

(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
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/011899 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/02 (2006.01) *B32B 21/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/003777
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 16 日(16.07.2014)
- (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 2013-154571 2013 年 7 月 25 日(25.07.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 西嶋 奈緒(NISHIJIMA, Nao); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 磯貝 明(ISOGAI, Akira); 〒1130021 東京都文京区本駒込一丁目 2 番 1 0 号 1 3 0 6 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 一, 外(HIROSE, Hajime et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 1 号 城山トラストタワー 3 2 階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

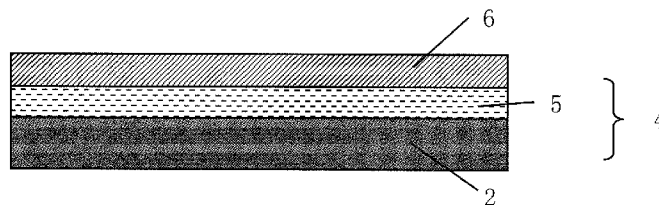
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SHEET MATERIAL AND BARRIER PACKAGING CONTAINER USING SAME, AND PROCESS FOR MANUFACTURING SHEET MATERIAL

(54) 発明の名称: シート材及びそれを用いたバリア性包装容器並びにシート材の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a gas-barrier sheet material which uses natural resources effectively and which exhibits excellent gas barrier properties such as oxygen barrier properties, water vapor barrier properties and smell barrier properties and excellent flexibility; a barrier container using the same; and a process for producing a sheet material. This sheet material (4) is characterized in that a microfiber layer (5) and a moisture-retaining layer (6) are laminated on at least one surface of a substrate (2) in such a state that the microfiber layer (5) and the moisture-retaining layer (6) are in direct contact with each other. The present invention is more advantageous in a case wherein the substrate (2) is a material having an uneven surface, for example, a piece of paper, a nonwoven fabric or a porous membrane, said material being inherently susceptible to causing troubles in the manufacturing process. Such troubles include penetration, wetting and drying which occur during the application of a coating material.

(57) 要約: 天然資源を有効利用し、かつ酸素バリア性を始め水蒸気バリア性、匂いバリア性に優れたガスバリア性を有し、さらにフレキシビリティに優れたガスバリア性シート材及びそれを用いたバリア性容器並びにシート材の製造方法を提供する。本願発明であるシート材 (4) は、基材 (2) の少なくとも一方の面に、微細繊維層 (5) と保湿層 (6) とが直に接するように積層したことを特徴とする。特に基材 (2) が紙、不織布、多孔質膜といった表面形状が平坦でなく、コーティング剤の塗工において染込みや濡れ、乾燥など本来製造工程上で不具合が発生しやすい基材を用いることで、本発明の優位性が更に発揮される。



WO 2015/011899 A1

明 細 書

発明の名称：

シート材及びそれを用いたバリア性包装容器並びにシート材の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、食品、医薬品、日用品等の包装分野のみならず、電子部材で用いられるガスバリア性を備えるシート材に関する。特に、天然資源を有効に利用した環境への負荷の少ない、水蒸気バリア性及び匂いバリア性に優れたガスバリア性を備えるシート材及びこれを用いた包装容器並びにシート材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、包装に用いられる包装材料には、内容物の変質等を抑制するために、例えば酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体が包装材料を透過するのを遮断するガスバリア性を備えることが求められている。特に食品においては、タンパク質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、食品を包装する包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体を遮断するガスバリア性を備える包装材料が求められている。また、無菌状態での取り扱いが必要とされる医薬品においては、有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、医薬品を包装する包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体を遮断するガスバリア性を備える包装材料が求められている。さらに、近年、トイレタリー製品や洗剤等においては、匂いへの要求が多様化するなどに伴い、匂いバリア性を備える包装材料が求められている。

[0003] それらの中で、近年、酸素や水蒸気等に対するバリア性素材として、酸化ケイ素や酸化アルミニウムのような金属酸化物膜をナノスケールでプラスチック基材上に設けたバリアフィルムが数多く提案されている。

この金属酸化物膜をプラスチック基材（樹脂フィルム）の表面上に形成す

る方法として、例えば、真空成膜法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（PVD）、あるいはプラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（CVD）等を利用する方法がある。

上記のようなバリアフィルムは、従来のアルミニウム箔等を使用したバリアフィルムと比較して、透明性に優れ、酸素や水蒸気に対して高いバリア性を有するという点で、食品包装に限らず、幅広く産業用用途としても期待されている技術である。

[0004] 一方、近年、資源の枯渇や大気中の二酸化炭素濃度の増加による温暖化や環境汚染、廃棄物問題などを背景に、製造時の化石資源の使用量が少なく、廃棄時において低エネルギーで処理でき二酸化炭素の排出が少ない、環境に配慮された材料の利用が注目されている。こうした中、化石資源を原料とせず、一部または全部を天然の植物などを原料とするバイオマス資源由来の材料や、環境中で分解されて水と二酸化炭素になる生分解性材料の積極利用が期待されている。包装材料においても例外ではなく、包装用基材も石油資源由来の合成材料からバイオマス資源由来である紙への置き換えが盛んに進められようとしている。

さらに、水溶性でんぷんや水溶性セルロース誘導体をはじめとする多糖類等バイオマス由来のガスバリア性のコーティング剤も開発されている。これらは天然由来ということで環境的にも安全上の観点からも優れていると言える。しかし、水溶性多糖類のコーティング材料の温度・湿度依存性や高湿度下でガスバリア性の劣化は避けられない。

[0005] これらの課題を解決するため、様々な試みがなされてきた。例えば、特許文献1では基材上にセルロースナノファイバー層を形成することによりガスバリア性を発現させ、さらに無機化合物による架橋や金属酸化物蒸着によるガスバリア性向上について記載されている。ところが、これまでにガスバリア性を有するシート材については、可とう性についての十分な検討がなされておらず、作業上あるいは製品設計上といった実用上におけるフレキシビリ

ティーが不十分であると考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-125814号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、以上のような背景技術を考慮してなされたもので、天然資源を有効利用し、かつ酸素バリア性と水蒸気バリア性と匂いバリア性とに優れたガスバリア性を有し、さらにフレキシビリティを有するガスバリア性を有するシート材を提供するとともに、そのシート材を用いたバリア性包装容器及びシート材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

[0008] 上記課題を解決するための手段として、本発明の一態様は、基材の少なくとも一方の面に、保湿剤を含有した微細繊維層を形成したことを特徴とするシート材である。

また、本発明の別の態様は、基材の少なくとも一方の面に、微細繊維層と保湿層とを積層したことを特徴とするシート材である。

また、上記シート材において、前記微細繊維層と前記保湿層とは、直に接していることとしてもよい。

また、上記シート材において、前記基材上に、前記保湿層と前記微細繊維層とをこの順番に形成したこととしてもよい。

また、上記シート材において、前記基材上に、前記微細繊維層と前記保湿層とをこの順番に形成したこととしてもよい。

[0009] また、上記シート材において、前記微細繊維層は、セルロース繊維を含有していることとしてもよい。

また、上記シート材において、前記微細繊維層は、微細繊維を含有しており、前記微細繊維の幅は、2 nm以上50 nm以下の範囲内であり、前記微

細繊維の長さは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることとしてもよい。

また、上記シート材において、前記微細繊維層は、可塑剤を含有していることとしてもよい。

また、上記シート材において、前記基材は、紙、織布、不織布、多孔質膜のいずれかにより構成されていることとしてもよい。

[0010] また、本発明の別の態様は、上記シート材を用いて製造したことを特徴とするバリア性包装容器である。

また、本発明の別の態様は、上記シート材の製造方法であって、前記基材の少なくとも一方の面に、ウェット塗工により前記微細繊維層を形成する工程と、前記基材の前記微細繊維層が形成された側の面を覆うように、真空蒸着により蒸着層を形成する工程と、を具備することを特徴とするシート材の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、シート材において、天然資源を有効利用し、かつ酸素バリア性と水蒸気バリア性と匂いバリア性とに優れたガスバリア性を有し、さらにフレキシビリティを向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第1実施形態に係るシート材の概略断面図である。

[図2]本発明の第2実施形態に係るシート材の概略断面図である。

[図3]本発明の第3実施形態に係るシート材の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の各実施形態について、図面を参照して説明する。なお、各図面において、同一の構成で同一の機能を有する部分には同一の符号を付している。また、以下の詳細な説明では、本発明の実施形態の完全な理解を提供するように多くの特定の細部について記載される。しかしながら、かかる特定の細部がなくても1つ以上の実施態様が実施できることは明らかであろう。他にも、図面を簡潔にするために、周知の構造及び装置が略図で示され

ている。

[0014] 図1は、本発明の第1実施形態に係るシート材の断面概略図である。図1に示されたシート材1は、基材2の少なくとも一方の面に、保湿剤を含む微細繊維層3を設けてなるシート材である。ここで、基材2と保湿剤を含む微細繊維層3との間になんらかの積層体が形成されていてもよい。また、基材2の微細繊維層3が形成されている面とは逆側の面になんらかの積層体が形成されていてもよい。

図2は、本発明の第2実施形態に係るシート材の断面概略図である。図2に示されたシート材4は、基材2の少なくとも一方の面に微細繊維層5と保湿層6とをこの順番に設けてなるシート材である。ここで、基材2と微細繊維層5との間になんらかの積層体が形成されていてもよい。また、保湿層6の微細繊維層5が形成されている面とは逆側の面になんらかの積層体が形成されていてもよい。また、基材2の微細繊維層5が形成されている面とは逆側の面になんらかの積層体が形成されていてもよく、例えば、微細繊維層が形成されていてもよい。

[0015] 図3は、本発明の第3実施形態に係るシート材の断面概略図である。図3に示されたシート材7は、基材2の少なくとも一方の面に保湿層6と微細繊維層5とをこの順番に設けてなるシート材である。ここで、基材2と保湿層6との間になんらかの積層体が形成されていてもよい。また、微細繊維層5の保湿層6が形成されている面とは逆側の面になんらかの積層体が形成されていてもよい。また、基材2の保湿層6が形成されている面とは逆側の面になんらかの積層体が形成されていてもよく、例えば、微細繊維層が形成されていてもよい。

次に、シート材1、4、7を形成する各層の構成内容の詳細を記載する。

[0016] [各層の構成内容]

<基材2>

上記各実施形態に係るシート材に用いられる基材2は、特に限定されないが、環境配慮の面から紙が好ましい。さらに、比表面積が大きいことや細孔

を保有することにより様々な機能性付与が期待できることから、織布、不織布や多孔質膜を用いることが好適である。すなわち、これら紙、織布、不織布、多孔質膜といった表面形状が平坦でなく、コーティング剤の塗工において染込みや濡れ、乾燥など本来製造工程上不具合が発生しやすい基材を用いることで、上記各実施形態に係るシート材の優位性が更に発揮される。

また、基材 2 上に微細繊維層 3、5 または保湿層 6 の形成向上のため、基材 2 に表面処理を施し、濡れ性やアンカー効果を付与してもよい。表面処理については特に限定されないが、上記各実施形態に係るシート材の趣旨やコスト面、工程の簡便さから、コロナ放電処理やプラズマ処理、紫外線照射、アルカリ表面処理などの改質が好ましい。

[0017] <微細繊維層 3、5>

上記各実施形態に係るシート材に用いられる微細繊維層 3、5 を構成する微細繊維の原料には、例えば、セルロース、キチン、キトサンなどが挙げられ、特に構造配列が規則的であり剛直な骨格を有するセルロース繊維が好ましい。セルロース繊維の原料となるセルロースとしては、例えば、木材パルプ、非木材パルプ、コットン、バクテリアセルロース等を用いることができる。微細繊維の微細化方法としては特に限定されないが、例えば、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、グライNDER 磨砕、凍結粉砕、メディアミルなどの機械処理を挙げることができ、いずれの方法を用いてもよい。また、上記機械処理を行う前工程として、例えば、化学処理を実施してもよい。上述の機械処理や化学処理の処理度を任意に制御することにより、所望の繊維形状を有する微細繊維を得ることができる。なお、上記化学処理の詳細については後述する。また、微細繊維層 3、5 に含まれる微細繊維は、高結晶性であることが好ましい。これは、微細繊維の結晶性が高いと、シート材のガスバリア性、力学強度、耐水性、熱安定性が向上するからである。

[0018] 微細繊維層 3、5 の形成方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、微細繊維を含む微細繊維分散液を、各種ウェット成膜法を用いて塗工して、微細繊維層 3、5 を形成することができる。具体的には、グラビ

アコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、スプレーコーターなどを微細繊維層 3、5 の形成方法として挙げることができる。上記微細繊維分散液の分散媒としては、特に限定されないが、作業環境上の問題や溶媒回収の観点から水が好ましい。また、塗工性や乾燥性など製造工程改善や、微細繊維の分散性や分散安定性の向上などを目的として、上記分散媒にアルコールなど有機溶媒を混合させても構わない。また、上記分散液の濃度は、所望の微細繊維層 3、5 を形成する上で問題のない範囲内で任意に調整して構わない。

[0019] 微細繊維層 3、5 に含まれる微細繊維の形状については、微細繊維の幅（つまり、繊維幅）が 2 nm 以上 50 nm 以下の範囲内であり、微細繊維の長さ（つまり、繊維長）が 0.2 μ m 以上 50 μ m 以下の範囲内であることが好ましい。繊維幅が 2 nm 以上 50 nm 以下であれば、微細繊維は光学透明性を有するために製品設計における自由度が向上するとともに、微細繊維が緻密に膜化するので、良好なガスバリア性を発揮することができる。なお、繊維幅が 2 nm 未満の場合には、繊維形状の維持が困難となることがある。また、繊維幅が 50 nm を超える場合には、微細繊維の光学透明性が低下することがある。また、繊維長が 0.2 μ m 未満の場合には、微細繊維同士の絡み合いが弱く、形成される微細繊維層 3、5 の強度が不十分となることがある。特に基材に紙、不織布、多孔質膜を用いる場合には、基材内に上記微細繊維が染込んでしまい、膜として機能する成分の歩留まり低下や膜化自体が困難になることがある。また、繊維長が 50 μ m を超える場合には、微細繊維同士の絡み合いが強くなりすぎて、微細繊維分散液の粘度の増大が生じ、形成される微細繊維層 3、5 の表面形状に問題が生じ易くなる。

[0020] なお、微細繊維の形状は、0.0001～0.001 wt % に調製した微細繊維分散液を表面が平滑なマイカ等に展開して乾燥させ、SEM (Scanning Electron Microscope) や AFM (Atomic Force Microscope) 観察により確認することができる。

さらに微細繊維層 3、5 は、耐水性の点から、架橋剤によって架橋構造が形成されていることが好ましい。上記架橋剤としては、例えばオキサゾリン、ジビニルスルホン、カルボジイミド、ジヒドラジン、ジヒドラジド、エピクロルヒドリン等を挙げることができる。なお、上記架橋剤は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0021] <保湿剤>

上記各実施形態に係るシート材は、微細繊維層 3 中に保湿剤が含有されること、あるいは微細繊維層 5 と保湿層 6 とが隣接してなることが好ましい。以下、この点に関して詳しく説明する。

従来技術に係る微細繊維層の多くは、剛直で可とう性に乏しい。このため、微細繊維層を、例えばガスバリア層として基材上に形成した場合には、折り曲げによりガスバリア層にクラックが生じて、バリア性の劣化が生じるなど、製品設計において大きな制約がかかることがある。ここで、微細繊維層が剛直性や低い可とう性を示す主たる原因は、微細繊維、特にセルロースが分子内に多数保有する水酸基により、分子内、分子鎖間に水素結合を形成し、密にパッキングされている点にある。そこで、保湿剤を微細繊維層 3 に含有させること、あるいは保湿層 6 を微細繊維層 5 に近接させることにより、より多くの水分子を微細繊維層内に取り込み、微細繊維間に水分子を配置することによって水素結合形成を緩和することができる。これにより、微細繊維層 3、5 からなるガスバリア層のフレキシビリティを格段に向上させることができる。

[0022] 上記各実施形態に係るシート材に用いられる保湿剤は、25℃の条件において乾燥重量 1 g 当たり水または温水を 10 g 以上含ませた場合に、保湿剤と水または温水とが分離しないものであればよい。上記保湿剤としては、例えば、セルロース、セルロース誘導体、キチン、キトサン誘導体、デンプン、ヒアルロン酸、アルギン酸、ゼラチン、カオリン、デキストリン、グリセリン、ポリグリセリン、D-ソルビトール、PVAなどを挙げることができ、特にグリセリンやソルビトールであれば、保湿性に優れ、可とう性効果が

大きいことから好ましい。また、保湿層 6 に用いる保湿剤は、上述の保湿剤を 1 種類以上含み、2 種類以上を組み合わせ用いても構わない。

[0023] 微細繊維層 3、5 は、上述の保湿剤のほかに、可塑剤成分を含有してもよい。微細繊維層 3、5 が可塑剤成分を含むことで、ガスバリア層である微細繊維層 3、5 のフレキシビリティがさらに向上し、製品設計において自由度が増す。上記可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、グリコール系可塑剤、糖アルコール系可塑剤を挙げることができる。これらの中でも、微細繊維分散液との相溶性、微細繊維とのなじみのよさから、グリコール系可塑剤または糖アルコール系可塑剤が特に好ましい。

[0024] グリコール系可塑剤としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。これらの中でも、安全性、耐熱性、ガスバリア性の面から、グリセリンまたはジグリセリンが好ましい。

糖アルコール系可塑剤としては、例えば、ソルビトール、マルチトール、キシリトール、エリスリトール、ラクチトール等を挙げることができる。糖アルコール系可塑剤は、高いガスバリア性を維持したままフレキシビリティを向上させることが可能であり、好適である。

[0025] 上述のグリコール系可塑剤及び糖アルコール系可塑剤は、上記各実施形態に係るシート材に用いられる保湿剤としても効果的に振る舞う。このため、グリコール系可塑剤または糖アルコール系可塑剤を微細繊維層 3、5 に添加した場合には、保湿剤と可塑剤の両方の作用により、微細繊維層 3、5 のフレキシビリティ向上に高い効果がある。

保湿剤を含む微細繊維層 3 の形成方法は、特に限定されるものではない。例えば、微細繊維分散液に保湿剤を添加して調整した保湿剤を含む微細繊維分散液をコーティングして微細繊維層 3 を形成してもよいし、微細繊維分散液に、分散剤により分散させた保湿剤分散液を混合して調整した保湿剤を含

む微細繊維分散液をコーティングして微細繊維層 3 を形成してもよい。または、微細繊維層を形成した後に保湿剤分散液をコーティングしても構わない。なお、保湿剤の分散媒へ分散性改善や保湿剤の効果を向上させる目的で加熱したり、各種添加剤を加えても構わない。

[0026] 保湿剤を含有した微細繊維層 3 を形成する場合、微細繊維と保湿剤を合せた固形分重量に対する保湿剤の添加重量は、1 %以上 30 %以下の範囲内であることが好ましい。保湿剤の添加重量が 30 %より多く場合には、微細繊維の水分子による膨潤や微細繊維中の水分子による溶解・拡散速度が増大し、ガスバリア性が著しく低下する。一方、保湿剤の添加重量が 1 %より少ない場合には、保湿剤の効果が低いため、フレキシビリティーの向上が見られないことがある。可塑剤を微細繊維層 3 中に含む場合は、保湿剤と合わせて添加重量が 30 %以下であることが好ましい。上記添加重量が 30 %を超える場合には、ガスバリア性の低下が顕著になり、ガスバリア材としての効果が小さくなることがある。

[0027] 一方、微細繊維層 5 と保湿層 6 を個別に形成する場合、保湿層 6 の形成方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、保湿剤分散液を各種ウェット成膜法を用いて塗工して、保湿層 6 を形成することができる。具体的には、グラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、スプレーコーターなどを保湿層 6 の形成方法として挙げることができる。上記保湿剤分散液の分散媒としては、特に限定されないが、作業環境上の問題や溶媒回収の観点から水が好ましい。また、塗工性や乾燥性など製造工程改善や、保湿剤の分散性や分散安定性の向上などを目的として、上記分散媒に、例えばアルコールなど有機溶媒を混合させても構わない。また、上記分散液の濃度は、所望の保湿層 6 を形成する上で問題のない範囲内で任意に調整して構わない。

[0028] <蒸着層>

上記各実施形態に係るシート材において、基材 2 の微細繊維層 3、5 が形成された側の面を覆うように真空蒸着により蒸着層（図示せず）を形成する

ことができる。この蒸着層を形成する蒸着方法としては、例えば、真空成膜法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（PVD）、あるいはプラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（CVD）などを挙げることができる。より詳しくは、これらの真空プロセスにより形成した、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物の蒸着層を上記各実施形態に係るシート材上に形成して、当該シート材を使用することができる。

[0029] 上記蒸着層の好ましい膜厚は、シート材の用途や蒸着層の膜組成等に応じて異なるが、通常、数十Å～5000Åの範囲内であることが好ましい。この蒸着層が数十Åより薄い場合には、蒸着層の連続性が維持されなくなり、5000Åより厚い場合には、クラックが発生しやすくなる。

なお、上記蒸着層を形成する前工程として、プラズマ処理などを行うことにより、微細繊維層3、5表面の水分や塵等を除去すると共にその表面の平滑化、活性化を促進させてもよい。

上述のように、基材2の少なくとも一方の面に、保湿剤を含有した微細繊維層3を備えたシート材1、または基材2の少なくとも一方の面に、微細繊維層5と保湿層6とを積層したシート材4、7を用いれば、良好なガスバリア性とフレキシビリティを兼ね備えたガスバリア性包装容器を作製することができる。

[0030] [層構成による効果]

上記各実施形態に係るシート材であって、基材2上に微細繊維層5と保湿層6を個別に形成する場合において、基材2側から保湿層6と微細繊維層5がこの順番に形成（基材2／保湿層6／微細繊維層5＝構成Ⅰ）されてもよく、微細繊維層5と保湿層6がこの順番に形成（基材2／微細繊維層5／保湿層6＝構成Ⅱ）されてもよい。このように異なる順番で積層された構成Ⅰと構成Ⅱとは、異なる効果を有する。なお、構成Ⅰ、構成Ⅱいずれの場合も微細繊維層5と保湿層6が隣接して形成されることが好ましい。

構成Ⅰの場合、保湿層6は微細繊維層5に水分子を供給するとともに、基

材 2 に由来して微細繊維層 5 に掛かる伸張や圧縮応力を保湿層 6 の緩衝作用によって低減することにより、微細繊維層 5 の歪みや割れを抑制することができる。一方、構成 1 1 の場合、微細繊維層 5 が基材 2 側に配置されることから、微細繊維の絡まりにより基材 2 内への染込みを抑制する目止め効果が発揮されるため、保湿層 6 の成分を有効利用することが可能となる。

[0031] 〔微細繊維の化学処理〕

次に、上記各実施形態に係るシート材に用いられる微細繊維に化学処理を施し、さらにこれに続く機械処理を施すことにより、低エネルギーで所望の形状の微細繊維を得ることができる。微細繊維としてセルロースを用いた場合の化学処理の一例を以下に示す。

セルロースを化学処理する方法としては、触媒として 2, 2, 6, 6-テトラメチルー 1-ピペジニルオキシラジカル (TEMPO) を使用し、pH を調整しながら次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤、臭化ナトリウム等の臭化物を添加する処理方法が提案されている。この方法により、セルロース C 6 位の水酸基がカルボキシル化されると、セルロース繊維相互の静電反発が高まり膨潤するため、低エネルギー投入による機械処理によってセルロースがナノファイバー化し、セルロースの水分散液が得られる。さらに、本方法を利用すると、得られたセルロースナノファイバーの分子量低下が抑えられるため、微細繊維層は高い力学強度を有する。

[0032] 上述の化学処理は次の手順で行われる。

まず、水中で分散させたセルロースにニトロキシラジカルと臭化ナトリウムとを添加し、次に室温で攪拌しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して、セルロースの酸化を行う。酸化反応中に水酸化ナトリウムを添加し、反応系内の pH を 10.5 に制御する。この時、セルロース繊維表面の C 6 位の水酸基がカルボキシル基に酸化される。その後、十分水洗し、得られたセルロースを微細化したものを微細繊維層 3、5 の構成材料として用いる。

なお、酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩が使用できるが、その中でも次亜塩素酸ナトリウムが好ま

しい。臭化物としては、例えば、臭化リチウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム等を挙げることができ、その中でも臭化ナトリウムが好ましい。

[0033] 微細繊維層 3、5 に用いられるセルロースナノファイバーは、上記化学処理により、セルロース重量に対してカルボキシル基含有量が 0.1 mmol/g 以上 3.0 mmol/g 以下の範囲内、好ましくは 1.0 mmol/g 以上 3.0 mmol/g 以下の範囲内となるように調整される。こうして得られた化学処理後のセルロース（つまり、セルロースナノファイバー）は、水中での機械処理による繊維の微細化が進行しやすく、均質な分散液が得られる。このため、基材 2 上で均一な膜厚かつ均質な層形成が可能となる。また、微細化が進行するとセルロースナノファイバーの繊維径は数 nm オーダーとなる。この細い繊維径が、微細繊維層 3、5 として緻密な膜を形成するため、高いバリア性を発現すると考えられる。

[0034] なお、セルロースに含有されるカルボキシル基量は、以下の方法にて算出される。化学処理したセルロースの乾燥重量換算 0.2 g をビーカーにとり、イオン交換水 80 ml を添加する。そこに 0.01 M 塩化ナトリウム水溶液 5 ml を加え、攪拌させながら 0.1 M 塩酸を加えて全体が $\text{pH } 2.0$ となるように調整する。ここに自動滴定装置（東亜ディーケーケー株式会社製、AUT-701）を用いて、 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 0.05 ml/30 秒 で注入し、 30 秒 毎の電導度と pH 値を測定し、 $\text{pH } 11$ になるまで測定を続ける。こうして得られた電導度曲線から水酸化ナトリウムの滴定量を求め、カルボキシル基含有量を算出する。

実施例 1

[0035] 以下に、本発明のガスバリア性を有するシート材の作製について記載する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本実施例で使用した材料を以下に示す。

<基材：A>

本実施例に使用する基材として紙を用いた。

・基材 A-1：市販上質紙（坪量 64 g/m^2 、表面粗さ（ R_a ） $1.5 \mu\text{m}$

)

表面粗さについては、J I S B 0 6 0 1 に規定される算術平均粗さ (R a) を使用した。

[0036] <微細繊維層：B>

本実施例に使用する微細繊維としてセルロースナノファイバーを用いた。

・微細繊維 B - 1 : 平均繊維長 1 . 0 μ m のセルロースナノファイバー (固形分濃度 2 質量 %)

・微細繊維 B - 2 : 平均繊維長 0 . 1 μ m のセルロースナノファイバー (固形分濃度 2 質量 %)

[0037] 以下に示す方法で微細繊維層の構成材料であるセルロースナノファイバーを得た。

(1) 試薬・材料

・セルロース：漂白クラフトパルプ (フレッチャー チャレンジ カナダ 「 M a c h e n z i e 」)

・ T E M P O : 市販品 (東京化成工業株式会社製、98%)

・次亜塩素酸ナトリウム：市販品 (和光純薬株式会社製、C l : 5 %)

・臭化ナトリウム：市販品 (和光純薬株式会社製)

[0038] (2) セルロースの T E M P O 酸化反応

2 L のガラスビーカー中に、乾燥質量 1 0 g の漂白クラフトパルプとイオン交換水 5 0 0 m l とを投入して一晩静置し、パルプを膨潤させた。これを温調付きウォーターバスにより 4 0 . 0 $^{\circ}$ C に温度調整し、T E M P O 0 . 1 g と臭化ナトリウム 1 g を添加して攪拌し、パルプ懸濁液とした。さらに攪拌しながら、セルロース質量当たり 5 m m o l / g の次亜塩素酸ナトリウムを添加した。この際、約 1 M の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、パルプ懸濁液の p H を約 1 0 . 5 に保持した。その後、1 2 0 分間反応を行い、イオン交換水でパルプを十分に水洗して、T E M P O 酸化セルロースを得た。

[0039] (3) T E M P O 酸化セルロースの分散処理

得られた T E M P O 酸化セルロースをイオン交換水中で所定濃度となるよ

うに調整し、ミキサー（大阪ケミカル株式会社製、アブソルートミル、14,000rpm）を用いて30分間攪拌し、微細化することにより、透明なセルロースナノファイバー水分散体（固形分濃度2質量%）を得た（微細繊維B-1）。さらに、前記セルロースナノファイバー水分散体を超高压ホモジナイザー（アドバンスト・ナノ・テクノロジー社製、Servo・Labo、150MPa、10パス）で処理した（微細繊維B-2）。微細繊維B-1及びB-2を固形分濃度0.0001質量%に希釈し、マイカ上に少量展開して乾燥させた。その後、微細繊維B-1及びB-2をそれぞれAFM観察したところ、10本平均の繊維長は、それぞれ1.0 μ m及び0.1 μ m、繊維径（繊維幅）はいずれも4nmであった。

[0040] <保湿層：C>

本実施例に使用する保湿剤としてグリセリンを用い、水溶液として使用した。

・保湿剤C-1：グリセリン（坂本薬品工業株式会社製、固形分濃度10質量%）

<可塑剤：D>

本実施例に使用する可塑剤としてソルビトールを用い、水溶液として使用した。

・可塑剤D-1：ソルビット（DSP五協フード&ケミカル株式会社製、固形分濃度40質量%に調整）

[0041]（実施例1、実施例2）

保湿剤C-1の水溶液を、微細繊維B-1と保湿剤C-1とを合せた固形分重量に対する保湿剤C-1の添加重量を調整して微細繊維B-1と表1に記載の配合比で混合した。その後、この混合液を基材A-1にコーターバーにより塗工し、乾燥炉にて120℃で20分間乾燥させた。こうして、固形分重量換算で1.5g/m²の微細繊維層を形成し、実施例1、実施例2に係るシート材を得た。

（実施例3）

保湿剤C-1の水溶液と可塑剤D-1の水溶液を、微細繊維B-1と保湿剤C-1と可塑剤D-1とを合せた固形分重量に対する添加重量を調整して微細繊維B-1と表1に記載の配合比で混合した。その後、この混合液を基材A-1にコーターバーにより塗工し、乾燥炉にて120℃で20分間乾燥させた。こうして、固形分重量換算で1.5g/m²の微細繊維層を形成し、実施例3に係るシート材を得た。

[0042] (比較例1)

基材A-1に微細繊維B-1の水分散液をコーターバーにより塗工した以外は、実施例1と同様にして、比較例1に係るシート材を得た。

(比較例2、比較例3)

保湿剤C-1の水溶液を、微細繊維B-1と保湿剤C-1と保湿剤を合せた固形分重量に対する保湿剤C-1の添加重量を調整して微細繊維B-1と表1に記載の配合比で混合した。その後の工程は、実施例1と同様にして、比較例2、比較例3に係るシート材を得た。

[0043] (実施例4)

基材A-1上に保湿剤C-1の水溶液をバーコーターにより塗工し、乾燥炉にて120℃で20分間乾燥させた。こうして、固形分重量換算で0.8g/m²の保湿層C-1を形成した。その後、さらに保湿層C-1上に微細繊維B-1の水分散液をコーターバーにより塗工し、乾燥炉にて120℃で20分間乾燥させた。こうして、固形分重量換算で1.5g/m²の微細繊維層を形成し、実施例4に係る基材A/保湿層C/微細繊維層Bの層構成を有するシート材を得た。

[0044] (実施例5)

基材A/微細繊維層B/保湿層Cの順となるよう形成した以外は、実施例4と同様にして、実施例5に係るシート材を得た。

(実施例6)

基材A-1上に保湿剤C-1の水溶液をバーコーターにより塗工し、乾燥炉にて120℃で20分間乾燥させた。こうして、固形分重量換算で0.8

g/m^2 の保湿層C-1を形成した。その後、さらに保湿層C-1上に、微細繊維B-1と可塑剤D-1とを合せた固形分重量に対する可塑剤D-1の添加重量配合比が20質量%となるよう調整し混合した混合液をコーターバーにより塗工し、乾燥炉にて120℃で20分間乾燥させた。こうして、固形分重量換算で1.5 g/m^2 の微細繊維層を形成し、実施例6に係る基材A/保湿層C/可塑剤を含む微細繊維層B2の層構成を有するシート材を得た。

[0045] (比較例4)

微細繊維層Bを形成しない以外は、実施例4と同様にして、比較例4に係るシート材を得た。

(比較例5)

保湿層Cを形成しない以外は、実施例5と同様にして、比較例5に係るシート材を得た。

(比較例6)

微細繊維層Bに微細繊維B-2を用いる以外は、実施例4と同様にして、比較例6に係るシート材を得た。

(比較例7)

微細繊維層Bに微細繊維B-2を用いる以外は、実施例5と同様にして、比較例7に係るシート材を得た。

[0046] (実施例7、比較例8、比較例9)

実施例5、比較例4、比較例5と同様にして、実施例7、比較例8、比較例9に係るシート材をそれぞれ得た。その後、電子ビーム加熱方式の真空蒸着装置を用いて、酸化ケイ素を加熱によって蒸発させ、成膜中の圧力が1.5 $\times 10^{-2}$ Paの条件下で硬化膜厚が50 nmの SiO_x 膜を上記各シート材上に形成した。

[評価]

実施例1～7及び比較例1～9に係る各シート材について、折り曲げ試験前後の酸素透過度及び水蒸気透過度を測定した。さらに、実施例4～5、比較例4～7に係る各シート材について、匂いバリア性評価を行った。

[0047] <酸素透過度>

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 7 に係る各シート材について、酸素透過度を酸素透過度測定装置（モダンコントロール、OXTRAN 10/50A）を用いて 30℃、40%RH 雰囲気下で測定した。また、実施例 7 及び比較例 8 ～ 9 に係る各シート材については、酸素透過度を同様の装置を用いて 30℃、70%RH 雰囲気下で測定した。表 1 から表 3 にその結果を記載した。

<水蒸気透過度>

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 9 に係る各シート材について、水蒸気透過度を水蒸気透過度測定装置（モダンコントロール、PERMATRAN W6）を用いて 40℃、90%RH 雰囲気下で測定した。表 1 から表 3 にその結果を記載した。

[0048] <匂いバリア性>

実施例 4 ～ 5 及び比較例 4 ～ 7 に係る各シート材について、透湿カップに無水塩化カルシウムを入れて水蒸気透過度を測定するカップ法の原理を利用し、塩化カルシウムの代わりに匂い成分としてメントールを用いて乾燥空气中に 2 日間保管した後、カップから匂いが漏れているかについて官能試験を行った。表 4 にその結果を記載した。なお、本官能試験では、以下のような評価を行った。

○：匂いを全く感じない

×：匂いを感じる

[0049] <折り曲げ試験>

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 9 に係る各シート材について、各シート材を A4 サイズに切り出し、文鎮状の重りを用いて基材が外側を向くように配置し、曲率半径 2 mm にて折り曲げ試験を実施した。表 1 から表 4 にその結果を記載した。

なお、表 2 ～ 4 の「繊維長」の欄に示された「－」は、シート材が微細繊維層 B を備えておらず、対応する微細繊維がないことを意味する。

[0050] [表1]

			酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)		水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	
			折り曲げ前	折り曲げ後	折り曲げ前	折り曲げ後
実施例1	(B)/(C)	95/5	0.5	4.2	9.1	52
実施例2	(B)/(C)	70/30	0.7	1.5	12	22
実施例3	(B)/(C)/(D)	70/20/10	0.6	0.9	11	22
比較例1	(B)	100	0.3	11	8.5	>100
比較例2	(B)/(C)	50/50	4.4	5.0	38	40
比較例3	(B)/(C)	30/70	13	14	>100	>100

[0051] [表2]

			酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)		水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	
			折り曲げ前	折り曲げ後	折り曲げ前	折り曲げ後
実施例4	(A)/(C)/(B)	(B-1)	0.2	0.3	8.2	10
実施例5	(A)/(B)/(C)	(B-1)	0.2	0.2	7.6	8.8
実施例6	(A)/(C)/(B2)	(B-1)	0.4	0.4	9.5	11
比較例4	(A)/(C)	-	79	>100	>100	>100
比較例5	(A)/(B)	(B-1)	0.4	5.5	8.3	19
比較例6	(A)/(C)/(B)	(B-2)	3.5	4.8	27	71
比較例7	(A)/(B)/(C)	(B-2)	3.4	5.4	24	66

[0052] [表3]

				酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)		水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	
				折り曲げ前	折り曲げ後	折り曲げ前	折り曲げ後
実施例7	(A)/(B)/(C)	(B-1)	50	0.2	0.2	1.5	1.7
比較例8	(A)/(C)	-	50	>100	>100	>100	>100
比較例9	(A)/(B)	(B-1)	50	0.2	45	1.5	6.1

[0053] [表4]

			匂いバリア性	
			折り曲げ前	折り曲げ後
実施例4	(A)/(C)/(B)	(B-1)	○	○
実施例5	(A)/(B)/(C)	(B-1)	○	○
比較例4	(A)/(C)	-	×	×
比較例5	(A)/(B)	(B-1)	○	○
比較例6	(A)/(C)/(B)	(B-2)	○	×
比較例7	(A)/(B)/(C)	(B-2)	○	×

[0054] 表1～3に示すように、微細繊維層に保湿剤を含有させることにより、もしくは微細繊維層と保湿層とを積層させることにより、酸素や水蒸気を遮断するガスバリア性が向上し、且つ折り曲げ耐性が改善し、さらにはフレキシビリティが向上することが確認された。また、表4に示すように、微細繊維層と保湿層とを積層させることにより、匂いバリア性が向上することも確

認された。

以上で、特定の実施形態を参照して本発明を説明したが、これら説明によって発明を限定することを意図するものではない。本発明の説明を参照することにより、当業者には、開示された実施形態の種々の変形例とともに本発明の別の実施形態も明らかである。従って、請求の範囲は、本発明の範囲及び要旨に含まれるこれらの変形例または実施形態も網羅すると解すべきである。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明によれば、天然資源を有効利用し、かつ酸素バリア性を始め水蒸気バリア性、匂いバリア性に優れたガスバリア性を有し、さらにフレキシビリティに優れたガスバリア性シート材及びそれを用いたバリア性包装容器を製造することができる。

符号の説明

- [0056] 1 : シート材
2 : 基材
3 : 保湿剤を含む微細繊維層、または保湿剤及び可塑剤を含む微細繊維層
4 : シート材
5 : 微細繊維層、または可塑剤を含む微細繊維層
6 : 保湿層
7 : シート材

請求の範囲

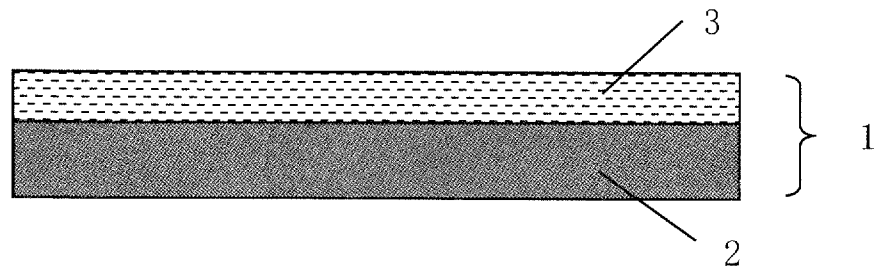
- [請求項1] 基材の少なくとも一方の面に、保湿剤を含有した微細繊維層を形成したことを特徴とするシート材。
- [請求項2] 基材の少なくとも一方の面に、微細繊維層と保湿層とを積層したことを特徴とするシート材。
- [請求項3] 前記微細繊維層と前記保湿層とは、直に接していることを特徴とする請求項2に記載のシート材。
- [請求項4] 前記基材上に、前記保湿層と前記微細繊維層とをこの順番に形成したことを特徴とする請求項2または請求項3に記載のシート材。
- [請求項5] 前記基材上に、前記微細繊維層と前記保湿層とをこの順番に形成したことを特徴とする請求項2または請求項3に記載のシート材。
- [請求項6] 前記微細繊維層は、セルロース繊維を含有していることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のシート材。
- [請求項7] 前記微細繊維層は、微細繊維を含有しており、
前記微細繊維の幅は、2 nm以上50 nm以下の範囲内であり、
前記微細繊維の長さは、0.2 μm以上50 μm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のシート材。
- [請求項8] 前記微細繊維層は、可塑剤を含有していることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のシート材。
- [請求項9] 前記基材は、紙、織布、不織布、多孔質膜のいずれかにより構成されていることを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のシート材。
- [請求項10] 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のシート材を用いて製造したことを特徴とするバリア性包装容器。
- [請求項11] 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のシート材の製造方法であって、
前記基材の少なくとも一方の面に、ウェット塗工により前記微細繊維

維層を形成する工程と、

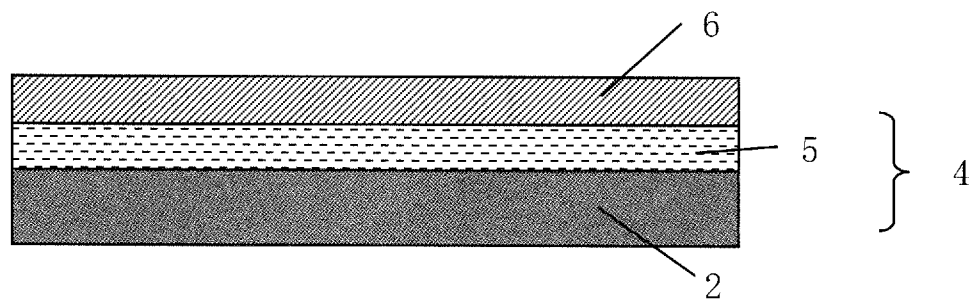
前記基材の前記微細繊維層が形成された側の面を覆うように、真空蒸着により蒸着層を形成する工程と、

を具備することを特徴とするシート材の製造方法。

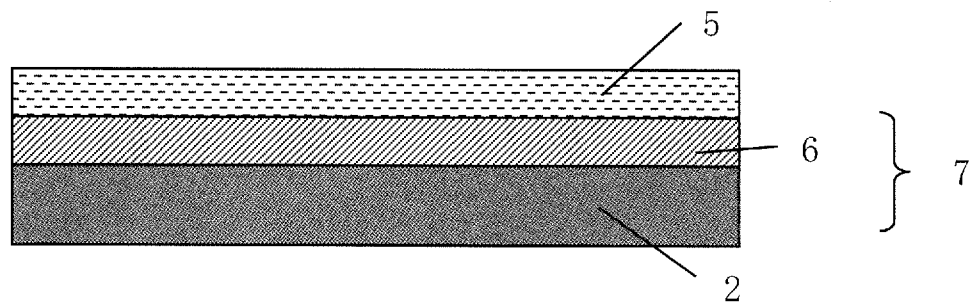
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/02(2006.01)i, B32B21/02(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

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2011/118520 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims 1 to 4, 10; paragraphs [0021], [0027], [0046], [0052] & EP 2551104 A1 claims 1 to 4, 10; paragraphs [0021], [0027], [0046], [0052] & US 2013/0017400 A1 & CN 102821949 A & KR 10-2013-0040184 A	1, 6-10 11 2-5

☒ 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
07 October, 2014 (07.10.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-510222 A (Stora Enso Oyj), 21 March 2013 (21.03.2013), claims 1, 4 to 6; paragraphs [0021], [0025], [0026], [0040] & WO 2011/056130 A1 claims 1, 4 to 6; page 4, line 36 to page 5, line 6; page 5, line 34 to page 6, line 9; page 8, lines 23 to 24 & US 2013/0017349 A1 & EP 2496765 A1 & SE 950819 A & CN 102695832 A & KR 10-2012-0101430 A & SE 950819 A1	1, 6-10 11 2-5
Y	JP 2011-195660 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0043], [0044] (Family: none)	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/003777

Subject to be covered by this search:

The term fine-fiber layer used in the invention in claims 1-11 is unclear as to what fibers constitute the layer. Namely, that term is unclear as to, for example, what material the fibers are constituted of and what width and length the fibers have.

Although preferable materials, widths, and lengths of the fine fibers constituting the fine-fiber layer are shown in paragraphs [0017] and [0019] in the description of this international application, the fine fibers in the claims are not limited in material, width, and length thereto.

Consequently, the inventions of claims 1-11 are unclear.

The description of this international application indicates in paragraphs [0017] and [0019] that preferred as the fine fibers constituting the fine-fiber layer are fine fibers which are constituted of cellulose and which have a fiber width in the range of 2-50 nm and a fiber length in the range of 0.2-50 μm .

Furthermore, in the examples described in the description of this international application, cellulose nanofibers having a fiber width of 4 nm and a fiber length of 1.0 μm are used as the fine fibers constituting the fine-fiber layer (see fine fibers B-1, paragraphs [0036]-[0039]).

Therefore, a search was made for the invention in claims 1-11 wherein the term fine-fiber layer means a layer constituted of cellulose nanofibers which have a fiber width in the range of 2-50 nm and a fiber length in the range of 0.2-50 μm .

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B5/02(2006.01)i, B32B21/02(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

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/118520 A1（凸版印刷株式会社）2011.09.29, 請求項1-4, 請求項10, [0021], [0027], [0046], [0052]	1, 6-10
Y	& EP 2551104 A1, Claims 1-4, 10, [0021], [0027], [0046], [0052]	11
A	& US 2013/0017400 A1 & CN 102821949 A & KR 10-2013-0040184 A	2-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

斎藤 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9 3 4 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
X Y A	JP 2013-510222 A (ストラ エンソ オーワイジェイ) 2013.03.21, 請求項 1, 請求項 4-6, 【0021】, 【0025】, 【0026】, 【0040】 & WO 2011/056130 A1, Claims 1, 4-6, 第4頁第36行-第5頁第6行, 第5頁第34行-第6頁第9行, 第8頁第23-24行 & US 2013/0017349 A1 & EP 2496765 A1 & SE 950819 A & CN 102695832 A & KR 10-2012-0101430 A & SE 950819 A1	1, 6-10 11 2-5
Y	JP 2011-195660 A (凸版印刷株式会社) 2011.10.06, 特許請求の範囲, 【0043】, 【0044】 (ファミリーなし)	11

＜調査の対象について＞

請求項 1 乃至請求項 1 1 に係る発明における微細繊維層とは、いかなる繊維、例えば材質、繊維幅及び長さがいかなる繊維から構成される層を意味しているのかが明らかではない。

本国際出願の明細書の[0017]及び[0019]に微細繊維層を構成する微細繊維の好ましい材質、繊維幅及び長さが記載されているが、請求の範囲において微細繊維の材質、繊維幅及び長さはそれらに限定されていない。

したがって、請求項 1 乃至請求項 1 1 に係る発明は明瞭でない。

本国際出願の明細書の[0017]及び[0019]には、微細繊維層を構成する微細繊維としてセルロースからなる、繊維幅が 2 nm 以上 50 nm 以下の範囲内であり、繊維長が 0.2 μ m 以上 50 μ m 以下の範囲内であるものが好ましいことが記載されている。また、本国際出願の明細書に記載された実施例においては、微細繊維層を構成する微細繊維として繊維幅が 4 nm であり、繊維長が 1.0 μ m であるセルロースナノファイバー（微細繊維 B-1、[0036]－[0039]参照）が用いられている。

したがって、調査は、請求項 1 乃至請求項 1 1 に係る発明における微細繊維層が繊維幅が 2 nm 以上 50 nm 以下の範囲内であり、繊維長が 0.2 μ m 以上 50 μ m 以下の範囲内であるセルロースナノファイバーから構成されるものを意味するものとして行った。