(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3643651号
(P3643651)
(45)発行日　平成17年4月27日(2005.4.27)　(24)登録日　平成17年2月4日(2005.2.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 29/04	C08L 29/04	A
C08K 5/09	C08K 5/09	
D21H 27/30	D21H 27/30	C

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-210841
(22)出願日　平成8年8月9日(1996.8.9)
(65)公開番号　特開平10-53683
(43)公開日　平成10年2月24日(1998.2.24)
審査請求日　平成14年9月20日(2002.9.20)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(72)発明者　梅村　芳海
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　宮崎　弘年
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社テクノソフト内

審査官　宮本　純

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紙表面への溶融押出ラミネート用樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビニルエステル類の単独重合体のけん化物からなるポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部と、一般式（Ｉ）（Ｒ－ＣＯＯ）$_x$Ｍ・・・（Ｉ）（式中、Ｒは炭素数８以上の炭化水素基、Ｍは水素原子又は１価もしくは２価の金属を示し、ｘはＭの原子価を示す。なお、ｘが２のときは二個のＲは互いに同じものでも異なるものでもよい。）で表される脂肪酸及びその塩の中から選ばれた少なくとも一種（Ｂ）０．０１～１０重量部及び可塑剤とを含有することを特徴とする紙表面への溶融押出ラミネート用樹脂組成物。
【請求項２】
少なくとも片面に、請求項１記載の樹脂組成物からなるラミネート層を有することを特徴とするラミネート紙。
【請求項３】
紙基材の少なくとも片面に、請求項１記載の樹脂組成物を溶融押出ラミネートすることを特徴とするラミネート紙の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、紙表面への溶融押出ラミネート用樹脂組成物、ラミネート紙及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、ラミネート層と紙との接着性が良好で、かつバリヤー性に優れたラミネート紙を与える溶融押出ラミネート用樹脂組成物、上記性質を有するラミネー

ト紙及び該樹脂組成物を用いてこのラミネート紙を製造する方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、紙にバリヤー性を付与するために、ポリエチレン等を溶融押出ラミネートすることが行われている。しかしながら、この場合、ポリエチレンと紙とは接着性が小さいため、３００℃前後のポリエチレンの酸化反応を伴うような高温で押し出す必要があり、作業性及び条件コントロール等が困難である。また得られたポリエチレンラミネート紙は、使用後、樹脂と紙との分離が困難であり、紙の回収ができないことが大きな問題となっている。

【０００３】

また、紙にポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を水溶液の状態で塗布した後、乾燥することにより、紙にバリヤー性を付与したり、再湿接着テープとして使用することが行われている。該ラミネート紙は水溶性樹脂をラミネートしているため、使用後樹脂と紙の分離が容易であり、古紙の再利用が可能となる。しかしながら、この方法は紙の空隙率が大きく、浸透性が大きい紙の場合には、バリヤー性被膜が形成されにくく、良好なラミネート紙を安定に製造することができない上、水溶液で塗布した場合、その水分を蒸発させるためのエネルギーコストが高くつくのを免れないなどの問題がある。

一方、特開平２－１９１７９９号公報記載のように、水溶性とホットメルト性を兼ね備えたポリビニルアルコール系樹脂を紙に溶融押出ラミネートする方法を用いれば、水を使うことなく効率的に紙と樹脂層からなる積層物を製造することができ、良好なバリヤー性を有するラミネート紙が得られる。しかしながら、この方法は疎水性のサイズ剤を用いた紙等に高速でラミネートする場合には、樹脂層と紙との接着性が不充分となるという問題を有し、その改善が望まれていた。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、疎水性のサイズ剤を用いた紙などに対しても、ラミネート層と紙との接着性が良好で、かつバリヤー性に優れる上、古紙の再利用が可能なラミネート紙を与える紙表面への溶融押出ラミネート用樹脂組成物、及びこの樹脂組成物を用いてなる上記の好ましい性質を有するラミネート紙を提供することを目的とするものである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルアルコール系樹脂と特定の脂肪酸やその塩及び可塑剤とを、所定の割合で含有する樹脂組成物が、前記紙表面への溶融押出ラミネート用樹脂組成物として、その目的に適合しうることを見出した。また、少なくとも片面に、該樹脂組成物からなるラミネート層を有するラミネート紙が、前記の好ましい性質を有するラミネート紙として、その目的に適合しうることをも見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部と、一般式（Ｉ）（Ｒ－ＣＯＯ）$_x$Ｍ・・・（Ｉ）

（式中、Ｒは炭素数８以上の炭化水素基、Ｍは水素原子又は１価もしくは２価の金属を示し、ｘはＭの原子価（具体的にはＭが水素原子やアルカリ金属などの１価の金属のときは１、Ｍがアルカリ土類金属などの２価の金属のときは２）を示す。なお、ｘが２のときは二個のＲは互いに同じものでも異なるものでもよい。）

で表される脂肪酸及びその塩の中から選ばれた少なくとも一種（Ｂ）０．０１～１０重量部及び可塑剤とを含有することを特徴とする紙表面への溶融押出ラミネート用樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、少なくとも片面に、上記樹脂組成物からなるラミネート層を有することを特徴とするラミネート紙、及び紙基材の少なくとも片面に、上記樹脂組成物を溶融押出ラミネートすることを特徴とするラミネート紙の製造方法をも提供するものである。

【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明の樹脂組成物において、（Ａ）成分として用いられるポリビニルアルコール系樹脂とは、ビニルエステル類の単独重合体のけん化物であり、熱溶融可能なものである。ここで、ビニルエステル類としては、例えば、ギ酸ビニル，酢酸ビニル，プロピオン酸ビニル，酪酸ビニル，イソ酪酸ビニル，バーサチック酸ビニル，カプロン酸ビニル，カプリル酸ビニル，カプリン酸ビニル，ラウリル酸ビニル，パルミチン酸ビニル，ステアリン酸ビニル，オレイン酸ビニル，ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、これらの中で、工業的に生産され、コスト的に有利な酢酸ビニルが好適である。
【０００７】
該ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は熱溶融可能であれば特に限定はないが、溶融押出後の被膜強度や、易溶融成形性を考慮すると、粘度平均重合度で２００～５０００であることが好ましく、３００～２０００であることがより好ましく、中でも３００～１０００であることが特に好ましい。
また重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）を高くすることで、溶融押出時にウェブの横幅が収縮するいわゆるネッキングを低減させることができる。通常のポリビニルアルコール系樹脂のＭｗ／Ｍｎは２．０～２．５であるが、本発明においては、好ましくは２．８以上のポリビニルアルコール系樹脂を用いることで、ネッキングの低減されたラミネート紙を製造することが可能となる。
なお、このＭｗ及びＭｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、標準プルランを基準として測定した値である。
【０００８】
該ポリビニルアルコール系樹脂のけん化度は熱溶融可能であれば特に限定がなく広い範囲で選ばれるが、溶融押出後の被膜の強度や靭性を考慮すると、４０～１００モル％の範囲が好ましい。
さらにポリビニルアルコール系樹脂のメルトインデックスは接着性、被膜強度、生産性等を考慮して、通常１～２００ｇ／１０分、好ましくは５～１００ｇ／１０分、より好ましくは１０～５０ｇ／１０分の範囲である。なお、このメルトインデックスは、温度１９０℃、荷重２１６０ｇの条件で測定した値である。
本発明においては、この（Ａ）成分のポリビニアルコール系樹脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。
本発明の樹脂組成物においては、ラミネート層と紙と接着性を向上させるために、（Ｂ）成分として、一般式（Ｉ）
$(R-COO)_xM$・・・（Ｉ）
（式中、Ｒ，Ｍおよびｘは前記の通り。）で表される脂肪酸やその塩が用いられる。
【０００９】
上記一般式（Ｉ）において、Ｒは炭素数８以上の炭化水素基であればよく、特に制限はないが、炭素数８～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。特に、本発明の効果が顕著に発揮される点から、分岐状のものより直鎖状のものの方が好適である。また、Ｍのうちのアルカリ金属としては、例えばナトリウム，カリウム，リチウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えばカルシウム，マグネシウムなどが挙げられ、その他の２価の金属としては、例えば亜鉛などが挙げられる。
このような脂肪酸やその塩としては、例えばラウリン酸，ミリスチン酸，パルミチン酸，ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸，リノール酸，リノレン酸等の不飽和脂肪酸、さらにはこれら脂肪酸の塩、具体的にはラウリン酸のナトリウム，カリウム，亜鉛塩、オレイン酸のナトリウム，カリウム，亜鉛塩等が挙げられる。
【００１０】
この（Ｂ）成分の脂肪酸やその塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。また、その配合量は、前記（Ａ）成分のポリビニルアルコール系樹脂１００重量部に対して、０．０１～１０重量部の範囲である。この配合量が０．０１重量部未満では

ラミネート層と紙基材との接着性の向上効果が充分に発揮されず、１０重量部を超えるとむしろ接着性が低下する傾向が見られる。ラミネート層と紙基材との接着性などの面から、この（Ｂ）成分の好ましい配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．０５～５重量部、より好ましくは０．１～５重量部の範囲であり、特に０．５～３重量部の範囲が好適である。

本発明の樹脂組成物においては、ポリビニルアルコール系樹脂の融点を低下させ、柔軟性と靭性を付与するために、可塑剤を添加する。この可塑剤としては、本発明の特性を失わない範囲内で公知のものを使用することができる。例えば、グリセリン，ジグリセリン，ポリエチレングリコール，ポリプロピレングリコール，ソルビトールあるいはグリセリン等の多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物等が挙げられる。これらの可塑剤は単独で使用するばかりでなく数種類を混合して使用することもできる。可塑剤の添加量としては特に限定はないが、（Ａ）成分のポリビニルアルコール系樹脂１００重量部に対して、１００重量部以下の範囲が好ましく、特に２０重量部以下の範囲が好適である。

【００１１】

本発明の樹脂組成物においては、所望により、充填材を配合することができる。この充填材を配合することにより、被膜の硬度、剛性を向上させることができ、さらには水崩壊性、生分解性の速度を調整したり、被膜を不透明化したり、被膜のブロッキング防止性を発現させ、印刷性を適性化することができる。またこの充填材は、樹脂組成物を紙の表面に溶融押出ラミネートした後、樹脂組成物被膜に振りかけてもよい。

この充填材の添加量は、（Ａ）成分のポリビニルアルコール系樹脂１００重量部に対して、２００重量部以下であるのが好ましい。この添加量が２００重量部を超えるとラミネート層と紙基材との接着性が著しく低下することがある。接着性などの面から、この充填材のより好ましい添加量は、（Ａ）成分の樹脂１００重量部に対して、５０重量部以下であり、特に１０重量部以下が好適である。

この充填材の具体的な例としては、タルク，クレー，炭酸カルシウム，シリカ，マイカ，アルミナ，酸化チタン，酸化ジルコニウム，窒化ホウ素，窒化アルミニウム，ガラス等の無機充填材、及び尿素－ホルマリン系樹脂，メラミン－ホルマリン系樹脂等の有機充填材が挙げられる。これら充填材の粒子径はその使用目的により適宜選定されるが、一般には０．１～１００μｍの範囲であり、特に被膜膜の平滑性、強度、紙との接着性等を考慮すると０．５～３０μｍの範囲が好ましい。

【００１２】

本発明の樹脂組成物においては、所望により、上記可塑剤及び充填材以外にも種々の添加剤、例えば着色剤，酸化防止剤，加工安定剤，耐候安定剤，紫外線吸収剤，難燃剤，発泡剤，帯電防止剤，滑剤，離型剤，香料，補強材等を配合することができる。これらの種類には特に制限はなく、本発明の特性を失わない範囲内で公知のものが使用可能である。また添加量も本発明の特性を失わなければ特に制限はない。これらの添加剤は単独で使用するばかりでなく、複数の添加剤を配合することが可能である。また、本発明の特性を失わない程度に他の熱可塑性樹脂をブレンドしてもよい。

本発明の樹脂組成物の調製方法については特に制限はなく、例えば（Ａ）成分のポリビニルアルコール系樹脂に、（Ｂ）成分の脂肪酸やその塩及び可塑剤と、必要に応じて用いられる各種添加成分を単に配合して調製してもよく、また、各成分を混合したのち、溶融混練してペレット化してもよい。さらには、溶融混練機に、（Ａ）成分の樹脂、（Ｂ）成分の脂肪酸やその塩、可塑剤及び所望により用いられる各種添加成分を、別々に一定割合で仕込みながら、混練し、ペレット化してもよい。

【００１３】

本発明の樹脂組成物の形状としては、ペレット，チップ，フレーク及び粉砕された粒子などが挙げられるが、溶融押出ラミネート機に仕込む際に噛み込み不良等のトラブルが生じなければ、これら以外の形状でも問題はない。

本発明のラミネート紙は、片面又は両面に、前記樹脂組成物からなる溶融押出ラミネー

ト層を有するものであって、該ラミネート層の厚みとしては、５～５０μｍの範囲が好ましく、特に８～４０μｍの範囲が好適である。

このラミネート紙に用いられる紙基材の種類については特に制限はなく、一般にバリヤー紙、あるいはラミネート紙に用いられる紙が使用可能であり、例えば上質紙，中質紙，下級紙，グラビア紙，アート紙，コート紙，水溶性紙等が挙げられる。

また、片面のみにラミネートする場合には、その反対面がコートされていたり、印刷されていたり、ポリ塩化ビニなどのプラスチックでラミネートされていてもよい。なお、この紙基材には、ビニロン系やアクリル系などの合成紙や不織布も包含される。

【００１４】

本発明の方法においては、これらの紙基材の片面又は両面に、前記樹脂組成物を溶融押出ラミネートすることにより、所望のラミネート紙を製造する。この際、溶融押出ラミネート機が使用されるが、この溶融押出ラミネート機は、一軸又は二軸以上の複数のスクリューを有する押出機にＴダイを取り付け、押出機中で溶融混練させた樹脂組成物をＴダイよりウェブとして押出し、ニップロールと冷却ロールの間で紙基材と圧着し、ラミネート紙を製造する装置である。Ｔダイの幅、形状、及びＴダイから冷却ロールまでのエアーギャップについては特に制限はない。本発明の樹脂組成物は溶融押出ラミネートした際、紙基材との接着力が大きいので、ポリエチレンを用いる場合のような高温は必要なく、２００℃前後の押出温度にて溶融押出ラミネートを行うことができ、またラインスピード３０～５００ｍ／分程度、好ましくは５０～４００ｍ／分の高速でラミネートしても良好な接着性を有するラミネート紙を製造することができる。

このようにして得られたラミネート紙は、再湿接着剤を有するテープ，剥離紙の原紙，印刷用紙，包装紙，熱転写紙等に用いられる。

【００１５】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中特に断りのない限り「部」は重量基準を表す。また、メルトインデックスは温度１９０℃、荷重２１６０ｇでの値である。

実施例１

粘度平均重合度５００、けん化度７３モル％、Ｍｗ／Ｍｎが２．４、メルトインデックスが２.０ｇ／１０分の部分けん化ポリビニルアルコール粉末を５０℃で２４時間減圧乾燥した後、ラウリン酸ナトリウムをポリビニルアルコール１００部に対して１部及び可塑剤としてポリエチレングリコール１０部を添加し、スクリュー径２５ｍｍの二軸押出機に供給し、１９０℃で溶融押出することでペレットを作製した。得られたペレットを、Ｔダイを取り付けたスクリュー径４０ｍｍの１軸押出機に供給し、１９５℃で押出し、エアーギャップ９ｃｍを経由して予め準備した坪量５8.５ｇ／m^2の上質紙に速度１００ｍ／分、樹脂層厚１０μｍでラミネートした。溶融押出ラミネート時の運転状況は良好であり、また得られたラミネート紙の紙とラミネート層との接着力も良好であった。

【００１６】

実施例２

粘度平均重合度４００、けん化度７３モル％、Ｍｗ／Ｍｎが２.４、メルトインデックスが１５ｇ／１０分のポリビニルアルコールを用いた以外は、実施例１と同様にしてラミネートした。溶融押出ラミネート時の運転状況は良好であり、また得られたラミネート紙の紙とラミネート層との接着力も極めて良好であった。

【００１７】

実施例３

粘度平均重合度６００、けん化度７３モル％のポリビニルアルコール６０部と、粘度平均重合度２８０、けん化度７３モル％のポリビニルアルコール４０部とをブレンドしてなるＭｗ／Ｍｎが２.９、メルトインデックスが１３ｇ／１０分のポリビニルアルコールを用いた以外は、実施例１と同様にしてラミネートした。溶融押出ラミネート時の運転状況は良好であり、ネッキングの少ないラミネート紙が得られた。またラミネート紙の紙とラ

ミネート層との接着力も極めて良好であった。

【００１８】

比較例１

ラウリン酸ナトリウム及び可塑剤を配合しなかったこと以外は、実施例１と同様にしてラミネートした。溶融押出ラミネート時の運転状況は良好であったが、得られたラミネート紙の紙とラミネート層との接着力は充分でなかった。

【００１９】

比較例２

ラウリン酸ナトリウムの配合量をポリビニルアルコール１００部に対し、０．００５部に変え、可塑剤を配合しなかった以外は、実施例１と同様にしてラミネートした。溶融押出ラミネート時の運転状況は良好であったが、得られたラミネート紙の紙とラミネート層との接着力は充分でなかった。

【００２０】

比較例３

ラウリン酸ナトリウムの配合量をポリビニルアルコール１００部に対し、１５部に変え、可塑剤を配合しなかった以外は、実施例１と同様にしてラミネートした。溶融押出ラミネート時の運転状況は良好であったが、得られたラミネート紙の紙とラミネート層との接着力は充分でなかった。

実施例１～３及び比較例１～３の結果を第１表にまとめて示す。

【００２１】

【表１】

第１表

	脂肪酸又はその塩		ﾒﾙﾄｲﾝﾃﾞｯｸｽ	接着性[1)]
	種類	配合量（部）	（ｇ／１０分）	
実施例１	ラウリン酸Ｎａ	1	2.0	○
実施例２	ラウリン酸Ｎａ	1	15	◎
実施例３	ラウリン酸Ｎａ	1	13	◎
比較例１	—	—	2.0	×
比較例２	ラウリン酸Ｎａ	0.005	2.0	×
比較例３	ラウリン酸Ｎａ	15	2.0	×

【００２２】

注）接着性：紙とラミネート層のＴ字剥離試験を行い、次の判定基準に従い接着性を評価した。

◎：紙の材破率８０％以上

○：紙の材破率５０％以上８０％未満

△：紙の材破率３０％以上５０％未満

×：紙の材破率３０％未満～紙とラミネート層の完全界面剥離

【００２３】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、疎水性のサイズ剤を用いた紙などに対しても、ラミネート層と紙との接着性が良好で、かつバリヤー性に優れる上、古紙の再利用が可能なラミネート紙を与えることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０１－３０８４４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８７８９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１９１７９９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０１５２４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 29/04
C08K 5/09- 5/098
D21H 27/30
B32B 27/30