

(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
2012 年 5 月 31 日(31.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/070441 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/24 (2006.01) *C09D 101/02* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076368
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 16 日(16.11.2011)
- (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 2010-262204 2010 年 11 月 25 日(25.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5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): 大森 友美子(OOMORI Yumiko) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 今井 香朱子(IMAI Kazuko) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 木村 光晴(KIMURA Mitsuharu) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 清水 宏祐(SHIMIZU Kosuke) [JP/JP]; 〒

1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

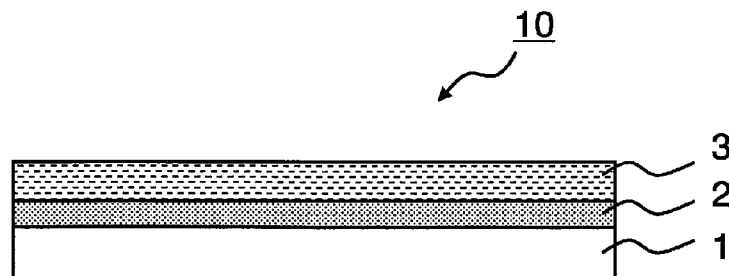
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 積層体およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: A laminate (10) is configured of a base (1), an anchor layer (2) and a fine cellulose fiber layer (3) that contains fine cellulose fibers having a carboxyl group, said anchor layer (2) and said fine cellulose fiber layer (3) being disposed on one surface of the base (1). The anchor layer (2) contains at least one kind of resin that has a carboxyl group, a sulfonic acid group, an amino group or a hydroxyl group. Consequently, a film can be formed with good adhesion and coatability and deterioration of the base and the fine cellulose fiber layer over time can be suppressed.

(57) 要約: 積層体(10)を、基材(1)と、基材1の一方の面に、アンカー層(2)と、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維層(3)とから構成し、アンカー層(2)が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有する樹脂を少なくとも1種類以上含むものとすることにより、密着および塗工性良く膜を形成し、また、基材と微細セルロース繊維層との経時劣化を抑えるという効果を奏する。

WO 2012/070441 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング剤、機能性積層材料などとして使用可能なセルロースの微細繊維により形成された積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心が高まる中、従来の石油系樹脂に対し、天然由来の澱粉やセルロース、キチンキトサンなどの各種天然多糖類とその誘導体が、バイオマス材料として注目されている。また、環境中で水と二酸化炭素にまで分解される生分解性樹脂からなる基材も注目され、市販されている。具体的には、微生物によって産生される脂肪族ポリエステルや、天然由来の澱粉やセルロース、キチンキトサンなどの各種多糖類とその誘導体、完全に化学合成により得られる生分解性樹脂や澱粉などを原料として得られた乳酸を重合したポリ乳酸などが挙げられる。

[0003] これらの中でも、地球上で最も多量に生産されているセルロースは、繊維状で高い結晶性を有し、高強度、低線膨張率であり、化学的安定性や生体への安全性に優れることから注目されている。特に、微細セルロース繊維は、近年、包装材料をはじめ各種機能性材料に利用が期待され、盛んに開発が進められている。

[0004] 微細セルロース繊維の製造方法として、例えば、特許文献1には、TEMPO(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル)触媒を用いて、水酸基の一部をカルボキシル基に酸化させたセルロースを媒体中に分散させて、微細セルロース繊維を得る方法が記載されている。この方法によれば、負の電荷を有するカルボキシル基の電氣的反発作用を利用し、セルロースⅠ型の結晶構造を有する微細セルロース繊維を比較的容易に得ることが可能である。

[0005] また、特許文献2には、TEMPO酸化処理により得た酸化セルロースを

水中に分散させて、平均繊維径200nm以下の微細セルロース繊維を含むガスバリア用材料を調製し、これを、PETフィルムやポリ乳酸等の基材上に塗工し、乾燥させてガスバリア性複合成形体を得る方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-1728号公報

特許文献2：特開2009-57552号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記のような微細セルロース繊維の水系分散液を用いて形成された膜は、微細セルロース繊維の剛直な性質と高い弾性率、繊維形状からなる基材への接点の面積が小さいこと、および、反応性が低いことにより、基材への密着性が低いという問題がある。また、これらの微細セルロース繊維には、カルボキシル基などの極性基が導入されているものが多く、溶媒も水系が用いられるため、はじきや塗れ性、むら、塗工性に課題がある。例えば、密着性が低いと、該膜を基材への積層材料として用いる場合に、層間の剥離が生じてしまう。また、はじきや塗れ性、むら、塗工性が低いことで、連続した均一な膜面が得られず、印刷適性や加工適性が低下したり、光学特性が低下したり、塗工膜をバリア材として用いたい場合に、良好な性能が得られないといった問題がある。さらに、紙やポリ乳酸などの材料を基材に用いた場合には、天然物であるため、PETなどの石油由来の合成樹脂に比べ、化学的不安定性や低分子量分子のブリード、結晶化、表面劣化のために、より塗工の際の濡れ性や密着性が低いことが知られており、成膜後に経時で基材及び塗膜が劣化し、密着性の低下が見られることがある。したがって、微細セルロース繊維の水系分散液からなる塗液を均一に塗工し、かつ基材との密着性を確保するのは困難である上、経時での密着性・基材及び微細セ

ルコース繊維の劣化を抑えることは困難であった。

- [0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、フィルム基材、特に、ポリ乳酸など天然由来材料を基材とし、天然材料である微細セルロース繊維の塗液をコーティング材料として用い、ガスバリア層、水蒸気バリア層など各種機能性材料被膜として利用する際の密着および塗工性良く膜を形成し、また、基材と微細セルロース繊維層との経時劣化を抑えることを可能にする積層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] 上記の課題を解決するための手段として、請求項1に記載の発明は、少なくとも、基材と、前記基材の一方の面に、アンカー層と、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維層とをこの順に設けた積層体であって、前記アンカー層が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有する樹脂を少なくとも1種類以上含むことを特徴とする積層体である。
- [0010] また、請求項2に記載の発明は、前記微細セルロース繊維が、酸化反応によりカルボキシル基が導入された酸化セルロースであり、前記カルボキシル基の含有量が、 0.1 mmol/g 以上 5.5 mmol/g 以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層体である。
- [0011] また、請求項3に記載の発明は、前記微細セルロース繊維の数平均繊維径が、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の積層体である。
- [0012] また、請求項4に記載の発明は、前記微細セルロース繊維のカルボキシル基が、アンモニウム塩またはアミン塩を形成していることを特徴とする請求項3に記載の積層体である。
- [0013] また、請求項5に記載の発明は、前記アンカー層に含まれる樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂もしくはポリオレフィン樹脂またはこれらの共重合体であることを特徴とする請求項3に記載の積層体である。

- [0014] また、請求項 6 に記載の発明は、前記アンカー層が、カルボキシル基を有する樹脂を少なくとも含み、前記樹脂のカルボキシル基が、アンモニウム塩またはアミン塩を形成していることを特徴とする請求項 3 に記載の積層体である。
- [0015] また、請求項 7 に記載の発明は、前記アンカー層が、更に、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基またはエポキシ基を有する反応性化合物を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の積層体である。
- [0016] また、請求項 8 に記載の発明は、前記基材が、ポリエステル樹脂からなり、前記アンカー層が、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂と、カルボジイミド基またはオキサゾリン基を有する反応性化合物とを含むことを特徴とする請求項 7 に記載の積層体である。
- [0017] また、請求項 9 に記載の発明は、前記基材を構成するポリエステル樹脂が、ポリ乳酸であることを特徴とする請求項 8 に記載の積層体である。
- [0018] また、請求項 10 に記載の発明は、前記反応性化合物の分子量が、1000 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体である。
- [0019] また、請求項 11 に記載の発明は、前記アンカー層に含まれる樹脂の酸価が、12 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体である。
- [0020] また、請求項 12 に記載の発明は、前記アンカー層の厚みが、3 nm 以上 10 μ m 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の積層体である。
- [0021] また、請求項 13 に記載の発明は、少なくとも、基材と、前記基材の一方の面に、アンカー層と、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維層とをこの順に設けた積層体の製造方法であって、前記基材の一方の面に、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有する樹脂を少なくとも 1 種類以上と、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基またはエポキシ基を有する反応性化合物とを含む塗液を用いて塗膜を形成する工程と、前記塗膜を 80℃以下で乾燥させて前記アンカー層を形成する工程と、前記アンカー層の上に前記微細セルロース繊維層を形成する工程とを備えることを特徴とする積層体の製造方法である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、環境負荷が小さい天然資源であるセルロースを有効に利用し、ガスバリア層、水蒸気バリア層など各種機能性材料被膜を形成する際に、塗工性、密着性良く基材上に形成でき、該機能性材料被膜を備える積層材料を提供できる。

特に、フィルム基材、ポリ乳酸基材などを用いても、塗工性、密着性良く基材上に形成でき、かつ、基材と微細セルロース繊維層との密着の経時劣化を抑えた積層材料を提供できる。それにより、耐候、耐熱、耐水性も向上した積層体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の積層体の一実施形態を示す断面図である。

[図2]本発明の積層体の他の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明に係る実施形態について説明する。

図1のように、本発明の積層体(10)は、少なくとも、基材(1)と、基材(1)の一方の面に、アンカー層(2)と、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維層(3)とをこの順に積層して構成されている。アンカー層(2)および微細セルロース繊維層(3)は、基材(1)の両面にそれぞれ積層されていてもよい。

[0025] まず、微細セルロース繊維層(3)について説明する。微細セルロース繊維層は、少なくとも、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む。カルボキシル基を有する微細セルロース繊維は、例えば、下記の方法で製造することができる。

[0026] (原料)

原料としては、セルロース素材を用いる。セルロース素材は、粉碎、爆砕、膨潤、精製、漂白、溶解再生、アルカリ処理などの前処理を施していてもよい。特に、セルロース素材としては、ガスバリア性の高い塗膜や強度のある塗膜を得る場合は、セルロースⅠの結晶構造を有する天然由来のセルロー

スを用いることが好ましい。原料となる天然由来のセルロースとしては、木材パルプ、非木材パルプ、綿パルプ、バクテリアセルロース、ホヤセルロースなどがある。

[0027] (カルボキシシル基の導入方法)

セルロースへのカルボキシシル基の導入方法としては、一般的に知られる化学的な改質方法を用いることができる。カルボキシメチル化で知られるように、セルロースの水酸基をエステル化・エーテル化してカルボキシシル基を導入する手法、水酸基から酸化反応によりカルボキシシル基を導入する方法などを選択することができる。

特に、ガスバリア性の高い塗膜を得るためや、結晶構造を崩さずにカルボキシシル基を導入するためには、中でも、ニトロキシラジカル誘導体を触媒とし、次亜ハロゲン酸塩や亜ハロゲン酸塩などを共酸化剤として用いる手法が好ましい。特に、TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル) を触媒とし、アルカリ条件下、好ましくはpH 9以上pH 11以下の範囲で、次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムを含む水系媒体中で行われるTEMPO酸化法が、試薬の入手しやすさ、コスト、反応の安定性の点から好適である。上記のTEMPO酸化法においては、反応の進行に伴いアルカリが消費されるため、随時アルカリ水溶液を添加して、系内のpHを一定に保つとよい。

[0028] TEMPO酸化においては、セルロース分子のピラノース環（グルコース）の第6位水酸基が選択的に酸化され、アルデヒド基を経てカルボキシシル基を導入することができる。また、天然セルロースを用いたTEMPO酸化においては、セルロースの構成単位である結晶性のミクロフィブリル表面にのみ酸化が起こり、結晶内部には酸化が起こらない。このため、セルロースIの結晶構造を維持したまま、微細セルロース繊維を得ることができ、生成する微細セルロース繊維は、高耐熱性、低線膨張率、高弾性率、高強度などの特性を有する。

[0029] TEMPO酸化に用いる試薬類は、市販のものを容易に入手可能である。

反応温度は0℃以上60℃以下が好適であり、1時間以上12時間以下程度で微細繊維となり、分散性を示すのに十分な量のカルボキシル基を導入できる。

TEMPO類および臭化ナトリウムは、反応の際に触媒量だけ用いればよく、反応後に回収することも可能である。また、上記の反応系では理論上の副生成物は塩化ナトリウムのみであり、廃液の処理も容易で環境への負荷が小さい。

[0030] カルボキシル基の量は、TEMPO酸化条件を適宜設定することにより調整可能である。セルロース繊維は、後述する分散処理工程を経て、カルボキシル基の電氣的反発力により水系媒体中に分散することから、カルボキシル基の含有量が少なすぎると安定的に水系媒体中に分散させることができない。また、多すぎると水への親和性が増し耐水性が低下する。この観点から、カルボキシル基の含有量は、好ましくは0.1mmol/g以上5.5mmol/g以下、より好ましくは0.1mmol/g以上3.5mmol/g以下であり、さらに好ましくは0.6mmol/g以上2.5mmol/g以下である。カルボキシル基を導入する過程では、酸化反応の中間体であるアルデヒド基が生成し、最終生成物中にもアルデヒド基は残存する。アルデヒド基の含有量が多すぎると水系媒体中への分散性が低下したり、膜形成後に変色したりする原因となるため、アルデヒド基の含有量は、好ましくは0.3mmol/g以下である。

[0031] 酸化反応は、他のアルコールを過剰量添加し、系内の共酸化剤を完全に消費させることにより停止する。添加するアルコールとしては、反応をすばやく終了させるため、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低分子量アルコールを用いるのが望ましい。この中でも、安全性や酸化により生成する副生成物を考慮し、エタノールが好ましい。

[0032] (酸化セルロースの回収)

酸化反応停止後、生成した酸化セルロースは、ろ過により反応液中から回収することができる。反応停止後の酸化セルロースにおいて、カルボキシル

基は、共酸化剤やpH調整用の無機アルカリに由来する金属イオンを対イオンとした塩を形成している。回収の方法としては、カルボキシル基が塩を形成したまま濾別する方法、反応液に酸を添加しpH3以下に調整しカルボン酸としてから濾別する方法、有機溶剤を添加し凝集させた後に濾別する方法がある。その中でも、ハンドリング性や収率、廃液処理の点からカルボン酸に変換し回収する方法が好適である。また、後述する微細セルロース繊維組成物調製の際にも、対イオンとして金属イオンを含有しないほうが溶剤との混和性に優れるため、カルボン酸に変換し回収する方法が好適である。

[0033] なお、酸化セルロース中に含まれる金属イオン含有量は、様々な分析方法で調べることができるが、例えば、電子線マイクロアナライザーを用いたEPMA法、蛍光X線分析法の元素分析によって簡易的に調べることができる。塩を形成したまま濾別する方法により回収した場合、金属イオンの含有率は、5wt%以上であるのに対し、カルボン酸としてから濾別する方法により回収した場合、金属イオン含有量は、1wt%以下となる。特に、下記のような方法により酸化セルロースを洗浄した場合には、金属イオン含有量は、検出限界以下となる。

[0034] (洗浄)

回収した酸化セルロースは、洗浄を繰り返すことにより精製でき、触媒や副生成物である塩化ナトリウム、イオンなどの残渣を取り除くことができる。このとき、洗浄液としては水が好ましく、さらに塩酸などを用いpH3以下、より好ましくはpH1.8以下の酸性条件に調整し洗浄を行った後、水による洗浄を行うと、金属イオンを上記分析方法における検出限界量以下とすることができる。または、残存する金属イオン量をより低減させるため、酸性条件での洗浄を複数回行ってもよい。また、セルロース中に塩等が残留していると、後述の分散工程にて分散しにくくなるため、水洗浄は複数回洗浄を行うことが好ましい。

[0035] 次に、酸化セルロースを分散処理し、微細セルロース繊維分散液を調製する工程を説明する。

[0036] (分散工程)

洗浄した酸化セルロースを微細化する工程としては、まず、酸化セルロースを分散媒である水系媒体に浸漬する。この時、浸漬した液のpHは、例えば、4以下となる。酸化セルロースは水系媒体に不溶であり、浸漬した時点では不均一な懸濁液となっている。

[0037] 酸化セルロース懸濁液において、酸化セルロースの固形分濃度は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。固形分濃度が5質量%以下、特に、3質量%以下であると、分散性、透明性が良好である。固形分濃度が10質量%を超えると、分散液の粘度が著しく上昇し、分散処理が困難になる。固形分濃度の下限は、特に限定されず、0質量%超であればよい。

[0038] 次に、アルカリを用いて、酸化セルロース懸濁液のpHをpH4以上pH12以下の範囲に調整する。特に、pHをpH7以上pH12以下のアルカリ性とし、カルボン酸塩を形成する。これにより、カルボキシル基同士の電氣的反発が起こりやすくなるため、分散性が向上し、微細セルロース繊維を得やすくなる。ここで、pH4未満でも機械的分散処理により酸化セルロースを微細繊維化することは可能であるが、分散処理により長時間・高エネルギーを要し、得られる繊維の繊維径も本発明のものより大きくなり、分散液の透明性が劣る。一方、pH12を超えると分散処理中に酸化セルロースの β 脱離反応による低分子量化や分散液の黄変が促進されるため、製膜後の膜強度や透明性が劣る。

[0039] アルカリとしては、種類に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリを用いることができる。または、アンモニア水または有機アルカリを用いてpHを調整することも可能である。有機アルカリとしては、各種脂肪族アミン、芳香族アミン、ジアミンなどのアミン類や水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-ブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、などN

R_4OH （ R はアルキル基、ベンジル基、フェニル基またはヒドロキシアルキル基で、4つの R が同一でも異なってもよい。）で表される水酸化物イオンを対イオンとする第4級アンモニウム化合物、水酸化テトラエチルホスホニウムなどの水酸化ホスホニウム化合物、水酸化オキソニウム化合物、水酸化スルホニウム化合物、などの水酸化物イオンを対イオンとする有機オニウム化合物が挙げられる。有機アルカリを用いた場合も、アルカリの種類によらず、無機アルカリを用いた場合と同様の分散処理により繊維を微細化することが可能である。

[0040] 特に、アルカリとして有機アルカリを用いると、金属イオンを対イオンとする無機アルカリを用いた場合よりも、低エネルギー、短時間で分散処理を行うことができ、かつ最終的到達する分散液の透明性も高い。これは、有機アルカリを用いた方が対イオンのイオン径が大きいため、分散媒中で微細セルロース繊維同士をより引き離す効果が大きいためと考えられる。

[0041] さらに、有機アルカリを用いると、有機溶剤に対する親和性が高いため、分散媒としてアルコールなどの有機溶剤を用いた際にも、微細セルロース繊維分散液を調製することができる。さらに、水系媒体中で分散処理した微細セルロース繊維分散液に、分散処理後に有機溶剤を添加することも可能である。水系媒体としては、水、または水と有機溶剤との混合溶剤が挙げられる。有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール（IPA）などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）などのケトン類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル類、 N,N -ジメチルホルムアミド（DMF）、 N,N -ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトニトリル、酢酸エチル、グリセリンなどが挙げられる。これらのいずれか1種単独でも、2種以上の混合溶媒でもよい。

[0042] さらに、有機アルカリを用いると、無機アルカリに比べ、微細セルロース繊維分散液の粘度とチキソ性を低下させることができ、分散処理のし易さと、後述する塗工工程での塗り易さの点で有利である。通常、微細セルロース

繊維分散液はゲル状となり、高濃度化するに従い粘度が上昇するため、分散処理において大きなエネルギーが必要となり、分散処理が困難になってくるが、有機アルカリを用いると、微細セルロース繊維分散液の粘度が低下するため分散処理が容易になる。有機アルカリと溶剤の組み合わせにより、分散液の粘度特性を調整することが可能であり、塗工性も高めることができる。

[0043] また、後述のように、アンカー層（２）の中に、カルボジイミド基、オキサゾリン基、エポキシ基、アミノ基などのカルボキシル基などと反応しうる化合物が含まれている場合、特に、沸点の低いアンモニア、トリエチルアミンなどの有機アルカリを微細セルロース繊維分散液のアルカリとして用いると、コーティング後の乾燥、またはその後のエージング・キュアリング処理中にアルカリが揮発し、カルボキシル基が反応性を増し、アンカー層（２）に含まれる反応性化合物との反応が進行することで、更に密着性の向上や経時劣化の防止の効果が高い。上記の理由からも、微細セルロース繊維層に含まれる微細セルロース繊維のカルボキシル基は、無機アルカリにより形成された無機塩を形成しているより、反応が進行しやすいアンモニウム塩またはアミン塩を形成していることが好ましい。ここで、アミン塩としては、トリエチルアミン塩、テトラメチルアミン塩などが挙げられる。

また、微細セルロース繊維のカルボキシル基は、塩を形成せず、カルボキシル基の状態、すなわち、「 -COOH 」の状態で存在していても、反応が進行しやすいため好ましい。

[0044] 酸化セルロース懸濁液の分散処理の方法としては、既に知られている各種分散処理が可能である。例えば、ホモキサー処理、回転刃つきミキサー処理、高圧ホモジナイザー処理、超高压ホモジナイザー処理、超音波ホモジナイザー処理、ナノジナイザー処理、ディスク型レファイナー処理、コニカル型レファイナー処理、ダブルディスク型レファイナー処理、グラインダー処理、ボールミル処理、二軸混練機による混練処理、水中対向処理などがある。この中でも、微細化効率の面から回転刃つきミキサー処理、高圧ホモジナイザー処理、超高压ホモジナイザー処理、超音波ホモジナイザー処理が好適

である。なお、これらの処理のうち二つ以上の処理方法を組み合わせて分散を行うことも可能である。

[0045] 分散処理を行うと、酸化セルロース懸濁液は目視上均一な透明分散液となる。分散処理により酸化セルロースは微細化し、微細セルロース繊維となる。

分散処理後の微細セルロース繊維は、数平均繊維径（繊維の短軸方向の幅）が、好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.200\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.050\mu\text{m}$ 以下である。微細セルロース繊維の数平均繊維径は、走査型電子顕微鏡（SEM）や原子間力顕微鏡（AFM）により確認できる。分散が不十分・不均一で、一部に繊維径の大きいものが含まれていると、微細セルロース繊維を含む塗液を製膜した際、膜の透明性や平滑性が著しく低下してしまう問題がある。

[0046] 上記の方法などで製造したカルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む塗液としては、上記微細セルロース繊維分散液をそのまま塗液として用いることもでき、また、公知の樹脂や溶剤を添加してもよい。また、上記の方法などで製造したカルボキシル基を有する微細セルロース繊維を単離し、公知の樹脂や溶剤を混合して、別途塗液を調製してもよい。

[0047] 微細セルロース繊維層は、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む塗液を塗布することにより形成される。微細セルロース繊維を含む塗液を塗布する方法としては、特に限定されず、コーティング法、キャスト法等の公知の方法が利用できる。コーティング法としては、グラビアコート法、グラビアリバースコート法、ロールコート法、リバースロールコート法、マイクログラビアコート法、コンマコート法、エアナイフコート法、バーコート法、メイヤーバーコート法、ディップコート法、ダイコート法、スプレーコート法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。

[0048] 微細セルロース繊維層の厚みは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。微細セルロース繊維層の厚みが $20\mu\text{m}$ より大きいと、加工性に劣る場合があり、微細セルロース繊維

層の厚みが0.05 μm より小さいと、ガスバリア性が低下するおそれがある。

[0049] 微細セルロース繊維層は、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維のほか、無機層状化合物や有機金属化合物などの各種添加剤を含んでいてもよい。

[0050] 無機層状化合物としては、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、スチーブンサイト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などを用いることができる。これらの無機層状鉱物は天然のものでも、合成のものでも構わない。特に、無機層状化合物としては、ガスバリア性、分散性、微細セルロース繊維との混ざりやすさ、膜の凝集力の点で、モンモリロナイトであることが好ましい。これらの無機層状鉱物の配合量としては、特に限定されるものではなく、0.01%以上99%以下の範囲のうち、要求される仕様を満たす範囲内で添加することができる。特に、積層体の密着の面からは、0.01%以上67%以下の範囲であるとより好ましい。

[0051] また、有機金属化合物としては、下記一般式、



(式中、Aは炭素数1個以上10個以下の炭素主鎖1種類以上で構成され、Mは金属元素、Rはアルキル基であり、nは金属元素の酸化数、mは置換数($0 \leq m < n$)を表す)で示される有機金属化合物または該有機金属化合物の加水分解物あるいは重合体である。具体的には、TiやZr、Siの金属アルコキシドが挙げられ、特に珪素アルコキシドが良好な性能を示す。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシ体又はその重合物、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン等のトリアルコキシ体又はその重合物、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン等のジアルコキシ体又はその重合物、その他、

C—Si結合をもつメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン等、又は、官能基を有するものとして、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β （3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0052] 次に、基材（1）について説明する。基材としては、特に限定されず、一般的に使用されている種々のシート状の基材（フィルム状のものを含む）のなかから、用途に応じて適宜選択して使用することができる。このような基材の材料として、たとえば、紙、板紙、ポリ乳酸、ポリブチルサクシネート等の生分解性プラスチック、ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸等）、ポリアミド樹脂（ナイロン-6、ナイロン-66等）、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、これらの高分子を構成するモノマーのいずれか2種以上の共重合体等が挙げられる。基材は、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤等の公知の添加剤を含有してもよい。

[0053] 特に、紙やポリ乳酸、ポリブチルサクシネートなどの生分解性プラスチック、バイオポリエチレンなど、バイオマス由来材料からできた基材を用いると、環境負荷の少ない天然物由来材料である微細セルロース繊維の利点を最大限に生かすことができるため、好ましい。

[0054] 基材は、表面にコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレイム処理等の表面処理が施されていてもよい。表面処理を施すことで、表面に積層される層（例えば、微細セルロース繊維層）との濡れ性や密着性がさらに向上する。これらの表面処理は公知の方法により実施できる。

[0055] 基材の厚みは、当該積層材料の用途に応じて適宜設定できる。例えば、包

装材料として用いられる場合、通常、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。コストや省資源の観点からは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0056] 特に、本発明の積層体は、基材、アンカー層、微細セルロース繊維層に、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有しており、それらの極性同士が引き合うこと、または、アンカー層に含まれる後述の反応性化合物との反応により、密着、塗れ性、経時安定性が向上するため、基材の材料もカルボキシル基またはスルホン酸基、アミノ基または水酸基を有するものが好ましい。特に、ポリエステル樹脂が好ましい。

[0057] また、通常のポリエステル樹脂は、末端のカルボキシル基が若干残っているのみに過ぎないが、これらのポリエステル樹脂を変性、改質し、より多くのカルボキシル基やスルホン酸基などを表面あるいは内部まで導入したポリエステル樹脂は、密着、塗れ性、経時安定性向上の効果が高く、より好ましい。また、ポリエステル樹脂の中でも、前述の環境負荷の少ない天然物由来材料である微細セルロース繊維の利点を最大限に生かすというメリットから、ポリ乳酸からなる基材を用いると、より好ましい。

[0058] 次に、アンカー層（２）について説明する。本発明の積層体は、アンカー層を備えていることを特徴としている。これにより、微細セルロース繊維層に含まれる微細セルロース繊維が、剛直な性質であり高い弾性率を有すること、繊維形状であるため基材への接点の面積が小さいこと、および反応性が低いことにより、基材への密着性が低いという課題、また、微細セルロース繊維に用いられる分散媒が水系であることによる基材に対するはじきや塗れ性、塗工性に関する課題、さらに、基材の化学的不安定性や低分子量分子のブリード、結晶化、表面劣化のために、成膜後に経時で基材及び被膜が劣化し、密着性の低下が見られるといった課題を解決し、微細セルロース繊維の水系分散液からなる塗液を均一に塗工し、かつ基材との密着性を確保し、さらに、経時での密着性、基材及び微細セルロース繊維の劣化を抑えることが可能になる。

[0059] また、アンカー層には、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有する樹脂を少なくとも1種類以上含むことが好ましい。当該樹脂を含む場合、基材または微細セルロース繊維に存在するカルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基の極性同士が引き合うこと、また、アンカー層に含まれる反応性化合物と反応することにより、密着、塗れ性、経時安定性が向上する。特に、カルボキシル基を有する樹脂を含むことにより、極性同士の相互作用と、アンカー層に含まれる反応性化合物との反応による共有結合、また、それらの相乗効果により、これらの性能の向上効果が著しい。アンカー層に含まれる樹脂は、上記官能基を1種類だけ有しても、複数有してもよい。また、前述の効果を阻害しなければ、上記官能基以外の官能基を有していてもよい。

[0060] これらの官能基を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂もしくはポリオレフィン樹脂またはこれらの共重合体などを用いることができる。これらの樹脂は、酸変性した樹脂、酸化処理により変性した樹脂、あるいは化学改質により、上記官能基または他の官能基を導入した樹脂でもよい。これらの樹脂の中でも、特に、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリエステル樹脂が、微細セルロース繊維との密着、塗れ性の向上に効果が高い。また、基材がポリエステル樹脂のとき、アンカー層にもポリエステル樹脂を用いると、極性同士の相互作用と、分子間力、アンカー層に含まれる反応性化合物との反応による共有結合、また、それらの相乗効果により、特に、各層間での密着の向上効果、経時安定性の効果が著しい。例えば、ポリ乳酸の基材を用いて、ポリ乳酸系の樹脂をアンカー層として用いる場合、特に、大抵の被膜とも密着が悪いポリ乳酸の基材にも、微細セルロース繊維層との密着を向上させることができる。上記樹脂は、アンカー層に少なくとも1種類含まれていればよく、上記樹脂を複数組み合わせられていてもよい。また、前述の効果を阻害しなければ、上記樹脂以外の樹脂と組み合わせられていてもよい。

[0061] また、アンカー層に含まれる樹脂の酸価は、12以上が好ましく、20以上がより好ましい。酸価は、上記官能基の量や前述の効果に影響し、12より小さいと、密着性と塗れ性および経時安定性向上の効果が少ない。20以上であると、これらの効果が高い上、アンカー層に含まれる化合物との反応性も良好になり、50以上であると、反応性化合物がないあるいは少なくとも極性同士の相互作用が大きく表れる。しかし、200より大きいと、耐水性およびブロッキング性にも影響を及ぼすことがあるため、12以上200以下がより好ましい。

[0062] また、アンカー層に含まれる樹脂がカルボキシル基を持つ場合、そのカルボキシル基は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの金属水酸化物、アンモニウム、ジエチルアンモニウムなどの有機アンモニウムなどを用いて各種塩を形成することができる。これらのカルボキシル基の状態は、樹脂の溶解性、溶媒の種類に大きく影響する。特に、後述の反応性化合物を含む場合、アンカー層に含まれる樹脂のカルボキシル基が、アンモニウム塩またはアミン塩を形成していると、低温で反応が進行するため好ましい。ここで、アミン塩としては、トリエチルアミン塩、テトラメチルアミン塩などが挙げられる。

また、アンカー層に含まれる樹脂のカルボキシル基は、塩を形成せず、カルボキシル基の状態、すなわち、「 -COOH 」の状態で存在していても、低温で反応が進行するため好ましい。

[0063] また、アンカー層の厚みは、3 nm以上10 μm 以下が好ましい。3 nm未満であると、微細セルロース繊維の繊維幅よりも小さくなり、接点が少なくなることからも塗工性、経時安定性、特に密着向上の効果が殆ど現れない。一方、10 μm を越えると、厚すぎて効率が悪い上、アンカー層と微細セルロース繊維層の歪みによる反りやカールが生じる。反りやカールの面からは、3 nm以上5 μm 以下が好ましい。特に、コスト面や乾燥効率などの面から、3 nm以上2 μm 以下がより好ましい。

[0064] 更に、アンカー層は、反応性化合物を含むことが好ましい。これらの反応

性化合物は、アンカー層に含まれる樹脂との反応を促進し、また、微細セルロース繊維のカルボキシル基や水酸基などの官能基、更には、基材に含まれる官能基と反応することが好ましい。これらの相乗効果により、各層間での密着、塗工性、経時安定性を発揮することができる。反応性化合物としては、特に限定されないが、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基などを有する化合物が好ましく用いられる。中でも、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基を含む化合物は、基材、アンカー層、微細セルロース繊維層に含まれる水酸基やカルボキシル基などとの反応を効率よく、しかも、低温度で反応することが可能なため、ポリエステルや、ポリオレフィン、特に、ポリ乳酸など熱による伸縮が大きい基材を用いる際に高い反応性を発揮する。

また、カルボジイミド基、オキサゾリン基は、室温など低温で緩やかに反応するため、ポリ乳酸などの基材とアンカー層、微細セルロース繊維との密着を経時で安定させることができる。特に、アンカー層を形成するときの乾燥温度を80℃以下の低温でとどめ、その上に微細セルロース繊維層を設けることで、アンカー層中の未反応のカルボジイミド基、オキサゾリン基が、基材や微細セルロース繊維層の劣化や密着性の低下を防ぐことができる。アンカー層を形成するときの乾燥温度は、劣化や密着性の低下を防ぐ効果が大きいことと、特に、基材として耐熱性が低いポリ乳酸などを用いる場合は、基材の変形を最小限に抑えるという面でも、60℃以下にすることがより好ましい。

[0065] また、これらの反応性化合物の分子量は、1000以上であることが好ましい。反応性化合物の分子量が1000より小さい場合、アンカー層が脆くなり、剛直な微細セルロース繊維からなる層や硬い基材との密着が安定せず、弱くなり易い。例えば、1000より大きい分子量の反応性化合物を用いた場合、積層体の厚み方向で見たときの最も弱い層の強度をラミネート強度として測定した時に、1.5N以上に保つことができる。

また、反応性化合物の分子量の上限は特に特定されないが、アンカー層の

塗液粘度や膜強度、熱特性を考慮し、適宜調整される。

[0066] 本発明の積層体（１０）は、アンカー層（２）、微細セルロース繊維層（３）のほかに、必要に応じて、無機蒸着層や熱溶着可能な熱可塑性樹脂層など各種機能層を有してもよい。

[0067] 無機蒸着層は、積層体のガスバリア性、水蒸気バリア性をさらに向上させるために設ける層であり、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素などからなる。無機蒸着層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ気相成長法などが挙げられる。無機蒸着層は、微細セルロース繊維層の表面に設けることが好ましい。

[0068] また、熱溶着可能な熱可塑性樹脂層は、本発明の積層体を用いて袋状包装体などを形成する際に、密封層として設けられるものである。図２に、本発明の熱可塑性樹脂層を設けた積層体（２０）を示す。熱可塑性樹脂層（５）は、基材（１）の一方の面にアンカー層（２）を介して積層された微細セルロース繊維層（３）上に、接着層（４）を介して積層される。

[0069] 熱可塑性樹脂層（５）としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体またはそれらの金属架橋物等の樹脂からなる熱溶着可能なフィルムが用いられる。

微細セルロース繊維層上への熱可塑性樹脂層の形成方法としては、熱可塑性樹脂層であるフィルムを、２液硬化型ウレタン樹脂などの接着剤を用いて、微細セルロース繊維層の表面に貼り合わせるドライラミネート法等を用いることが一般的であるが、コーティング、ノンソルベントラミネート、ウェットラミネート、押し出しラミネートなどいずれも公知の方法により積層することもできる。

このように、熱可塑性樹脂層は、微細セルロース繊維層の表面に、接着層を介して設けることが好ましい。また、微細セルロース繊維層と熱可塑性樹脂層との間には、接着層のほかに、印刷層など他の層を設けてもよい。

実施例

[0070] 以下実施例、比較例について説明する。なお、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

[0071] (酸化セルロースの調製方法1)

セルロースとして汎用的に入手可能な針葉樹漂白パルプを用いた。

セルロース60g(絶乾質量換算)を蒸留水1000gに加え攪拌し、膨潤させた後ミキサーにより解繊した。ここに、蒸留水2200gと、予め蒸留水400gに溶解させたTEMPOを0.6g、臭化ナトリウム6gの溶液を加え、2mmol/L濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液172gを滴下により添加し、酸化反応を開始した。反応温度は常に20℃以下に維持した。反応中は系内のpHが低下するが、0.5NのNaOH水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。そして、4時間反応させた時点で、エタノール60gを添加し、反応を停止した。続いて、反応液に0.5NのHClを滴下しpHを2まで低下させた。ナイロンメッシュを用いてこの反応液をろ過し、固形分をさらに水で数回洗浄し、反応試薬や副生成物を除去し、固形分濃度7%の水を含有した酸化セルロース1を得た。

[0072] (酸化セルロースの調製方法2)

反応温度を30℃とする以外は、調製方法1と同様の調製方法により、酸化セルロース2を得た。

[0073] (官能基の導入量の測定)

絶乾質量換算で0.2gの凍結乾燥した酸化セルロースをビーカーに量りとり蒸留水を加えて60gとした。0.1MのNaCl水溶液を0.5mL加え、0.5Mの塩酸でpHを2とした後0.5MのNaOH水溶液を滴下して伝導度測定を行った。測定はpHが11程度になるまで続けた。弱酸の中和段階に相当する部分がカルボキシル基量となるので、得られた伝導度曲線からNaOHの添加量を読み取ると、酸化セルロース1および2のカルボキシル基の含有量は、それぞれ1.6mmol/g、2.5mmol/gであった。

[0074] 次に、絶乾質量換算で2 g 湿潤酸化セルローズに0.5 Mの酢酸20 mLと蒸留水60 mLと亜塩素酸ナトリウム1.8 gを加えpH4に調整し48時間反応させた。この後、上記と同様の手法でカルボキシル基の含有量を測定したところ、それぞれ1.8 mmol/g、2.6 mmol/gであった。これより、アルデヒド基の含有量は、それぞれ0.2 mmol/g、0.1 mmol/gと算出できた。酸化セルローズ1および2のカルボキシル基の含有量およびアルデヒド基の含有量を表1に示す。

[0075] [表1]

酸化セルローズ No.	カルボキシル基 の含有量 [mmol/g]	アルデヒド基 の含有量 [mmol/g]
1	1.6	0.2
2	2.5	0.1

[0076] (微細セルローズ繊維分散液1の調製)

上記により調製した固形分濃度7%の酸化セルローズ1を57.14 g (固形分4 g)に蒸留水と、0.1 Nのアンモニア水溶液を加え、pH10の酸化セルローズ懸濁液400 gとした。調製した懸濁液を回転刃つきミキサーにて60分間処理し、微細セルローズ繊維分散液1を得た。

[0077] (微細セルローズ繊維分散液2の調製)

上記により調製した固形分濃度7%の酸化セルローズ1を57.14 g (固形分4 g)に蒸留水と0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH6.8の酸化セルローズ懸濁液400 gとした。調製した懸濁液を高圧ホモジナイザーにて処理し、微細セルローズ分散液2を得た。

[0078] (微細セルローズ分散液3の調製)

上記により調製した固形分濃度7%の酸化セルローズ2を57.14 g (固形分4 g)に蒸留水と無機層状鉱物(モンモリロナイト)を固形分で2 g、0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH8の酸化セルローズ懸濁液400 gとした。調製した懸濁液を回転刃つきミキサーにて20分間処理し

、微細セルロース繊維分散液 3 を得た。

[0079] 微細セルロース分散液 1 から 3 の調製で用いた酸化セルロース、アルカリ、添加剤を表 2 に示す。また、微細セルロース分散液 1 から 3 に含まれる微細セルロース繊維の数平均繊維径を原子間力顕微鏡（A F M）で観測した高さの 20 点の平均から求めた。その結果も併せて表 2 に示す。

[0080] [表2]

微細セルロース 繊維分散液 No.	酸化 セルロース No.	アルカリ	添加剤	微細セルロース 繊維数平均繊維径 [μ m]
1	1	アンモニア	-	0.0026
2	1	水酸化 ナトリウム	-	0.0013
3	2	水酸化 ナトリウム	モンモリロ ナイト	0.0019

[0081] （アンカー層形成用塗液）

下記樹脂 1 ～ 7 と下記添加剤 1 ～ 3 の組み合わせにより、樹脂 100 重量部に対し添加剤 10 重量部を混合し、アンカー層を形成するための塗液（アンカー層形成用塗液）1 ～ 10 を調製した。アンカー層形成用塗液における樹脂 1 ～ 7 と添加剤 1 ～ 3 の組み合わせ、用いた溶媒および固形分濃度を表 3 に示す。

[0082] [樹脂 1 ～ 7]

樹脂 1・・・ポリエスター WR-961

（カルボキシル基含有ポリエステル、アンモニウム塩型、酸価 60-70）

日本合成化学製

樹脂 2・・・ポリエスター WR-901

（硫酸ナトリウム基含有ポリエステル、酸価 5 以下）

日本合成化学製

樹脂 3・・・アローベース SB-1010

(カルボキシル基含有酸変性ポリオレフィン、アンモニウム
塩型、

酸価 12 以上)

ユニチカ製

樹脂 4 . . . N T - ハイラミック

(ポリウレタン)

大日精化製

樹脂 5 . . . バイロエコール B E - 6 0 0

(ポリ乳酸)

東洋紡績製

樹脂 6 . . . キトサン

大日精化製

樹脂 7 . . . ダイナール B R - 1 0 7

(アクリル)

三菱レイヨン製

[0083] [添加剤 1 ~ 3]

添加剤 1 . . . S V - 0 2

(水溶性ポリカルボジイミド 分子量 1000 以上)

日清紡製

添加剤 2 . . . エポクロス W S - 5 0 0

(オキサゾリン 分子量 70000)

日本触媒製

添加剤 3 . . . タケネート A 6 5

(イソシアネート)

三井化学製

添加剤 4 . . . E X 6 1 4

(エポキシ)

ナガセケムテックス製

[0084] [表3]

アンカー層 形成用塗液 No.	樹脂			添加剤		溶媒	固形分濃度 [%]
	No.	官能基	種類	No.	官能基		
1	1	カルボキシル基	ポリエステル樹脂	-	-	水	30
2	1	カルボキシル基	ポリエステル樹脂	1	カルボジイミド基	水	30
3	1	カルボキシル基	ポリエステル樹脂	2	オキサゾリン基	水	30
4	1	カルボキシル基	ポリエステル樹脂	3	イソシアネート基	水	30
5	2	スルホン酸基	ポリエステル樹脂	1	カルボジイミド基	水	30
6	3	カルボキシル基	ポリオレフィン樹脂	2	オキサゾリン基	水	30
7	4	水酸基	ポリウレタン樹脂	3	イソシアネート基	酢酸エチル	30
8	5	水酸基	ポリエステル樹脂	2	オキサゾリン基	酢酸エチル	30
9	6	アミノ基	キトサン	4	エポキシ基	水	2
10	7	-	アクリル樹脂	-	-	酢酸エチル	30

[0085] <実施例 1 ～ 9>

基材として、表面をコロナ処理した厚み 25 μm のポリ乳酸フィルムを用意した。基材のコロナ処理面上に、アンカー層形成用塗液 1 ～ 9 をバーコーターを用いて塗布した後、60℃で20分間乾燥処理することにより、厚み約0.2 μm のアンカー層を形成した。

アンカー層上に、微細セルロース繊維分散液 1 をバーコーターを用いて塗布した後、60℃で20分間乾燥処理することにより、厚み約0.2 μm の微細セルロース繊維層を形成した。

さらに、微細セルロース繊維層上に、ウレタンポリオール系接着剤を用いて、ドライラミネートにより、熱溶着可能な熱可塑性樹脂層である厚み 70 μm のポリプロピレンフィルムを貼り合わせて、基材／アンカー層／微細セルロース繊維層／接着層／熱可塑性樹脂層の積層体を得た。

[0086] <実施例 10 ～ 12>

基材として、表面をコロナ処理した厚み 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを用意した。基材のコロナ処理面上に、アンカー層形成用塗液 2、3、4 をバーコーターを用いて塗布した後、80℃で20分間乾燥処理することにより、厚み約0.2 μm のアンカー層を形成した。

アンカー層上に、微細セルロース繊維分散液 2 をバーコーターを用いて塗

布した後、100℃で20分間乾燥処理することにより、厚み約0.2 μmの微細セルロース繊維層を形成した。

さらに、微細セルロース繊維層上に、ウレタンポリオール系接着剤を用いて、ドライラミネートにより、熱可塑性樹脂層である厚み70 μmのポリプロピレンフィルムを貼り合わせて、基材／アンカー層／微細セルロース繊維層／接着層／熱可塑性樹脂層の積層体を得た。

[0087] <実施例13>

基材として、表面をコロナ処理した厚み20 μmの延伸ポリプロピレンフィルムを用意した。基材のコロナ処理面上に、アンカー層形成用塗液4をバーコーターを用いて塗布した後、80℃で20分間乾燥処理することにより、厚み約1 μmのアンカー層を形成した。

アンカー層上に、微細セルロース繊維分散液3をバーコーターを用いて塗布した後、80℃で20分間乾燥処理することにより、厚み約0.5 μmの微細セルロース繊維層を形成した。

さらに、微細セルロース繊維層上に、ウレタンポリオール系接着剤を用いて、ドライラミネートにより、熱可塑性樹脂層である厚み70 μmのポリプロピレンフィルムを貼り合わせて、基材／アンカー層／微細セルロース繊維層／接着層／熱可塑性樹脂層の積層体を得た。

[0088] <比較例1>

基材のコロナ処理面上にアンカー層を形成せず、直接微細セルロース繊維分散液1をバーコーターを用いて塗布した以外は、実施例1～9と同様にして積層体を得た。

[0089] <比較例2>

アンカー層形成用塗液として、アンカー層形成用塗液9を用いた以外は、実施例10～12と同様にして積層体を得た。なお、アンカー層形成用塗液10は塗工性が悪く、形成したアンカー層に直接微細セルロース繊維分散液を塗布することが困難であったため、アンカー層表面にコロナ処理を過剰に加え、その後微細セルロース繊維層を設けた。

[0090] [塗工性評価]

実施例 1 ～ 13 および比較例 1、2 の積層体を作製する際の、微細セルローズ繊維分散液を塗布する工程において、実施例 1 ～ 13 では、微細セルローズ繊維分散液の塗れ性が良好で、特にはじきやムラ等が観察されることはなかった。また、比較例 2 では、アンカー層表面にコロナ処理を過剰に加えたため、微細セルローズ繊維分散液の塗れ性はある程度良好であった。

一方、比較例 1 では、塗れ性が悪く、微細セルローズ繊維分散液のはじきやムラが目視で観察できた。

[0091] [通常条件での酸素透過度測定]

積層体の酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$) を、 25°C 、 40% RH 雰囲気下で、酸素透過度測定装置 MOCON OX-TRAN 2/21 (モダンコントロール社製) を用いて測定することで、通常条件下での酸素バリア性を評価した。

[0092] [高湿度条件での水蒸気透過率測定]

積層体の水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$) を、 40°C 、 90% RH 雰囲気下で、JIS Z0208 に準拠し、カップ法により測定することで、高湿度条件での水蒸気バリア性を評価した。

[0093] [密着性試験]

積層体を幅 15mm 長さ 100mm の短冊状に切りとり、剥離速度 $300\text{mm}/\text{min}$ における T 型剥離強度を測定した。

[0094] [経時安定性試験]

積層体を 40°C 90% の環境下で 1 週間保管し、前述の密着性試験の方法と同様に密着性を評価した。

[0095] 以上の評価結果を表 4 に示す。

[0096]

[表4]

実施例・比較例	アンカー層 形成用塗液 No.	微細セルロース 繊維分散液 No.	酸素透過度 (通常条件) [cm ³ /m ² /day/atm]	水蒸気透過度 (高湿度条件) [g/m ² /day]	密着性 試験 [N]	経時安定性 試験 [N]
実施例1	1	1	6.5	3	1.2	1.1
実施例2	2	1	5.8	2.5	2.4	3.2
実施例3	3	1	3.9	1.2	5.2	4.7
実施例4	4	1	5.5	3.9	4.3	3.5
実施例5	5	1	6.3	3.2	0.8	0.5
実施例6	6	1	5	2.2	3.2	2.7
実施例7	7	1	4.8	3.4	2.4	1.5
実施例8	8	1	6.2	4	1.5	0.8
実施例9	9	1	5.1	4.5	0.9	0.7
実施例10	2	2	1.5	2.4	1.1	0.6
実施例11	3	2	0.8	2.1	1.3	1
実施例12	4	2	2.3	2.3	1.4	0.9
実施例13	4	3	<0.1	1.1	0.8	0.5
比較例1	-	1	15.1	7.6	0.1	0
比較例2	9	2	8.6	5.5	0.1	0

[0097] 以上の結果から、本発明の積層体は、塗れ性や塗工性が良好で、微細セルロース繊維層がムラになることなく、均一な膜を形成することができるため、外観も良好で、酸素透過率および水蒸気透過率が小さく、良好なバリア性を示したといえる。

また、密着性に関しても、実施例のものは良好な結果を示しており、経時安定性に関しても良好な結果を示した。また、これらの効果は、アンカー層に反応性化合物が含まれるもの、アンカー層形成用塗液の塗布後の乾燥温度を60℃以下で加工したものほど大きい結果となった。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の積層体は、食品や医薬品をはじめとする包装材料分野において、内容物を保護するために、包装材料を透過する酸素や水蒸気などの気体を遮断するフィルムやシート、または、ボトルなどの成形物等に用いることができる。

符号の説明

- [0099] 1 . . . 基材
2 . . . アンカー層
3 . . . 微細セルロース繊維層
4 . . . 接着層
5 . . . 熱可塑性樹脂層
10、20 . . . 積層体

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、基材と、前記基材の一方の面に、アンカー層と、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維層とをこの順に設けた積層体であって、
- 前記アンカー層が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有する樹脂を少なくとも1種類以上含むことを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記微細セルロース繊維が、酸化反応によりカルボキシル基が導入された酸化セルロースであり、前記カルボキシル基の含有量が、 0.1 mmol/g 以上 5.5 mmol/g 以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記微細セルロース繊維の数平均繊維径が、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記微細セルロース繊維のカルボキシル基が、アンモニウム塩またはアミン塩を形成していることを特徴とする請求項3に記載の積層体。
- [請求項5] 前記アンカー層に含まれる樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂もしくはポリオレフィン樹脂またはこれらの共重合体であることを特徴とする請求項3に記載の積層体。
- [請求項6] 前記アンカー層が、カルボキシル基を有する樹脂を少なくとも含み、前記樹脂のカルボキシル基が、アンモニウム塩またはアミン塩を形成していることを特徴とする請求項3に記載の積層体。
- [請求項7] 前記アンカー層が、更に、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基またはエポキシ基を有する反応性化合物を含むことを特徴とする請求項5に記載の積層体。
- [請求項8] 前記基材が、ポリエステル樹脂からなり、前記アンカー層が、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂と、カルボジイミド基またはオ

キサゾリン基を有する反応性化合物とを含むことを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。

[請求項9] 前記基材を構成するポリエステル樹脂が、ポリ乳酸であることを特徴とする請求項 8 に記載の積層体。

[請求項10] 前記反応性化合物の分子量が、1000以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。

[請求項11] 前記アンカー層に含まれる樹脂の酸価が、12以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。

[請求項12] 前記アンカー層の厚みが、3 nm以上10 μ m以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の積層体。

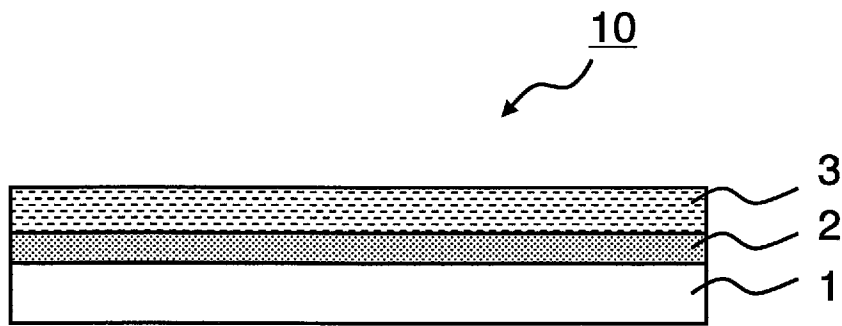
[請求項13] 少なくとも、基材と、前記基材の一方の面に、アンカー層と、カルボキシル基を有する微細セルロース繊維を含む微細セルロース繊維層とをこの順に設けた積層体の製造方法であって、

前記基材の一方の面に、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基または水酸基を有する樹脂を少なくとも1種類以上と、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基またはエポキシ基を有する反応性化合物とを含む塗液を用いて塗膜を形成する工程と、

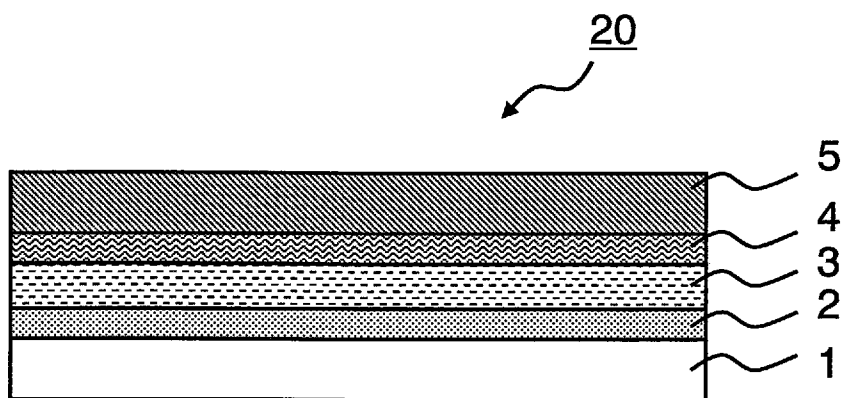
前記塗膜を80℃以下で乾燥させて前記アンカー層を形成する工程と、

前記アンカー層の上に前記微細セルロース繊維層を形成する工程とを備えることを特徴とする積層体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/24(2006.01) i, B32B27/36(2006.01) i, C09D101/02(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, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-184999 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims 1 to 11; paragraphs [0083] to [0085]; examples (Family: none)	1-13
P, X	JP 2011-207042 A (Kao Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0013], [0061]; examples (Family: none)	1-5, 13

☒ 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
08 February, 2012 (08.02.12)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-057552 A (Kao Corp.), 19 March 2009 (19.03.2009), claims 1 to 7; paragraph [0001]; examples & EP 2184299 A1 claims 1 to 7; paragraph [0001]; examples	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B5/24(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C09D101/02(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, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

WPI

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
A	JP 2010-184999 A (凸版印刷株式会社) 2010.08.26, 【請求項1】 - 【請求項11】 , 【0083】 - 【0085】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1 - 13
P, X	JP 2011-207042 A (花王株式会社) 2011.10.20, 【請求項1】 - 【請求項3】 , 【0001】 , 【0013】 , 【0061】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1 - 5, 13

☒ 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

0 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

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)

長谷川 大輔

4 S

4 7 7 3

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	JP 2009-057552 A (花王株式会社) 2009.03.19, 【請求項1】－【請求項7】、【0001】、【実施例】 & EP 2184299 A1, Claims 1-7, [0001], Examples	1－13