中的PHBH熔融,其后通过冷却固化,涂敷层表面的平滑性提高。

[0290] 另外,干燥时的加热导致涂敷层中的PHBH熔融,因此也可以改善涂敷层和纸基材之间的粘合性、热封性及层压性。