(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-144363
(P2013-144363A)
(43)公開日　平成25年7月25日(2013.7.25)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| B32B 27/30 | (2006.01) | B32B | 27/30 | 102 | 3E086 |
| B32B 27/10 | (2006.01) | B32B | 27/10 | | 4F100 |
| D21H 21/14 | (2006.01) | D21H | 21/14 | | 4L055 |
| B65D 65/40 | (2006.01) | B65D | 65/40 | D | |

審査請求 未請求　請求項の数 1　ＯＬ　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2012-4717(P2012-4717)
(22)出願日　平成24年1月13日(2012.1.13)

(71)出願人　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(74)代理人　100126169
弁理士　小田　淳子
(74)代理人　100130812
弁理士　山田　淳
(72)発明者　岡本　匡史
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社総合研究所内
(72)発明者　野田　貴治
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紙製バリア包装材料

(57)【要約】
【課題】　本発明は、水系塗料の塗工によって設けられた水蒸気バリア層およびガスバリア層を有する、優れたガスバリア性と水蒸気バリア性を併せ持つ紙製バリア包装材料を提供すること目的とする。
【解決手段】　紙基材上に、ポリビニルアルコール層、水蒸気バリア層、水溶性高分子を含有するガスバリア層をこの順に設けることを特徴とする紙製バリア包装材料。特に、ポリビニルアルコール層の塗工量を０．１～５．０ｇ／ｍ$^2$とすることで優れた効果が発現する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
紙基材上に、ポリビニルアルコール層、水蒸気バリア層、水溶性高分子を含有するガスバリア層をこの順に設けることを特徴とする紙製バリア包装材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は食品の包装材または容器やカップなど用いられる紙製バリア材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
紙製の包装材料にガスバリア性（特に、酸素バリア性）を付与することは、包装される各種製品をガスによる劣化、例えば酸素による酸化などから守るために重要である。
従来から、紙製の包装材料へのガスバリア性の付与には、紙基材（原紙）上にガスバリア層として、アルミニウム等の金属からなる金属箔や金属蒸着フィルム、ポリビニルアルコールやエチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等の樹脂フィルム、あるいはこれらの樹脂をコーティングしたフィルム、更に酸化珪素や酸化アルミニウム等の無機酸化物を蒸着したセラミック蒸着フィルム等を紙基材（原紙）に押し出しラミネート、または、貼合する方法が主に用いられてきた。
【０００３】
上記以外のガスバリア性を付与した紙製の包装材料としては、水溶性高分子と無機層状化合物からなるガスバリア性を用いた紙製のガスバリア材料（特許文献１、特許文献２）、被覆層上に特定のビニルアルコール系重合体からなるバリア層を設けた紙製のガスバリア材料（特許文献２）などが開示されている。
【０００４】
また、紙製の包装材料に耐水性（特に、水蒸気バリア性）を付与することも、包装される各種製品を水蒸気による劣化から守るために重要である。
紙製の包装材料への水蒸気バリア性の付与として、紙基材上に水蒸気バリア性に優れる樹脂フィルム、あるいはこれらの水蒸気バリア性に優れる樹脂をコーティングしたフィルム等を紙基材に押し出しラミネート、または、貼合する方法が主に用いられてきた。
これらの方法以外の水蒸気バリア性を付与した紙製の包装材料としては、合成樹脂ラテックス、ワックス及び無機微粒子からなる防湿層を有する包装用紙（特許文献３）が開示されている。
【０００５】
さらに、紙製の包装材料にガスバリア性と水蒸気バリア性の両方を付与した包装材料としては、紙基材にガスバリア性を有する樹脂と水蒸気バリア性を有する樹脂をラミネートした包装材料が知られている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００９－１８４１３８号公報
【特許文献２】特開２００３－０９４５７４号公報
【特許文献３】特開２００５－１６２２１３号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、紙基材(原紙)にガスバリア性を有する樹脂と水蒸気バリア性を有する樹脂をラミネートした包装材料は、ラミネート可能な樹脂の種類などに制限があるため、様々な要求品質に対応できないといった問題があった。
一方、紙基材（原紙）にガスバリア性を有する樹脂、水蒸気バリア性を有する樹脂をコーティングすることによって付与した包装材料は、使用できる樹脂の種類などの制限が少

ないため、様々な要求品質への対応は可能になる。しかしながら、ガスバリア性、水蒸気バリア性の両方を付与した包装材料、例えば、特許文献１あるいは特許文献２のガスバリア性を有す包装材料の上に特許文献３の防湿層を設けた場合、良好な水蒸気バリア性は得られるもののガスバリア性が得られなくなる問題があった。また、特許文献３の防湿層を有する防湿紙の上に特許文献１あるいは特許文献２のガスバリア層を設ける場合、防湿層の表面張力が低くく、はじきによりガスバリア層が均一に形成されないため、十分なガスバリア性を得ることができなかった。

【０００８】

そこで、本発明は、水系塗料の塗工によって設けられた水蒸気バリア層およびガスバリア層を有する、優れたガスバリア性と水蒸気バリア性を併せ持つ紙製バリア包装材料を提供すること目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明は、以下の〔１〕を提供するものである。

〔１〕紙基材上に、ポリビニルアルコール層、水蒸気バリア層、水溶性高分子を含有するガスバリア層をこの順に設けることを特徴とする紙製バリア包装材料。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、水系塗料の塗工によって設けられた水蒸気バリア層およびガスバリア層を有する、優れたガスバリア性と水蒸気バリア性を併せ持つ紙製バリア包装材料を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明は、紙基材上（以下、「原紙」ということがある。）に、ポリビニルアルコール層、水蒸気バリア層、ガスバリア層をこの順に設けることを特徴とする紙製バリア包装材料に関するものである。

【００１２】

本発明の包装材料が優れた水蒸気バリア性およびガスバリア性を併せ持つ理由は次のように推測される。

ポリビニルアルコール層上に、水溶性の塗料を用いて水蒸気バリア層を設けることにより、水溶性の塗料が原紙にはじきを発生せずに浸透し難くなるため、均一な水蒸気バリア層を形成させることができる。また、ガスバリア層に用いられるガスバリア性を有する樹脂としては下記に例示するように水溶性高分子が一般的であり、紙基材（ポリビニルアルコール層を含む）上に、ガスバリア層、水蒸気バリア層を設けた場合、紙基材中の水分や紙基材を経由して浸透する空気中の水分などにより、水溶性高分子を含有するガスバリア層が劣化する。一方、紙基材（ポリビニルアルコール層を含む）上に、耐水性の良好な樹脂を含有する水蒸気バリア層、ガスバリア層をこの順に設けた場合、水蒸気バリア層が紙基材中の水分などのガスバリア層への影響（劣化）を防止することができる。このため、本発明の紙製バリア包装材料は良好な水蒸気バリア性およびガスバリア性を有する。

【００１３】

本発明において、ポリビニルアルコール層に使用されるポリビニルアルコールとしては、特に限定されるものではなく、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、中間ケン化ポリビニルアルコール、低ケン化ポリビニルアルコール、エチレン共重合ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、特殊変性ポリビニルアルコールなどを例示することができ、これらを単独あるいは２種類以上を混合して用いることができる。塗工量は特に制限されるものではないが、片面あたりの乾燥重量で０．１～５．０ｇ／ｍ$^2$の範囲内であることが好ましい。前記範囲より少ないと十分な効果が期待できない。一方、前記範囲より多いと紙基材中の水分や紙基材を経由して浸透する空気中の水分などにより、ポリビニルアルコール層が膨潤あるいは劣化し、ポリビニルアルコール層上に設けた水蒸気バリア層、ガスバリア層に多大な悪影響を及ぼす。

【００１４】
また、ポリビニルアルコール層の形成方法は特に限定されるものではないが、ロッドメタリング式サイズプレス、ポンド式サイズプレス、ゲートロースコーター、スプレーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーターなど公知の塗工装置を用いることができる。
【００１５】
本発明において紙基材とは、パルプ、填料、各種助剤からなるシートである。パルプとしては、広葉樹漂白クラフトパルプ(ＬＢＫＰ)、針葉樹漂白クラフトパルプ(ＮＢＫＰ)、サルファイトパルプなどの化学パルプ、ストーングラインドパルプ、サーモメカニカルパルプなどの機械パルプ、ケナフ、竹、麻などから得られた非木材繊維など用いることができ適宜配合して用いることが可能であるが、これらの中でも、原紙中への異物混入が発生し難い、使用後の紙容器を古紙原料に供してリサイクル使用する際に経時変色が発生し難い、高い白色度を有するため印刷時の面感が良好となり包装材料として使用した場合の使用価値が高くなるなどの理由から化学パルプを用いることが好ましく、広葉樹漂白クラフトパルプ(ＬＢＫＰ)、針葉樹漂白クラフトパルプ(ＮＢＫＰ)を用いることがより好ましい。
【００１６】
填料としてはホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、ゼオライト、合成樹脂填料等の公知の填料を使用することができる。また、硫酸バンドや各種のアニオン性、カチオン性、ノニオン性あるいは、両性の歩留まり向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤や内添サイズ剤等の抄紙用内添助剤を必要に応じて使用することができる。更に、染料、蛍光増白剤、ｐＨ調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等も必要に応じて添加することができる。
【００１７】
紙基材の製造（抄紙）方法は特に限定されるものではなく、公知の長網フォーマー、オントップハイブリッドフォーマー、ギャップフォーマーマシンを用いて、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ抄紙方式で抄紙して紙基材を製造することができる。また、紙基材の一般の塗工紙に用いられる坪量が２５～４００ｇ／ｍ$^2$程度のものが好ましい。
【００１８】
さらに、紙基材の表面を各種薬剤で処理することが可能である。使用される薬剤としては、酸化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、酸素変性澱粉、ポリアクリルアミド、表面サイズ剤、耐水化剤、保水剤、増粘剤、滑剤などを例示することができ、これらを単独あるいは２種類以上を混合して用いることができる。紙基材の表面処理の方法は特に限定されるものではないが、ロッドメタリング式サイズプレス、ポンド式サイズプレス、ゲートロースコーター、スプレーコーター、ブレードコーター、カーテンコーターなど公知の塗工装置を用いることができる。
【００１９】
本発明において、水蒸気バリア層に含有させる水蒸気バリア性樹脂（以下、樹脂ということがある。）としては、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成接着剤、を単独あるいは２種類以上混合して使用することができる。なお、水蒸気バリア性に問題がない程度であれば、ポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成接着剤、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパクなどのタンパク質類、酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などの澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体などの水溶性高分子を上記樹脂と併用することも可能である。
【００２０】
本発明において、水蒸気バリア層に顔料を含有させることは、水蒸気バリア層とガスバ

リア層の密着性の点から好ましい。顔料としてはカオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料および密実型、中空型、またはコアーシェル型などの有機顔料などを単独または２種類以上混合して使用することができる。これらの顔料の中でも、水蒸気バリア性向上、酸素バリア層の浸透抑制の両方の観点から、カオリンなどのアスペクト比の大きい顔料を主成分とすることが好ましい。

【００２１】

水蒸気バリア層に顔料を含有させる場合、樹脂と顔料の配合量は、顔料（乾燥重量）１００重量部に対して、樹脂（乾燥重量）５～２００重量部の範囲で使用されることが好ましく、より好ましくは樹脂２０～１５０重量部である。また、水蒸気バリア層には、樹脂、顔料の他、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を使用することができる。

【００２２】

本発明において、水蒸気バリア層の塗工量は、乾燥重量で５～３０ｇ／ｍ$^2$とすることが好ましく、８～２５ｇ／ｍ$^2$、１０～２０ｇ／ｍ$^2$であることがさらに好ましい。塗工量が５ｇ／ｍ$^2$以下であると原紙を塗工液が完全に被覆することが困難となり、十分な水蒸気バリア性が得られない、ガスバリア層が紙基材に浸透するため、均一なガスバリア性が得られない問題がある。一方、３０ｇ／ｍ$^2$以上であると、塗工時の乾燥負荷が大きくなり、操業面、コスト面の両方の観点より好ましくない。

【００２３】

本発明において、ガスバリア層に使用される水溶性高分子としては、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、エチレン共重合ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなどを例示することができる。これらの中では、ガスバリア性の点から、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースが好ましい。また、ガスバリア性に問題を生じない程度に、ガスバリア層に顔料を配合することができ、顔料としてはカオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料および密実型、中空型、またはコアーシェル型などの有機顔料などを単独または２種類以上混合して使用することができる。さらに、ガスバリア層には、水溶性高分子、顔料の他、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を使用することができる。

本発明において、ガスバリア層の塗工量は、乾燥重量で０．２～１０ｇ／ｍ$^2$とすることが好ましい。塗工量が０．２／ｍ$^2$未満であると均一なガスバリア層を形成することができないため、十分なガスバリア性が得られない問題がある。一方、０．２～１０ｇ／ｍ$^2$以上であると、塗工時の乾燥負荷が大きくなり、操業面、コスト面の両方の観点より好ましくない。

【００２４】

本発明において、水蒸気バリア層、ガスバリア層の塗工方法については特に限定されるものではなく、公知の塗工装置を用いることができる。例えば、ブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、サイズプレスコーター、ゲートロールコーターなどが挙げられる。また、塗工層を乾燥させる手法としては、例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ、シリンダードライヤー等の通常の方法が用いられる。

【００２５】

本発明において、紙基材上に水蒸気バリア層、ガスバリア層を設けた紙製バリア包装材料に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル重合体などのシーラント層を設け

ることができる。シーラント層の積層方法については特に制限されるものではないが、従来の溶融押し出しラミ法やフィルムを用いたドライラミ法、直接溶融コート法など公知の方法を用いることができる。

【実施例】

【００２６】

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、もちろんこれらの例に限定される物ではない。なお、特に断らない限り、例中の部および％は、それぞれ重量部、重量％を示す。なお、塗工液及び得られた機能性紙について以下に示す様な評価法に基づいて試験を行った。

【００２７】

（評価方法）

（１）水蒸気透過度：温度４０±０．５℃、相対湿度９０±２％の条件下で、透湿度測定器(Ｄｒ．Ｌｙｓｓｙ社製、Ｌ８０－４０００)を用いて測定した。

（２）酸素透過度：ＭＯＣＯＮ社製ＯＸ－ＴＲＡＮ２／２１を使用し、２３℃-０％ＲＨ条件で測定した。

【００２８】

[実施例１]

(紙基材の作製)

カナダ式標準ろ水度(ＣＳＦ)５００ｍｌの広葉樹クラフトパルプ(ＬＢＫＰ)とＣＳＦ５３０ｍｌの針葉樹クラフトパルプ(ＮＢＫＰ)を８０/２０の重量比で配合して、原料パルプとした。原料パルプスラリーに、乾燥紙力増強剤として分子量２５０万のポリアクリルアミド(ＰＡＭ)を対絶乾パルプ重量あたり０．１％、サイズ剤としてアルキルケテンダイマー(ＡＫＤ)を対絶乾パルプ重量あたり０．３５％、湿潤紙力増強剤としてポリアミドエピクロロヒドリン(ＰＡＥＨ)系樹脂を対絶乾パルプ重量あたり０．１５％、さらに歩留剤として分子量１０００万のポリアクリルアミド(ＰＡＭ)を対絶乾パルプ重量あたり０．０８％添加した後、デュオフォーマーＦＭ型抄紙機にて３００ｍ／ｍｉｎの速度で抄紙し、坪量５９ｇ/ｍ$^2$の紙を得た。次いで、得られた紙に固形分濃度５％に調製したサイズプレス液(ポリビニルアルコール(クラレ社製ＰＶＡ１１７))をロッドメタリングサイズプレスで、片面あたり１．０ｇ／ｍ$^2$塗工、乾燥し、坪量６０ｇ／ｍ$^2$の原紙を得た。得られた原紙をチルドカレンダーを用いて、速度３００ｍｉｎ/ｍ、線圧５０ｋｇｆ/ｃｍ 1パスにて平滑処理を行った。

【００２９】

(水蒸気バリア層用塗工液の調製)

大粒径エンジニアードカオリン（イメリス社製バリサーフＨＸ）に分散剤としてポリアクリル酸ソーダを添加し（対無機顔料０．２部）、セリエミキサーで分散して固形分濃度５５%の大粒径カオリンスラリーを調製した。得られたカオリンスラリー中に防湿ラテックス(日本ゼオン社製ＰＮＴ７８６８)を対顔料１００部(固形分)となるように配合し、固形分濃度５０％の塗工液Ａを得た。

【００３０】

(ガスバリア層用塗工液の調製)

ポリビニルアルコール(クラレ社製、ＰＶＡ１１７)を固形分濃度１０％となるよう調製し、塗工液Ｂを得た。

【００３１】

(紙製バリア包装材料の作製)

得られた原紙上に塗工液Ａを塗工量（乾燥重量）１２ｇ/ｍ$^2$となるよう塗工速度３００ｍ/ｍｉｎでブレードコーターを用いて片面塗工、乾燥した後、その上に塗工液Ｂを塗工量（乾燥）２．０ｇ/ｍ$^2$となるよう塗工速度３００ｍ/ｍｉｎでロールコーターを用いて片面塗工し、紙製バリア包装材料を得た。

【００３２】

[実施例２]

サイズプレス液の塗工量（乾燥重量）を０．５ｇ/ｍ$^2$に変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３３】

[実施例３]

サイズプレス液の種類をカチオン変性ＰＶＡ(クラレ社製、Ｃ－５０６)に変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３４】

[実施例４]

サイズプレス液の種類を部分ケン化ＰＶＡ(クラレ社製、２１７)に変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３５】

[実施例５]

サイズプレス液の種類を低重合度ＰＶＡ(クラレ社、１０５)に変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３６】

[比較例１]

原紙へのサイズプレス処理を実施しない以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３７】

[比較例２]

サイズプレス液の種類を酸化澱粉(日本コーンスターチ社製、ＳＫ－２０)に変更し、塗工液の濃度を５％から８％へ変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３８】

[比較例３]

サイズプレス液の種類をヒドロキシエチルエーテル化澱粉(ｔａｔｅ＆ｌｙｌｅ社、エチレックス２０３５、略称：ＨＥＳ)に変更し、塗工液の濃度を５％から８％へ変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００３９】

[比較例４]

サイズプレス液の種類をカチオン化澱粉(エムスランドスターチ社製、ＥＭＣＡＴ　ＴＯＣ)に変更し、塗工液の濃度を５％から８％へ変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００４０】

[比較例５]

サイズプレス液の種類をカルボキシメチルセルロース(日本製紙ケミカル社製、Ａ０４ＳＨ)に変更し、塗工液の濃度を５％から３％へ変更した以外は実施例１と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

【００４１】

【表１】

| | サイズプレス液 | 水蒸気透過度 | 酸素透過度 |
|---|---|---|---|
| | | $g/m^2 \cdot day$ | $ml/m^2 \cdot day$ |
| 実施例1 | 完全ケン化PVA | 220 | 1.0 |
| 実施例2 | 完全ケン化PVA | 240 | 1.0 |
| 実施例3 | カチオン変性PVA | 220 | 1.0 |
| 実施例4 | 部分ケン化PVA | 220 | 1.0 |
| 実施例5 | 低重合度PVA | 220 | 1.0 |
| 比較例1 | 水 | 300 | 1.0 |
| 比較例2 | 酸化澱粉 | 290 | 1.0 |
| 比較例3 | HES | 280 | 1.0 |
| 比較例4 | カチオン化澱粉 | 280 | 1.0 |
| 比較例5 | CMC | 260 | 1.0 |

フロントページの続き

(72)発明者　中山　武史
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社総合研究所内
(72)発明者　加藤　正嗣
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社総合研究所内
(72)発明者　茶谷　明伸
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社総合研究所内

Ｆターム(参考) 3E086 AD06 BA04 BA14 BA15 BA24 BB02 BB05 BB71 CA01 DA08
4F100 AC03 AK01D AK21B AN01 AR00C BA04 BA07 DG10A EH46 GB23 JB09D JD02D JD04C
4L055 AA02 AA03 AC06 AG27 AG64 AG72 AH17 AH37 AJ02 GA05 GA47