

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5350776号
(P5350776)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl.		F 1	
B 3 2 B	5/02	(2006.01)	B 3 2 B 5/02 A
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-334370 (P2008-334370)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成20年12月26日(2008.12.26)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(65) 公開番号	特開2010-155363 (P2010-155363A)	(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
(43) 公開日	平成22年7月15日(2010.7.15)	(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
審査請求日	平成23年10月3日(2011.10.3)	(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	熊本 吉晃 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株 式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均繊維径が200nm以下のセルロース繊維で、前記セルロース繊維を構成するセルロースのカルボキシル基含有量が0.1~2mmol/gである前記セルロース繊維を含むセルロース繊維層と、25で固体の油性成分を含む疎水化剤層との組み合わせを有しているガスバリア性積層体。

【請求項2】

基材となる成形体表面に、平均繊維径が200nm以下のセルロース繊維で、前記セルロース繊維を構成するセルロースのカルボキシル基含有量が0.1~2mmol/gである、前記セルロース繊維を含むセルロース繊維層と、25で固体の油性成分を含む疎水化剤層との組み合わせを有しているガスバリア性積層体。

【請求項3】

基材上に、セルロース繊維層と疎水化剤層がこの順序で積層された組み合わせを1又は2以上有しており、基材と反対側の最上層が疎水化剤層である、請求項2記載のガスバリア性積層体。

【請求項4】

基材上に、疎水化剤層とセルロース繊維層がこの順序で積層された組み合わせを1又は2以上有しており、基材と反対側の最上層がセルロース繊維層である、請求項2記載のガスバリア性積層体。

【請求項5】

10

20

前記 25 で固体の油性成分の融点が 30 ~ 150 のものである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のガスバリア性積層体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のガスバリア性積層体の製造方法であって、前記製造方法が (a) 工程と (b) 工程を有しており、

(a) 工程が、

(a-1) 基材となる成形体に対して又は成形用の硬質表面に対して、セルロース繊維を含む懸濁液を供給し付着させてセルロース繊維層を形成する工程、又は

(a-2) 基材となる成形体に対して又は成形用の硬質表面に対して、疎水化剤を含むエマルジョンを供給し付着させて疎水化剤層を形成する工程を有しており、

(b) 工程が、

(b-1) セルロース繊維層の上に疎水化剤層を形成する工程、又は

(b-2) 疎水化剤層の上にセルロース繊維層を形成する工程を有しており、

(a-1) 工程と (b-1) 工程の組み合わせを 1 又は 2 回以上繰り返すか、或いは (a-2) 工程と (b-2) 工程の組み合わせを 1 又は 2 回以上繰り返す、ガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項 7】

ガスバリア性積層体を形成した後に、加熱工程を有する請求項 6 記載のガスバリア性積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性が優れた包装用フィルム等として使用できるガスバリア性積層体とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現状の酸素、水蒸気等のガスバリア材料は、主として化石資源から製造されているため、非生分解性であり、焼却処分せざるを得ない。そこで、再生産可能なバイオマス为原料として、生分解性のある酸素バリア材料を製造することが検討されている。

【0003】

特許文献 1 は、ポリウロン酸を含む水溶性多糖類を原料とするガスバリア用材料に関する発明であり、高湿度雰囲気におけるガスバリア性が劣化するおそれがある。また、水蒸気バリア性に改善の余地がある。

【0004】

特許文献 2 は、微結晶セルロースを含有するコーティング剤と、それを基材に塗布した積層材料に関する発明である。原料となる微結晶セルロース粉末は、平均粒径が 100 μm 以下のものが好ましいことが記載され、実施例では、平均粒径が 3 μm と 100 μm のものが使用されているだけであり、後述の繊維の微細化処理についての記載は一切なく、塗布したコーティング剤層の緻密性や膜強度、基材との密着性に改善の余地がある。

【0005】

特許文献 3 には微細セルロース繊維に関する発明が開示されており、コーティング材として使用できる可能性が記載されているが、具体的な効果が示された用途については記載されていない。

【0006】

非特許文献 1 には、水蒸気バリア等のガスバリア性を発揮することについての開示は全くなされていない。

【特許文献 1】特開 2001 - 334600 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 348522 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 1728 号公報

【非特許文献 1】Bio MACROMOLECULES Volume7, Number6, 2006年 6 月, Published by th

10

20

30

40

50

e American Chemical Society

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、特に水蒸気バリア性が優れた積層フィルム等を得ることができるガスバリア性積層体と、その製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、課題の解決手段として、下記の各発明を提供する。

1．平均繊維径が200nm以下のセルロース繊維で、前記セルロース繊維を構成するセルロースのカルボキシル基含有量が0.1～2mmol/gである前記セルロース繊維を含むセルロース繊維層と、25で固体の油性成分を含む疎水化剤層との組み合わせを有しているガスバリア性積層体。

10

2．基材となる成形体表面に、平均繊維径が200nm以下のセルロース繊維で、前記セルロース繊維を構成するセルロースのカルボキシル基含有量が0.1～2mmol/gである、前記セルロース繊維を含むセルロース繊維層と、25で固体の油性成分を含む疎水化剤層との組み合わせを有しているガスバリア性積層体。

3．基材上に、セルロース繊維層と疎水化剤層がこの順序で積層された組み合わせを1又は2以上有しており、基材と反対側の最上層が疎水化剤層である、請求項2記載のガスバリア性積層体。

20

4．基材上に、疎水化剤層とセルロース繊維層がこの順序で積層された組み合わせを1又は2以上有しており、基材と反対側の最上層がセルロース繊維層である、請求項2記載のガスバリア性積層体。

5．前記25で固体の油性成分の融点が30～150のものである、請求項1～4のいずれか1項記載のガスバリア性積層体。

6．請求項1～5のいずれか1項記載のガスバリア性積層体の製造方法であって、前記製造方法が(a)工程と(b)工程を有しており、

(a)工程が、

(a-1)基材となる成形体に対して又は成形用の硬質表面に対して、セルロース繊維を含む懸濁液を供給し付着させてセルロース繊維層を形成する工程、又は

30

(a-2)基材となる成形体に対して又は成形用の硬質表面に対して、疎水化剤を含むエマルジョンを供給し付着させて疎水化剤層を形成する工程を有しており、

(b)工程が、

(b-1)セルロース繊維層の上に疎水化剤層を形成する工程、又は

(b-2)疎水化剤層の上にセルロース繊維層を形成する工程を有しており、

(a-1)工程と(b-1)工程の組み合わせを1又は2回以上繰り返すか、或いは(a-2)工程と(b-2)工程の組み合わせを1又は2回以上繰り返す、ガスバリア性積層体の製造方法。

7．ガスバリア性積層体を形成した後に、加熱工程を有する請求項6記載のガスバリア性積層体の製造方法。

40

【0009】

本発明というガスバリアとは、酸素、窒素、炭酸ガス、有機性蒸気、水蒸気等の各種ガス、リモネン、メントール等の香気物質に対する遮蔽機能のことをいう。

【発明の効果】

【0010】

本発明のガスバリア性積層体は、ガスバリア性が良く、特に非常に高い水蒸気バリア性を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

<ガスバリア性積層体>

50

本発明のガスバリア性積層体は、少なくともセルロース繊維層と疎水化剤層との組み合わせを有するものであり、必要に応じて他の層を有していてもよい。

【0012】

本発明のガスバリア性積層体は、基材となる成形体を有していないものと、基材となる成形体を有しているもののいずれかにすることができる。

【0013】

〔セルロース繊維層〕

セルロース繊維層は、以下に説明する特定のセルロース繊維を含む層であり、本願発明の課題を解決できる範囲で他の成分を含有してもよい。

【0014】

セルロース繊維層の厚みは、ガスバリア性の程度や用途に応じて適宜設定することができるが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0015】

本発明で用いるセルロース繊維は、平均繊維径が 200 nm 以下のものであり、好ましくは $1 \sim 200 \text{ nm}$ 、より好ましくは $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、更に好ましくは $1 \sim 50 \text{ nm}$ のものである。平均繊維径は、実施例に記載の測定方法により、求められるものである。

【0016】

本発明で用いるセルロース繊維を構成するセルロースのカルボキシル基含有量は、高いガスバリア性を得ることができる観点で、 $0.1 \sim 2 \text{ mmol/g}$ であり、好ましくは $0.4 \sim 2 \text{ mmol/g}$ 、より好ましくは $0.6 \sim 1.8 \text{ mmol/g}$ であり、更に好ましくは $0.6 \sim 1.6 \text{ mmol/g}$ である。カルボキシル基含有量は、実施例に記載の測定方法により、求められるものである。カルボキシル基含有量が 0.1 mmol/g 未満であると、後述の繊維の微細化処理を行っても、セルロース繊維の平均繊維径が 200 nm 以下とならず、性能の良好なガスバリア性積層体を得ることが困難となる。

【0017】

なお、本発明で用いるセルロース繊維は、セルロース繊維を構成するセルロースのカルボキシル基含有量が上記範囲のものであるが、実際の製造過程における酸化処理等の制御状態によっては、酸化処理後のセルロース繊維中に前記範囲を超えるものが不純物として含まれることもあり得る。

【0018】

本発明で用いるセルロース繊維は、平均アスペクト比が $10 \sim 1,000$ 、好ましくは $10 \sim 500$ 、より好ましくは $100 \sim 350$ のものである。平均アスペクト比は、実施例に記載の測定方法により、求められるものである。

【0019】

本発明で用いるセルロース繊維は、例えば、次の方法により製造することができる。まず、原料となる天然繊維（絶対乾燥基準）に対して、約 $10 \sim 1000$ 倍量（質量基準）の水を加え、ミキサー等で処理して、スラリーにする。

【0020】

原料となる天然繊維としては、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。

【0021】

次に、触媒として2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシド（TEMPO）を使用して、前記天然繊維を酸化処理する。触媒としては他に、TEMPOの誘導体である4-アセトアミド-TEMPO、4-カルボキシ-TEMPO、及び4-フォスフォノオキシ-TEMPO等を用いることができる。

【0022】

TEMPOの使用量は、原料として用いた天然繊維（絶対乾燥基準）に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量%となる範囲である。

【0023】

酸化処理時には、TEMPOと共に、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤、臭化ナトリウ

10

20

30

40

50

ム等の臭化物を共酸化剤として併用する。

【0024】

酸化剤は次亜ハロゲン酸又はその塩、亜ハロゲン酸又はその塩、過ハロゲン酸又はその塩、過酸化水素、及び過有機酸などが使用可能であるが、好ましくは次亜塩素酸ナトリウムや次亜臭素酸ナトリウムなどのアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩である。酸化剤の使用量は、原料として用いた天然繊維（絶対乾燥基準）に対して、約1～100質量%となる範囲である。

【0025】

共酸化剤としては、臭化アルカリ金属、例えば臭化ナトリウムを使用することが好ましい。共酸化剤の使用量は、原料として用いた天然繊維（絶対乾燥基準）に対して、約1～30質量%となる範囲である。

【0026】

スラリーのpHは、酸化反応を効率良く進行させる点から9～12の範囲で維持されることが望ましい。

【0027】

酸化処理の温度（前記スラリーの温度）は、1～50において任意であるが、室温で反応可能であり、特に温度制御は必要としない。また反応時間は1～240分間望ましい。

【0028】

酸化処理後に、使用した触媒等を水洗等により除去する。この段階では反応物繊維は微細化されていないので、水洗とろ過を繰り返す精製法で行うことができる。必要に応じて乾燥処理した繊維状や粉末状の酸化セルロースを得ることができる。

【0029】

その後、酸化セルロースを水等の溶媒中に分散し、微細化処理をする。微細化処理は、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサーで所望の繊維幅や長さに調整することができる。この工程での固形分濃度は50質量%以下が好ましい。それを超えると分散にきわめて高いエネルギーを必要とすることから好ましくない。

【0030】

このような微細化処理により、平均繊維径が200nm以下のセルロース繊維を得ることができ、更に平均アスペクト比が10～1,000、より好ましくは10～500、さらに好ましくは100～350のものであるセルロース繊維を得ることができる。

【0031】

その後、必要に応じて固形分濃度を調整したセルロース繊維の懸濁液（目視的に無色透明又は不透明な液）又は必要に応じて乾燥処理したセルロース粉末（但し、セルロース繊維が凝集した粉末状物であり、セルロース粒子を意味するものではない）を得ることができる。なお、懸濁液にするときは、水のみを使用したものでもよいし、水と他の有機溶媒（例えば、エタノール等のアルコール）や界面活性剤、酸、塩基等との混合溶媒を使用したものでもよい。

【0032】

このような酸化処理及び微細化処理により、セルロース構成単位の水酸基がアルデヒド基を経由してカルボキシル基へと選択的に酸化され、前記カルボキシル基含有量が0.1～2mmol/gのセルロースからなる、平均繊維径が200nm以下の微細化された高結晶性セルロース繊維を得ることができる。この高結晶性セルロース繊維はセルロースI型結晶構造を有している。これは、このセルロース繊維は、I型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料が表面酸化されて、微細化された繊維であることを意味する。すなわち、天然セルロース繊維はその生合成の過程において生産されるマイクロフィブリルと呼ばれる微細な繊維が多束化して高次な固体構造が構築されているが、そのマイクロフィブリル間の強い凝集力（表面間の水素結合）を、アルデヒド基あるいはカルボキシ

10

20

30

40

50

ル基の導入によって弱め、さらに微細化処理を経ることで微細セルロース繊維が得られる。

【0033】

そして、酸化処理条件を調整することにより、前記のカルボキシル基含有量を所定範囲内にて増減させたり、極性を変化させたり、該カルボキシル基の静電反発や前述の微細化処理により、セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比等を制御することができる。

【0034】

上記の酸化処理、微細化処理によって得られたセルロース繊維は、下記の(Ⅰ)、(Ⅱ)

(Ⅰ)：固形分0.1質量%に希釈したセルロース繊維懸濁液中のセルロース繊維質量に対して、目開き16 μ mのガラスフィルターを通過できるセルロース繊維の質量分率が5%以上である、性能の良好なセルロース繊維を得ること。

(Ⅱ)：固形分1質量%に希釈したセルロース繊維懸濁液中に、粒子径が1 μ m以上のセルロースの粒状体を含まないこと。

(Ⅲ)：固形分1質量%に希釈したセルロース繊維懸濁液の光透過率が、0.5%以上になること。

【0035】

要件(Ⅰ)：上記の酸化処理、微細化処理によって得られた固形分0.1質量%の懸濁液は、目開き16 μ mのガラスフィルターを通過させたときに、該ガラスフィルター通過前の懸濁液中に含まれる全セルロース繊維量に対して質量分率5%以上が該ガラスフィルターを通過できるものである(該ガラスフィルターを通過できる微細セルロース繊維の質量分率を微細セルロース繊維含有率とする)。ガスバリア性の観点から、微細セルロース繊維含有率は、好ましくは30%以上、より好ましくは90%以上である。

【0036】

要件(Ⅱ)：上記の酸化処理、微細化処理によって得られた固形分1質量%の懸濁液は、原料として用いた天然繊維が微細化されており、粒子径が1 μ m以上のセルロースの粒状体は含まないものが好ましい。ここで、粒状体とは、略球状であり、その形状を平面に投影した投影形状を囲む長方形の長軸と短軸の比(長軸/短軸)が最大でも3以下であるものとする。粒状体の粒子径は、長軸と短軸の長さの相加平均値とする。この粒状体の有無の判定は、後述の光学顕微鏡による観察で行った。

【0037】

要件(Ⅲ)：前記の酸化処理、微細化処理によって得られた固形分1質量%のセルロース繊維懸濁液は、光透過率が0.5%以上であることが好ましく、ガスバリア性の観点から、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは60%以上である。

【0038】

そして、上記の制御により、微細セルロース繊維間の水素結合や架橋的な強い相互作用が生まれ、例えば酸素分子の浸透、拡散を抑制し、高い酸素バリア性等のガスバリア性を発現できるものと考えられる。また、セルロース繊維の巾や長さによって、成形後(製膜後)のセルロース繊維間の空隙密度を変化させることができるため(即ち、分子篩効果を変化させることができるため)、分子選択的バリア性も期待できるほか、光透過率も制御することができる。

【0039】

セルロース繊維層に含まれていてもよい他の成分としては、公知の充填剤、顔料等の着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、耐水化剤(シランカップリング剤等)、粘土鉱物(モンモリロナイト等)、架橋剤(エポキシ基、イソシアネート基等の反応性官能基を有する添加剤)、金属塩、コロイダルシリカ、アルミナゾル、酸化チタン等を配合することができる。

【0040】

[疎水化剤層]

疎水化剤層は、主成分として25で固体の油性成分を含む層であり、本願発明の課題を解決できる範囲で他の成分を含有してもよい。

【0041】

本発明で用いる25で固体の油性成分としては、炭化水素系、脂肪族系、シリコーン系からなるワックスを挙げることができる。例えば、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックス、ポリエチレンワックス、セレシン、低分子ポリオレフィン、ミツロウ、キャンデリラワックス、ステアリン酸、ステアリルアルコールアルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸樹脂、シリコーンワックス等から選ばれるものを挙げることができる。形態は、粉体、溶融体、エマルジョンの状態 で用いられ、好ましくはエマルジョンの状態 で用いられる。

10

【0042】

本発明で用いる25で固体の油性成分は、融点が30~150以下のものが好ましく、より好ましくは融点が50~100のものである。

【0043】

疎水化剤層の厚みは、ガスバリア性の程度や用途に応じて適宜設定することができるが、0.01~10μmが好ましく、0.1~5μmがより好ましい。

【0044】

疎水化剤層には、本発明の課題を解決できる種類及び量の範囲内において、公知の充填剤、顔料等の着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、耐水化剤（シランカップリング剤等）、粘土鉱物（モンモリロナイト等）、コロイダルシリカ、アルミナゾル、酸化チタン等を配合することができる。

20

【0045】

〔基材となる成形体〕

基材となる成形体は、所望形状及び大きさのフィルム、シート、織布、不織布等の薄状物、各種形状及び大きさの箱やボトル等の立体容器等を用いることができる。これらの成形体は、紙、板紙、プラスチック、金属（多数の穴の開いたものや金網状のもので、主として補強材として使用されるもの）又これらの複合体等からなるものを用いることができ、それらの中でも、紙、板紙等の植物由来材料、生分解性プラスチック等の生分解性材料又はバイオマス由来材料にすることが好ましい。基材となる成形体は、同一又は異なる材料（例えば接着性やぬれ性向上剤）の組み合わせからなる多層構造にすることもできる。

30

【0046】

基材となるプラスチックは、用途に応じて適宜選択することができるが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ナイロン6、66、6/10、6/12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸（PLA）、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート等のポリエステル、セルロース等のセロハン、三酢酸セルロース（TAC）等から選ばれる1又は2以上を用いることができる。

【0047】

基材となる成形体の厚みは特に制限されるものではなく、用途に応じた強度が得られるように適宜選択すればよく、例えば、1~1000μmの範囲にすることができる。

40

【0048】

本発明のガスバリア性積層体は、次の形態を有していることが好ましいが、これらに限定されるものではなく、要求されるガスバリア性や用途に応じて、積層順や層の数、シーラント層、ヒートシール層等を適宜調整することができる。

【0049】

なお、最上層にセルロース繊維層を有する形態は、表面に親水性のガスバリア層を積層し易い点で好適であり、最上層に疎水化剤層を有する形態は表面に疎水性のガスバリア層を積層し易い点で好適である。

【0050】

（1）基材となる成形体がない実施形態

50

・セルロース繊維層 / 疎水化剤層 (必要に応じて、両側に保護層を形成することができる)

・セルロース繊維層 / 疎水化剤層 / セルロース繊維層 (必要に応じて、両側のセルロース層に保護層を形成することができる)

(2) 基材となる成形体がある実施形態

・基材 / セルロース繊維層 / 疎水化剤層 (必要に応じて、疎水化剤層の表面に保護層を形成することができる)

・基材 / 疎水化剤層 / セルロース繊維層 (必要に応じて、セルロース繊維層の表面に保護層を形成することができる)

・基材 / セルロース繊維層 / 疎水化剤層 / セルロース繊維層 (必要に応じて、セルロース繊維層の表面に保護層を形成することができる)

< ガスバリア性積層体の製造方法 >

本発明のガスバリア性積層体の製造方法は、次の (a) 工程と (b) 工程を有しており、(a) 工程は (a-1) 工程と (a-2) 工程から選択され、(b) 工程は (b-1) 工程と (b-2) 工程から選択される。

【 0 0 5 1 】

{ (a-1) 工程 }

(a-1) 工程は、基材となる成形体に対して又は成形用の硬質表面に対して、セルロース繊維を含む懸濁液を供給し付着させてセルロース繊維層を形成する工程である。

【 0 0 5 2 】

セルロース繊維を含む懸濁液の固形分濃度は、0 . 0 5 ~ 3 0 質量%の範囲が好ましく、0 . 5 ~ 5 質量%の範囲がより好ましい。

基材となる成形体の表面にセルロース繊維層を形成する場合は、例えば、基材の一面又は両面に対して、塗布法、噴霧法、浸漬法等の公知の方法により、好ましくは塗布法又は噴霧法により、セルロース繊維を含む懸濁液を付着させ、その後、自然乾燥、送風乾燥等の方法により乾燥することでセルロース繊維層が得られる。

【 0 0 5 3 】

ガスバリア性積層体が基材となる成形体を含まないものである場合には、ガラス板等の基板上に、セルロース繊維を含む懸濁液を流延塗布した後、自然乾燥又は送風乾燥等の乾燥法により乾燥してセルロース繊維層を形成する。その後、基板からセルロース繊維層を剥がして、本発明のセルロース繊維層を得る。

【 0 0 5 4 】

また、基材がプラスチックシートである場合は、基材となるプラスチックシートに対して、予め作製したセルロース繊維層からなるフィルム又はシートを貼り合わせて積層する方法を適用することができる。貼り合わせる方法としては、接着剤を使用する方法、熱融着法等の公知の方法を適用できる。

【 0 0 5 5 】

{ (a-2) 工程 }

(a-2) 工程は、基材となる成形体に対して又は成形用の硬質表面に対して、2 5 で固体の油性成分を含むエマルジョンを供給し付着させて疎水化剤層を形成する工程である。疎水化剤層の形成には、(a-1) 工程と同様の方法を適用することができる。

【 0 0 5 6 】

2 5 で固体の油性成分を含むエマルジョンの固形分濃度は、5 ~ 7 0 質量%の範囲が好ましく、1 0 ~ 5 0 質量%の範囲がより好ましい。

【 0 0 5 7 】

{ (b-1) 工程 }

(b-1) 工程は、セルロース繊維層の上に疎水化剤層を形成する工程である。(b-1) 工程における疎水化剤層の形成は、(a-2) 工程と同様にすることができる。このとき、形成されたセルロース繊維層が湿潤状態の時点で (b-1) 工程の処理をしてもよいし、セルロース繊維層を乾燥した後、(b-1) 工程の処理をしてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

〔 (b-2) 工程 〕

(b-2) 工程は、疎水化剤層の上にセルロース繊維層を形成する工程である。(b-2) 工程におけるセルロース繊維層の形成は、(a-1) 工程と同様にすることができる。このとき、形成された疎水化剤層が湿潤状態の時点で (b-2) 工程の処理をしてもよいし、疎水化剤層を乾燥した後、(b-2) 工程の処理をしてもよい。

【 0 0 5 9 】

本発明の製造方法では、(a-1) 工程と (b-1) 工程の組み合わせを 1 又は 2 回以上繰り返すか、或いは (a-2) 工程と (b-2) 工程の組み合わせを 1 又は 2 回以上繰り返す。

【 0 0 6 0 】

更に本発明の製造方法では、(a-2) 工程又は (b-1) 工程にて疎水化剤層を形成した後、前記疎水化剤層を前記疎水化剤の融点以上の温度で加熱する工程を付加することが望ましい。(a-2) 工程と (b-2) 工程の順序で組み合わせるときは、(a-2) 工程と (b-2) 工程の間に前記の加熱工程を付加してもよいし、(b-2) 工程の後に加熱工程を付加してもよい。

【 0 0 6 1 】

加熱温度は 25℃ で固体の油性成分の融点よりも 10℃ ~ 150℃ 高い温度範囲が好ましく、より好ましくは 30℃ ~ 100℃ である。加熱温度が低いと加熱に時間がかかりすぎ、加熱温度が高すぎると、基材やバリア層の変形（例えば収縮やカール）や変質（例えば熱分解）の問題がある。加熱時間は、25℃ で固体の油性成分が融解でき、かつ基材やバリア層の変形や変質がおこらない範囲で適宜選択すれば良く、例えば、1 ~ 120 分の範囲とすることができる。

【 0 0 6 2 】

この加熱処理をすることにより、加熱処理をしない場合に比べて、ガスバリア性を向上させることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明のガスバリア性積層体は、水蒸気バリア性、酸素バリア性等が要求される各種分野の包装材料として好適である。

【 実施例 】

【 0 0 6 4 】

実施例の各測定方法は以下の通りである。

【 0 0 6 5 】

(1) セルロース繊維懸濁液の性質

(1-1) 光透過率

分光光度計 (UV - 2550、株式会社島津製作所製) を用い、濃度 1 質量% の懸濁液の波長 660 nm、光路長 1 cm における光透過率 (%) を測定した。

【 0 0 6 6 】

(1-2) セルロース繊維懸濁液中の微細セルロース繊維の質量分率 (微細セルロース繊維含有率) (%)

セルロース繊維懸濁液を 0.1 質量% に調製して、その固形分濃度を測定した。続いて、そのセルロース繊維懸濁液を目開き 16 μm のガラスフィルター (25G P16, SHIBATA 社製) で吸引ろ過した後、ろ液の固形分濃度を測定した。ろ液の固形分濃度 (C1) をろ過前の懸濁液の固形分濃度 (C2) で除した (C1/C2) 値を微細セルロース繊維含有率 (%) として算出した。

【 0 0 6 7 】

(1-3) 懸濁液の観察

固形分 1 質量% に希釈した懸濁液をスライドガラス上に 1 滴滴下し、カバーガラスをのせて観察試料とした。この観察試料の任意の 5 箇所を光学顕微鏡 (ECLIPSE E600 POL NI ON 社製) を用いて倍率 400 倍で観察し、粒子径が 1 μm 以上のセルロース粒状体の有無を確認した。粒状体とは、略球状であり、その形状を平面に投影した投影形状を囲む長方

10

20

30

40

50

形の長軸と短軸の比（長軸/短軸）が最大でも3以下であるものとする。粒状体の粒子径は、長軸と短軸の長さの相加平均値とする。このときクロスニコル観察によって、より明瞭に確認することもできる。

【0068】

(2) セルロース繊維

(2-1) 平均繊維径、及び平均アスペクト比

セルロース繊維の平均繊維径は、0.0001質量%に希釈した懸濁液をマイカ上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡（Nanoscope III Tapping mode AFM、Digital instrument社製、プローブはナノセンサーズ社製Point Probe(NCH)使用）で繊維高さを測定した。セルロース繊維が確認できる画像において、5本以上抽出し、その繊維高さから平均繊維径を求めた。

10

【0069】

平均アスペクト比は、セルロース繊維を水で希釈した希薄懸濁液（0.005～0.04質量%）の粘度から算出した。粘度の測定には、レオメーター（MCR300、DG42（二重円筒）、PHYSICA社製）を用いて、20 で測定した。セルロース繊維の質量濃度とセルロース繊維懸濁液の水に対する比粘度の関係から、次式でセルロース繊維のアスペクト比を逆算し、セルロース繊維の平均アスペクト比とした。

【0070】

【数1】

$$\eta_{sp} = \frac{2\pi P^2}{45(\ln P - \gamma)} \times \frac{\rho_s}{\rho_0} \times C$$

20

【0071】

（The Theory of Polymer Dynamics, M.DOI and D.F.EDWARDS, CLARENDON PRESS・OXFORD, 1986, P312に記載の剛直棒状分子の粘度式（8.138）を利用した（ここでは、剛直棒状分子＝セルロース繊維とした）。（8.138）式と $L b^2 \times \rho_0 = M/N_A$ の関係から数式1が導出される。ここで、 η_{sp} は比粘度、 P は円周率、 \ln は自然対数、 P はアスペクト比（ L/b ）、 $\gamma = 0.8$ 、 ρ_s は分散媒の密度（ kg/m^3 ）、 ρ_0 はセルロース結晶の密度（ kg/m^3 ）、 C はセルロースの質量濃度（ $C = \rho_s / \rho_0$ ）、 L は繊維長、 b は繊維幅（セルロース繊維断面は正方形とする）、 ρ_0 はセルロース繊維の濃度（ kg/m^3 ）、 M は分子量、 N_A はアボガドロ数を表す。）

30

(2-2) カルボキシル基含有量（mmol/g）

酸化したパルプの絶乾重量約0.5gを100mlビーカーにとり、イオン交換水を加えて全体で55mlとし、そこに0.01M塩化ナトリウム水溶液5mlを加えてパルプ懸濁液を調製し、パルプが十分に分散するまでスターにて攪拌した。そして、0.1M塩酸を加えてpH2.5～3.0としてから、自動滴定装置（AUT-501、東亜ディーケーケー（株）製）を用い、0.05M水酸化ナトリウム水溶液を待ち時間60秒の条件で注入し、パルプ懸濁液の1分ごとの電導度とpHの値を測定し、pH1.1程度になるまで測定を続けた。そして、得られた電導度曲線から、水酸化ナトリウム滴定量を求め、カルボキシル基含有量を算出した。天然セルロース繊維はセルロース分子約20～1500本が集まって形成される高結晶性マイクロフィブリルの集合体として存在する。本発明で採用しているTEMPO酸化反応では、この結晶性マイクロフィブリル表面に選択的にカルボキシル基を導入することができる。したがって、現実には結晶表面にのみカルボキシル基が導入されているが、上記測定方法によって定義されるカルボキシル基含有量はセルロース重量あたりの平均値である。

40

【0072】

(3) ワックスエマルジョンの平均粒子径の測定

ワックスエマルジョンの粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-300V、（株）島津製作所製）を用いて測定した。

【0073】

(4) ワックスの融点の測定

50

ワックスの融点は、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製：DSC220）を用いて、昇温速度 2 /min の条件で測定した。

【 0 0 7 4 】

（ 5 ）水蒸気透過度（ g / m² · day ）

J I S Z 0 2 0 8 に基づき、カップ法を用いて、 4 0 、 9 0 % R H の環境下の条件で測定した。

【 0 0 7 5 】

製造例 1（特定のセルロース繊維の製造）

（ 1 ）原料、触媒、酸化剤、共酸化剤

天然繊維：針葉樹の漂白クラフトパルプ（製造会社：フレッチャー チャレンジ カナダ、商品名「M a c h e n z i e」、C S F 6 5 0 m l） 10

T E M P O：市販品（製造会社：ALDRICH、F r e e r a d i c a l、9 8 %）

次亜塩素酸ナトリウム：市販品（製造会社：和光純薬工業（株） C l：5 %）

臭化ナトリウム：市販品（製造会社：和光純薬工業（株））。

【 0 0 7 6 】

（ 1 1 ）製造手順

まず、上記の針葉樹の漂白クラフトパルプ繊維 1 0 0 g を 9 9 0 0 g のイオン交換水で十分攪拌後、パルプ質量 1 0 0 3 g に対し、T E M P O 1 . 2 5 質量%、臭化ナトリウム 1 2 . 5 質量%、次亜塩素酸ナトリウム 2 8 . 4 質量%をこの順で添加し、p H スタッドを用い、0 . 5 M 水酸化ナトリウムの滴下にて、p H を 1 0 . 5 に保持し、温度 2 0 で酸化反応を行った。1 2 0 分の酸化時間で滴下を停止し、酸化パルプを得た。 20

【 0 0 7 7 】

次に、該酸化パルプをイオン交換水にて十分洗浄し、脱水処理を行った。その後、酸化パルプ 1 0 0 g とイオン交換水 9 9 0 0 g をミキサー（V i t a - M i x - B l e n d e r A B S O L U T E、大阪ケミカル（株）製）にて、1 2 0 分間攪拌することにより、繊維の微細化処理を行い、セルロース繊維の透明な懸濁液を得た。得られたセルロース繊維のカルボキシル基量は 1 . 2 m m o l / g、平均繊維径は 3 . 1 n m、平均アスペクト比は 2 4 0 であった。得られた懸濁液の、固形分濃度は、1 . 0 質量%、光透過率は 9 7 . 1 %、微細セルロース含有率は 9 0 . 9 % であった。また、懸濁液中に粒子径が 1 μ m 以上のセルロースの粒状体は含んでいなかった。 30

【 0 0 7 8 】

実施例 1

2 5 で固体の油性成分を含むエマルジョン（W A X - 1：中京油脂製、商品名セロゾール H 6 2 0、主成分パラフィンワックス、固形分濃度 3 0 質量%、融点 6 7 . 4、平均粒子径 0 . 3 μ m）を、ポリ乳酸（PLA）シート（コロナ放電処理済み品、シート厚み 2 5 μ m、商品名 P G パルグリーン L C - 4：トーセロ（株）製）の片側面上にバーコートで塗布した。その後、2 3 で 3 6 0 分間乾燥して、疎水化剤層を形成した。

【 0 0 7 9 】

次に、疎水化剤層の上に、製造例 1 で得たセルロース繊維の懸濁液（イソプロピルアルコールを加えて、固形分濃度 0 . 7 7 質量%、イソプロピルアルコール 3 0 質量%に調製）を塗布して、セルロース繊維層（表 1 中では C S N F と記載）を形成し、2 3 で 3 6 0 分間乾燥して、ガスバリア性積層体を得た。 40

【 0 0 8 0 】

実施例 2

実施例 1 と同様に調製したガスバリア性積層体を恒温乾燥炉（自然対流）でさらに 1 5 0 で 2 0 分間加熱処理して得た。

【 0 0 8 1 】

実施例 3

製造例 1 で得たセルロース繊維の懸濁液（イソプロピルアルコールを加えて、固形分濃度 0 . 7 7 質量%、イソプロピルアルコール 3 0 質量%に調整）を、ポリ乳酸（PLA）シ 50

ート（コロナ放電処理済み品、シート厚み 25 μm 、商品名 P G パルグリーン LC - 4 : トーセロ（株）製）の片側面上にパーコートで塗布し、23 で 360 分間乾燥して、セルロース繊維層を形成した。

【0082】

次に 25 で固体の油性成分を含むエマルジョン（WAX - 1 : 中京油脂製、商品名セロゾール H 6 2 0、主成分パラフィンワックス、固形分濃度 30 質量%、融点 67.4、平均粒子径 0.3 μm ）をパーコートで塗布し、23 で 360 分間乾燥した後、恒温乾燥炉（自然対流）でさらに 150 で 20 分間加熱して、ガスバリア性積層体を得た。

【0083】

実施例 4

25 で固体の油性成分を含むエマルジョンに WAX - 2（中京油脂製、商品名セロゾール M 6 6 3、主成分パラフィンワックス、融点 57.8、平均粒子径 0.167 μm 、固形分濃度 30 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様に調製してガスバリア性積層体を得た。

【0084】

実施例 5

実施例 4 と同様に調製したガスバリア性積層体を恒温乾燥炉（自然対流）でさらに 150 で 20 分間加熱処理して得た。

【0085】

実施例 6

25 で固体の油性成分を含むエマルジョンに WAX - 2（中京油脂製、商品名セロゾール M 6 6 3、主成分パラフィンワックス、融点 57.8、平均粒子径 0.167 μm 、固形分濃度 30 質量%）を用いた以外は、実施例 3 と同様に調製してガスバリア性積層体を得た。

【0086】

実施例 7

25 で固体の油性成分を含むエマルジョンに WAX - 3（星光 PMC 製、AD 1 6 0 2、主成分アルキルケテンダイマー、融点 61.3、平均粒子径 0.329 μm 、固形分濃度 10 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様に調製してガスバリア性積層体を得た。

【0087】

実施例 8

実施例 7 と同様に調製したガスバリア性積層体を恒温乾燥炉（自然対流）でさらに 150 で 20 分間加熱処理して得た。

【0088】

実施例のガスバリア性積層体の各層の厚み（乾燥後）と水蒸気透過度の測定結果を表 1 に示す

比較例 1、2、3

比較例 1 は、ポリ乳酸フィルムのみ、比較例 2 は、実施例 3 のセルロース繊維層の形成方法と同様にして、ポリ乳酸フィルム上にセルロース繊維層を形成し、23 で 360 分間乾燥したものであり（但し、疎水化剤層の形成、加熱処理はしていない）、比較例 3 は、比較例 2 と同様に調整したものを恒温乾燥炉（自然対流）でさらに 150 で 20 分間加熱処理したものである。

【0089】

比較例 4、5

比較例 4 は、実施例 1 の疎水化剤層の形成方法と同様にして、ポリ乳酸フィルム上に疎水化剤層（WAX - 1）を形成し、23 で 360 分間乾燥したものであり（但し、セルロース繊維層の形成はしていない）、比較例 5 は、比較例 4 と同様に調整したものを恒温乾燥炉（自然対流）でさらに 150 で 20 分間加熱処理したものである。

【0090】

10

20

30

40

50

比較例 6、7

比較例 6 は、実施例 4 の疎水化剤の形成方法と同様にして、ポリ乳酸フィルム上に疎水化剤層 (WAX - 2) を形成し、23 で 360 分間乾燥したもので (但し、セルロース繊維層の形成はしていない)、比較例 7 は、実施例 7 の疎水化剤の形成方法と同様にして、ポリ乳酸フィルム上に疎水化剤層 (WAX - 3) を形成し、23 で 360 分間乾燥したものである (但し、セルロース繊維層の形成はしていない)。

【0091】

比較例の各層の厚み (乾燥後) と水蒸気透過度の測定結果を表 2 に示す

実施例 1 と比較例 4 を比較すると、疎水化剤層の上に CSNF 層を僅か 0.4 μm 積層するだけで、水蒸気バリア性の大幅な向上が認められる。この効果は、以下に説明するように予想外のものである。

第 1 の層の上に第 2 の層を有する積層体の水蒸気透過度 (C) は、以下の式の関係となることが知られている。

$$1/C = (1/A1) + (1/A2)$$

C : 積層体の水蒸気透過度 (g/m²・day)

A1 : 第 1 の層の水蒸気透過度 (g/m²・day)

A2 : 第 2 の層の水蒸気透過度 (g/m²・day)

この関係式と比較例 1、2、4、6、7 の水蒸気透過度の結果より、各層の水蒸気透過度 (g/m²・day) が算出できる。具体的には、比較例 1 の PLA の水蒸気透過度 (331 g/m²・day) と比較例 2 の積層体の水蒸気透過度 (292 g/m²・day) から、セルロース繊維層 (CSNF 層) の水蒸気透過度が 2478 g/m²・day と求められる。同様に、WAX - 1 の層は 201 g/m²・day、WAX - 2 の層は 37 g/m²・day、WAX - 3 の層は 457 g/m²・day と求められる。この各層の水蒸気透過度と上式を用いて、実施例 1 の水蒸気透過度は、約 119 g/m²・day と推定できるが、測定した水蒸気透過度は 53 g/m²・day であり、予想以上の効果が得られている。また、実施例 4 の推定値が約 33 g/m²・day に対して測定値が 18 g/m²・day、実施例 7 の推定値は約 179 g/m²・day に対して測定値が 168 g/m²・day であり、ワックスの種類が変わっても、本実施例のセルロース繊維層と疎水化剤層の組み合わせにより予想以上の効果が得られている。

【0092】

また、実施例 1 と実施例 2、実施例 4 と実施例 5、実施例 7 と実施例 8 を比べると、融点以上の温度での加熱処理により水蒸気バリア性がさらに向上することが分かる。比較例 2 と比較例 3、比較例 4 と比較例 5 の結果から、基材 + セルロース繊維層、基材 + 疎水化剤層を加熱した効果はさほど大きくない。これより、本実施例のセルロース繊維層と疎水化剤層の組み合わせと加熱処理により、予想以上の効果が得られていることが分かる。

【0093】

さらに、実施例 2 と実施例 3、実施例 5 と実施例 6 から明らかなように、セルロース繊維層と疎水化剤層の組み合わせの順番が変わっても、その効果が維持されている。

【0094】

10

20

30

【表 1】

実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8
層構造 (厚み; μm)	PLA/WAX-1/CSNF (25/30/0.4)	PLA/WAX-1/CSNF (25/30/0.4)	PLA/CSNF/WAX-1 (25/0.4/30)	PLA/WAX-2/CSNF (25/30/0.4)	PLA/WAX-2/CSNF (25/30/0.4)	PLA/CSNF/WAX-2 (25/0.4/30)	PLA/WAX-3/CSNF (25/10/0.4)	PLA/WAX-3/CSNF (25/10/0.4)
加熱処理条件	なし	150°C/20分	150°C/20分	なし	150°C/20分	150°C/20分	なし	150°C/20分
水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	53	8	20	18	13	6	168	108

10

20

30

40

【表 2】

比較例							
	1	2	3	4	5	6	7
層構造 (厚み; μm)	PLA (25)	PLA/CSNF (25/0.4)	PLA/CSNF (25/0.4)	PLA/WAX-1 (25/30)	PLA/WAX-1 (25/30)	PLA/WAX-2 (25/30)	PLA/WAX-3 (25/10)
加熱処理条件	なし	なし	150°C/20分	なし	150°C/20分	なし	なし
水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)	331	292	262	125	83	33	192

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 向井 健太

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内

審査官 増田 亮子

(56)参考文献 特開2005-248026(JP,A)

特開2008-001728(JP,A)

特開2002-348522(JP,A)

特開平11-320802(JP,A)

特開2001-334600(JP,A)

特開平11-129381(JP,A)

特開2009-057552(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00

C08B 1/00 - 37/18

D21B 1/00 - 1/38

D21C 1/00 - 11/14

D21D 1/00 - 99/00

D21F 1/00 - 13/12

D21G 1/00 - 9/00

D21H 11/00 - 27/42

D21J 1/00 - 7/00

C09D 1/00 - 10/00

C09D101/00 - 201/10