

(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  
2017年10月19日(19.10.2017)

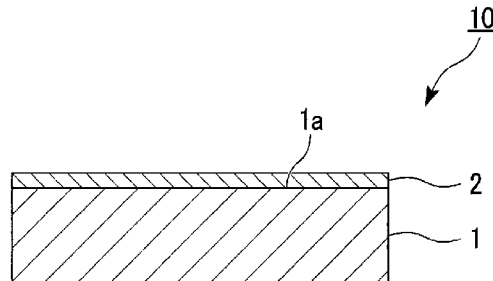


(10) 国際公開番号  
WO 2017/179740 A1

- (51) 国際特許分類:  
D21H 19/34 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)  
B32B 23/06 (2006.01) D21H 11/18 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015485
  - (22) 国際出願日: 2017年4月17日(17.04.2017)
  - (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 2016-081993 2016年4月15日(15.04.2016) 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1丁目5番1号 Tokyo (JP). 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 清水 宏祐(SHIMIZU Kosuke); 〒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). 佐伯 明子(SAIKI Akiko); 〒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). 山邊 かおり(YAMABE Kaori); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
  - (74) 代理人: 鈴木 史朗, 外(SUZUKI Shirou et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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: BARRIER PAPER AND PAPER CUP

(54) 発明の名称: バリア紙、紙カップ



(57) Abstract: A barrier paper has a paper base material and a cellulose fiber-containing barrier layer formed on the paper base material. For the cellulose fiber, the integrated value from 10.0 μm to 500.0 μm obtained from a volume-based grain size distribution diagram when a dispersion containing said cellulose fiber is measured by laser diffraction is at least 30%.

(57) 要約: バリア紙は、紙基材と、前記紙基材上に形成されたセルロース繊維を含むバリア層と、を有し、前記セルロース繊維が、そのセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、10.0 μm以上500.0 μm以下の積算値が30%以上である。

WO 2017/179740 A1

## 明 細 書

発明の名称： バリア紙、紙カップ

### 技術分野

[0001] 本発明は、食品などを充填包装するバリア紙およびそのバリア紙からなる紙カップに関する。

本願は、2016年4月15日に日本に出願された特願2016-081993号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 食品をはじめとする包装材料分野では、内容物を保護するために、包装材料を透過する酸素などの気体を遮断するガスバリア性が求められる。

[0003] 従来、ガスバリア性材料としては、温度や湿度の影響が少ないアルミニウムやポリ塩化ビニリデンが用いられてきた。しかしながら、これらを焼却処分すると、アルミニウムにおいては、焼却残渣が排気口や炉内部で詰まり焼却効率を下げるといった問題が生じ、ポリ塩化ビニリデンにおいては、ダイオキシンが発生する等の問題が生じる。そのため、ガスバリア性材料を、環境負荷の少ない材料に切り替えることが求められている。例えば、特許文献1に記載されているように、ポリ塩化ビニリデンの一部を、同じ化石資源から造られる材料であっても、アルミニウムや塩素を含まない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に切り替えることが進められている。また、将来的には、石油由来の材料を、バイオマス材料へ切り替えることが期待されている。また、従来、ガスバリア性材料の基材としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの石油由来の樹脂フィルムが広く用いられてきた。しかし、ガスバリア性材料の基材を、代表的なバイオマス材料である紙に切り替えることが期待されており、包装材料の紙化が進んでいる。

[0004] 新たなガスバリア性材料としては、セルロース系材料が注目されている。地球上で生産されるバイオマス材料の約半分を占めるセルロースは、生分解

性を有することに加え、ガスバリア性、強度、弾性率、寸法安定性、耐熱性、結晶性などの物理特性にも優れている。そのため、セルロースは、機能性材料への応用が期待されている。セルロース系材料としては、例えば、特許文献2および3に記載されているような、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシラジカル（以下、「TEMPO」と言う。）触媒による酸化反応により生成するセルロースを分散処理して得られるセルロースナノファイバーや、特許文献4に記載されているような、グルコースユニットにカルボキシメチル基を導入した後に分散処理して得られるセルロースナノファイバー、特許文献5に記載されているような、酵素処理・アルカリ処理を施した後に機械解繊して得られるセルロースナノファイバーなどが知られている。これらのセルロース系材料を基材上に塗布・積層することにより、酸素の透過率を抑制することができるガスバリア性材料が得られる。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開平7-164591号公報
- 特許文献2：日本国特開2008-308802号公報
- 特許文献3：日本国特開2008-1728号公報
- 特許文献4：日本国特開2013-185122号公報
- 特許文献5：日本国特開平6-10288号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特に、基材に紙を用いた場合、樹脂基材に比べて表面の凹凸が大きく、紙繊維の影響を受けやすいことから、セルロース繊維を含む膜は、紙基材上に塗布・製膜しても硬く、脆い。そのため、セルロース繊維を含む膜は、包装材などに加工・成型する際の屈曲・折り曲げなどの応力に耐えられず、クラックが発生し、バリア性を維持できないという課題がある。さらに、加工・成型して包装容器とした後も、内容物を入れた際に重みに耐

えられずバリア層にクラックが発生してガスバリア性を維持できない場合がある。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、長繊維の耐屈曲性を活かしつつ、隙間のないセルロース繊維を含むバリア層を有し、加工・成型時にも耐え得る耐屈曲性に優れたバリア紙およびそのバリア紙から形成される紙カップ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] 本発明の第一態様に係るバリア紙は、紙基材と、前記紙基材上に形成されたセルロース繊維を含むバリア層と、を有し、前記セルロース繊維が、そのセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $500.0\mu\text{m}$ 以下の積算値が30%以上である。

[0009] 上記第一態様において、前記バリア層は、前記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、 $5\mu\text{m}$ 以下の積算値が1%以上70%以下であってもよい。

[0010] 上記第一態様において、前記バリア層は、前記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、 $10\mu\text{m}$ 以上 $500.0\mu\text{m}$ 以下の前記積算値と、 $5.0\mu\text{m}$ 以下の前記積算値との合計が31%以上100%以下であってもよい。

[0011] 上記第一態様において、前記バリア層は、前記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図において、ピークが2つ以上存在してもよい。

[0012] 上記第一態様において、JIS K5600-5-1に規定される円筒形マンドレル法に準拠して、8mmのマンドレルで屈曲した後の $30^{\circ}\text{C}$ 、40%RHでの酸素透過率が $50\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であってもよい。

[0013] 上記第一態様において、前記バリア層の塗工量が乾燥質量で $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下であってもよい。

[0014] 上記第一態様において、前記バリア層における前記セルロース繊維の含有

量が50質量%以上であってもよい。

[0015] 上記第一態様において、前記バリア層は、水溶性高分子を含有してもよい。

[0016] 上記第一態様において、前記セルロース繊維はセルロースのC6位にカルボキシ基を有するセルロース繊維、前記水溶性高分子はポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの少なくともいずれか一方であり、前記バリア層における前記セルロースのC6位にカルボキシ基を有するセルロース繊維の含有量が50質量%以上100質量%以下、前記バリア層におけるポリビニルアルコールの含有量が0質量%以上50質量%以下、前記バリア層におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が0質量%以上50質量%以下であってもよい。

[0017] 上記第一態様において、前記セルロース繊維はカルボキシメチル基を導入したセルロース繊維、前記水溶性高分子はポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの少なくともいずれか一方であり、前記バリア層における前記カルボキシメチル基が導入されたセルロース繊維の含有量が50質量%以上99質量%以下、前記バリア層におけるポリビニルアルコールの含有量が0質量%以上50質量%以下、前記バリア層におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が0質量%以上50質量%以下であってもよい。

[0018] 上記第一態様において、前記紙基材の坪量は、400g/m<sup>2</sup>以下であってもよい。

[0019] 本発明の第二態様に係る紙カップは、上記第一態様に係るバリア紙から形成され、前記バリア層が内面側に配置されている。

### 発明の効果

[0020] 本発明の上記態様によれば、バリア層に含まれるセルロース繊維が、そのセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、10.0μm以上500.0μm以下の積算値が30%以上である。そのため、隙間がなく、耐屈曲性に優れたバリア層を有し、ガスバリア性に優れ、加工・成型時にも耐え得る耐屈曲性に優

れるバリア紙を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態に係るバリア紙を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るシート材を模式的に示す図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る紙カップを模式的に示す斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0022] 以下、図面を参照して本発明を適用した実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、本発明の実施形態の構成を説明するためのものであり、図示される各部の大きさや厚さや寸法などは、実際の積層体の寸法関係とは異なる場合がある。

[0023] [実施形態]

「バリア紙」

図1は、本発明の一実施形態に係るバリア紙を模式的に示す断面図である。

本実施形態に係るバリア紙10は、図1に示すように、紙基材1と、紙基材1上、すなわち、紙基材1の一方の面1aに形成されたセルローズ繊維を含むバリア層2と、を有する。

[0024] 紙基材1は、特に限定されず、用途に応じて、印刷用紙や包装用紙から適宜選択することができる。紙基材1としては、例えば、グラシン紙や、パーチメント紙、上級印刷用紙、中級印刷用紙、下級印刷用紙、薄葉印刷紙、色上質紙、アート紙、コート紙、クラフト紙、段ボール原紙、コートボール、アイボリー紙、カード紙、カップ原紙などが挙げられる。

[0025] 紙基材1は、坪量が $400\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、坪量が $30\text{ g/m}^2$ 以上 $400\text{ g/m}^2$ 以下であることがより好ましく、坪量が $150\text{ g/m}^2$ 以上 $400\text{ g/m}^2$ 以下であることがさらに好ましく、坪量が $180\text{ g/m}^2$ 以上 $400\text{ g/m}^2$ 以下であることが最も好ましい。

紙基材1の坪量が $400\text{ g/m}^2$ 以下であれば、バリア紙10を屈曲させたときに、バリア層2にかかる応力が大きくなり過ぎることがない。そのため

、その応力によりバリア層2にクラックが生じることもなく、ガスバリア性が低下することもない。また、紙基材1の坪量が400 g/m<sup>2</sup>以下であれば、コストの増加を抑えることができる。

また、バリア紙10を通常包装用途に用いる場合、紙基材1の坪量が180 g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。紙基材1の坪量が180 g/m<sup>2</sup>以上であると、通常包装用途において、紙基材1は十分な強度を保つことができる。

[0026] バリア層2を構成するセルロース繊維としては、天然セルロースが用いられる。天然セルロースとしては、例えば、針葉樹や広葉樹などから得られる各種木材パルプ、ケナフ、バガス、ワラ、竹、綿、海藻などから得られる非木材パルプ、ホヤから得られるセルロース、微生物が生産するセルロースなどが挙げられる。

[0027] セルロース繊維としては、必要に応じて化学処理したものをを用いることもできる。

化学処理方法としては、特に限定されないが、例えば、触媒として上述のTEMPOを用い、pHを調整しながら次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤、臭化ナトリウムなどの臭化物を用いて、セルロース繊維を酸化してカルボキシル化する方法が挙げられる。この方法により、セルロースのC6位の水酸基がカルボキシル化されたセルロース繊維、すなわち、セルロースのC6位にカルボキシ基を有するセルロース繊維が得られる。このカルボキシル化されたセルロース繊維は、セルロース繊維相互の静電反発が高まり膨潤するため、低エネルギーを投入した機械処理によってセルロース繊維の分散液を調製することができる。

[0028] また、化学処理方法としては、例えば、セルロース繊維をカルボキシメチル化する方法が挙げられる。

この化学処理方法の一例としては、例えば、次のような方法が挙げられる。

セルロース繊維を含む溶媒に、マーセル化剤として水酸化ナトリウムを添

加・混合し、セルロース繊維のマーセル化処理を行う。その後、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり0.05倍モル～10.0倍モル添加し、エーテル化反応を行い、カルボキシメチル基を導入したセルロース繊維が得られる。このカルボキシメチル基を導入したセルロース繊維は、カルボキシメチル基に起因して、セルロース繊維相互の静電反発が起こるため、容易に微細化することができる。

[0029] さらに、別の化学処理方法としては、例えば、セルロース繊維に、酵素処理や、薬品処理（アルカリ処理、酸処理、膨潤薬品処理）、オゾン処理などの前処理を行うことができる。

前処理したセルロース繊維を洗浄して得られたセルロース繊維、またはその前処理の処理液を懸濁液として微細化して得られるセルロース繊維を、バリア層2の材料として用いることができる。

セルロース繊維の粒子径はレーザー回折法にて測定することができる。レーザー回折法では、被測定物によるレーザー光の回折パターンから、被測定物を仮想的な球状粒子とみなした際の粒子径を算出している。レーザー回折法による測定によって得られる「粒度分布図」の縦軸は、体積基準での分布量である。以下、この分布図のことを「粒度分布図（体積基準）」と呼ぶこととする。体積基準では、粒子の粒度分布の積算値を計算する際に、「粒子の体積」と「粒子の数」との積で算出している。一方、「個数基準」による積算では、粒子の粒度分布の積算値を計算する際に「粒子の数」のみが影響する。

[0030] バリア層2に含まれるセルロース繊維は、そのセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、10.0 $\mu$ m以上500.0 $\mu$ m以下の積算値が30%以上であり、40%以上であることが好ましく、50%以上90%以下であることがより好ましい。即ち、分散液中の10.0 $\mu$ m以上500.0 $\mu$ m以下の径を有する粒子の積算値が、分散液中の全粒子の積算値の30%以上であり、40%以上であることが好ましく、50%以上90%以下であることがより好



ましい。

バリア層2に含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値が30%未満である場合、バリア層2は十分な耐屈曲性を有さないため、バリア紙10に十分な耐屈曲性を付与することができない。

[0031] また、バリア層2は、そこに含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値が1%以上70%以下であることが好ましく、5%以上10%以下であることがより好ましい。即ち、分散液中の $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の径を有する粒子の積算値が、分散液中の全粒子の積算値の1%以上70%以下であることが好ましく、5%以上10%以下であることがより好ましい。

バリア層2に含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値が上記の範囲内であると、緻密で隙間が十分に小さく、よりガスバリア性に優れたバリア層2を形成することができ、バリア紙10に十分なガスバリア性を付与することができる。

[0032] さらに、バリア層2は、そこに含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値と、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値と、の合計が31%以上100%以下であることが好ましく、55%以上100%以下であることがより好ましい。即ち、分散液中の $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の径を有する粒子の積算値と、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の径を有する粒子の積算値との合計が、分散液中の全粒子の体積の積算値の31%以上100%以下であることが好ましく、55%以上100%以下であることがより好ましい。

バリア層2に含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法

にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値と、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値と、の合計が上記の範囲内であると、バリア層2は十分な耐屈曲性とガスバリア性を有する。そのため、バリア紙10に十分な耐屈曲性とガスバリア性を付与することができる。

[0033] このように、本実施形態に係るバリア紙10は、バリア層2が、粒子径が異なるセルロース繊維を含むことが好ましい。

バリア層2が、体積基準の粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下のセルロース繊維を含むと、良好なバリア性を有するバリア紙10を形成することができる。また、バリア層2が、体積基準の粒子径が $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下のセルロース繊維を含むと、耐屈曲性を有するバリア紙10を形成することができる。

[0034] なお、バリア層2が、粒子径が小さいセルロース繊維のみを含む場合、バリア層2の厚み方向の曲げ強度が弱く、脆くなる。一方、バリア層2が、粒子径が大きいセルロース繊維のみを含む場合、バリア層2においてセルロース繊維間の間隙が多くなり、高いガスバリア性を発現することが難しくなる。

そこで、バリア層2が、体積基準の粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下のセルロース繊維と体積基準の粒子径が $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下のセルロース繊維とを含むようにバリア紙10を形成すると、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有するセルロース繊維の間隙を、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有するセルロース繊維が埋めるため、高いガスバリア性と耐屈曲性を有するバリア層2を形成することができる。

[0035] バリア層2は、セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）において、ピークが2つ以上存在することが好ましい。

セルロース繊維の粒度分布図（体積基準）において、ピークが2つ以上存在すると、粒子径が大きいセルロース繊維の間隙を、粒子径が小さいセルロ

ース繊維が埋めることができる。そのため、高いガスバリア性と耐屈曲性を有するバリア層2を形成することができる。

[0036] 本実施形態において、セルロース繊維の体積基準の粒子径の測定方法としては、例えば、セルロース繊維の分散液をレーザー回折式粒度分布測定装置（商品名：SALD-7000H、島津製作所社製）を用いて測定する方法が挙げられる。

この測定方法では、約200mLの純水をセル中に循環させ、その純水中にセルロース繊維の分散液を滴下して、セル中に、測定可能な濃度のセルロース繊維の溶液を調製し、その溶液に含まれるセルロース繊維の体積基準の粒子径を測定する。

[0037] バリア層2の塗工量は、乾燥質量で0.2g/m<sup>2</sup>以上30.0g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、0.4g/m<sup>2</sup>以上2.0g/m<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。

バリア層2の塗工量が乾燥質量で0.2g/m<sup>2</sup>以上であると、紙基材1の凹凸の影響を受けて、バリア層2に欠陥が生じ難く、バリア層2のガスバリア性を向上することができる。バリア層2の塗工量が乾燥質量で30.0g/m<sup>2</sup>以下であると、製造コストの増加を抑制できる。

[0038] バリア層2におけるセルロース繊維の含有量は50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上99質量%以下であることがさらに好ましい。

バリア層2におけるセルロース繊維の含有量が50質量%以上であると、バリア層2の耐屈曲性とガスバリア性が向上する。

[0039] セルロース繊維の絡み合いが密であるかどうかは、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM、商品名：S-4800、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた表面観察や、キャストフィルムの比重を測定することで判断することができる。

キャストフィルムの比重は、デジタル比重計（商品名：AND-DMA-220、安藤計器製工所社製）を用いて測定することができる。キャストフ

ィルムは、セルロース繊維の水分散液をポリスチレン製の角型ケース内に所定量流し込み、50℃で24時間加熱乾燥することにより作製することができる。例えば、セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布において、セルロース繊維の体積基準の粒子径のピークが250μmであり、体積基準の粒子径が5.0μm以下のセルロース繊維を含まない場合、キャストフィルムの比重は1.35である。一方、セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布において、セルロース繊維の体積基準の粒子径のピークが0.1μmと80.0μmとであり、体積基準の粒子径が5.0μm以下のセルロース繊維の積算値が50%である場合、キャストフィルムの比重は1.48である。

[0040] セルロース繊維を含むバリア層2は、表面観察によれば、繊維間に生じる間隙の数や大きさが小さいほど、セルロース繊維の間隙が小さく、セルロース繊維の絡み合いが密になる。また、キャストフィルムの比重の測定によれば、キャストフィルムの比重が大きくなるほど、セルロース繊維の間隙が小さく、セルロース繊維の絡み合いが密になる。従って、さらにセルロース繊維の間隙を少なくしていくことで、バリア層2内への水蒸気や汚れなどの劣化因子の浸入・浸透を抑制し、屈曲などによるバリア層2のガスバリア性の低下を抑制することができる。

[0041] そこで、本実施形態に係るバリア紙10では、バリア層2に含まれるセルロース繊維間に存在する間隙を充填することのできる材料として、バリア層2に、セルロースと相性のよい水溶性高分子が含まれることが好ましい。セルロース繊維と水溶性高分子とを含むバリア層2は、水蒸気や汚れなどの劣化因子の浸入・浸透を抑制し、その結果、屈曲などによるガスバリア性の低下が小さくなる。

[0042] 水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、デンプン、ペクチン、アルギン酸などが用いられる。

これらの水溶性高分子は、成膜性、透明性、柔軟性などに優れ、セルロース繊維との相性もよいため、容易にセルロース繊維の間隙を充填し、強度と密着性とを併せ持つバリア層2を形成することができる。また、ポリビニルアルコール（PVA）は、ポリ酢酸ビニルをけん化して得られるものであるが、酢酸基が10%～20%残存している、いわゆる部分けん化PVAから、酢酸基が1%～2%しか残存していない完全けん化PVAまでを含む。

[0043] 水溶性高分子を用いる場合、セルロース繊維（A）と、水溶性高分子（B）との質量比（（A）／（B））は、50／50～99／1であることが好ましい。

水溶性高分子（B）の質量比が1以上であると、水溶性高分子（B）により、セルロース繊維の間隙を充填することができる。一方、水溶性高分子（B）の質量比が50以下であると、紙基材1に対するバリア層2の密着性が向上するとともに、バリア層2に欠損が生じない。また、紙基材1に対して、バリア層2の材料となる塗液が染み込み過ぎて、バリア層2の成膜性が低下することを抑制できる。

[0044] バリア層2において、セルロース繊維はセルロースのC6位の水酸基がカルボキシル化されたセルロース繊維であり、水溶性高分子はポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの少なくともいずれか一方であり、バリア層2におけるセルロースのC6位の水酸基がカルボキシル化されたセルロース繊維の含有量が50質量%以上100質量%以下であり、バリア層2におけるポリビニルアルコールの含有量が0質量%以上50質量%以下であり、バリア層2におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が0質量%以上50質量%以下であることが好ましい。このとき、前記のカルボキシル化されたセルロース繊維の含有量が50質量%以上99質量%以下であることがより好ましく、バリア層におけるポリビニルアルコールの含有量が1質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、バリア層におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が1質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

バリア層2の構成を上記の通りとすることにより、ガスバリア性と耐屈曲性とがより向上する。

- [0045] バリア層2において、セルロース繊維はカルボキシメチル基を導入したセルロース繊維であり、水溶性高分子はポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの少なくともいずれか一方であり、バリア層2におけるカルボキシメチル基を導入したセルロース繊維の含有量が50質量%以上99質量%以下であり、バリア層2におけるポリビニルアルコールの含有量が0質量%以上50質量%以下であり、バリア層2におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が0質量%以上50質量%以下であることが好ましい。このとき、カルボキシメチル基を導入したセルロース繊維の含有量が50質量%以上99質量%以下であることがより好ましく、バリア層におけるポリビニルアルコールの含有量が1質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、バリア層におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が1質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

バリア層2の構成を上記の通りとすることにより、ガスバリア性と耐屈曲性とがより向上する。

- [0046] 本実施形態に係るバリア紙10は、JIS K5600-5-1:1999「塗料一般試験方法—第5部：塗膜の機械的性質—第1節：耐屈曲性（円筒形マンドレル法）」に準拠して、8mmのマンドレルで屈曲した後の30℃、40%RHでの酸素透過率が $50\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることがより好ましい。

屈曲後の酸素透過率が上記の範囲内であれば、バリア紙10は、加工・成型後も良好なガスバリア性を発揮することができる。

- [0047] 本実施形態に係るバリア紙10によれば、以下のような効果が得られる。すなわち、バリア層2に含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー一回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $500.0\mu\text{m}$ 以下の積算値が30%以上である。このため、隙間がなく、ガスバリア性に優れ、屈曲・折り曲げや、加工・成型時にも耐え

得る耐屈曲性に優れたバリア層2を有し、ガスバリア性に優れ、屈曲・折り曲げや、加工・成型時にも耐え得る耐屈曲性に優れたバリア紙10を提供することができる。また、バリア層2が、セルロース繊維を含むため、環境負荷の少ないバリア紙10を提供することができる。

[0048] 「バリア紙の製造方法」

図1を参照して、本実施形態に係るバリア紙10の製造方法について説明する。

始めに、セルロース繊維を微細化（解繊）する（セルロース繊維の微細化工程）。

セルロース繊維の微細化方法としては、特に限定されず、例えば、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、グラインダー磨砕、凍結粉砕、メディアミルなどの分散装置を用いた機械処理が挙げられる。

また、機械処理を行う前工程として、セルロース繊維に上述の化学処理を施してもよい。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、所望の繊維形状や粒子径を有するセルロース繊維を得ることができる。

[0049] 本実施形態における、セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $500.0\mu\text{m}$ 以下の積算値が30%以上、かつ、 $5\mu\text{m}$ 以下の積算値が1%以上70%以下であるセルロース繊維を得るためには、セルロース繊維が均一に微細化される前に微細化処理を停止する必要がある。

セルロース繊維の微細化方法としては、例えば、上述のTEMPO触媒を用いた化学処理を施したパルプ（セルロース繊維）を水に分散させた分散液（懸濁液）を、高圧ホモジナイザーで長時間処理する方法が挙げられる。高圧ホモジナイザーは、原料を高圧に加圧し、ノズルの隙間を通過させることで微細化を行う。ノズルを1回通過させることを1 passと表現する。1回処理したものを回収し再び同じ処理を行うと2 passと表現する。この方法によれば、体積基準の粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 程度で均一なセルロース繊維を含む分散液を調製することができる。しかしながら、セルロース繊維が

均一になる前に微細化処理を停止すると、セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布において、体積基準の粒子径が $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下のピークと、体積基準の粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下のピークとが存在するセルロース繊維を含む分散液を調製することができる。

[0050] また、上述の機械処理により調製した様々な体積基準の粒子径を有するセルロース繊維を含むセルロース分散液を2種以上混合することによっても、2種以上の体積基準の粒子径を有するセルロース繊維を含む分散液を調製することができる。それぞれの機械処理において、セルロース繊維の解繊プロセスが異なるため、機械処理の組み合わせ方によって、最終的に得られるバリア層2の緻密さや耐屈曲性を得ることが可能になる。

[0051] また、セルロース繊維の微細化処理とともに、上述のセルロース繊維の化学処理を行ってもよい。

このとき、セルロース繊維の分散液に、上述の化学処理に用いられる化合物を添加し、その分散液を用いて、セルロース繊維の微細化処理と化学処理とを行う。

[0052] 次に、上述のセルロース繊維の微細化工程で得られた、微細化されたセルロース繊維またはそのセルロース繊維を含む分散液を用いて、セルロース繊維を含む塗工液を調製する（塗工液の調製工程）。

セルロース繊維の微細化工程で得られた、微細化されたセルロース繊維を用いる場合、予めそのセルロース繊維を水に分散させて、セルロース繊維を含む分散液を調製する。

[0053] この塗工液の調製工程では、セルロース繊維を含む分散液と、上述の水溶性高分子を含む水溶液とを混合して、塗工液を調製することが好ましい。

セルロース繊維を含む分散液と、水溶性高分子を含む水溶液とを混合する場合、上述の通り、セルロース繊維（A）と、水溶性高分子（B）との質量比（（A）／（B））が、 $50/50\sim 99/1$ であることが好ましい。

[0054] 次に、上述の塗工液の調製工程で得られた塗工液を、紙基材1の一方の面



1 a に塗布して、紙基材 1 の一方の面 1 a にその塗工液からなる塗膜を形成した後、その塗膜を乾燥して、バリア層 2 を形成する（バリア層の形成工程）。

これにより、紙基材 1 と、紙基材 1 の一方の面 1 a に形成されたセルロース繊維を含むバリア層 2 と、を有するバリア紙 10 を得る。

[0055] 紙基材 1 の一方の面 1 a に、塗工液を塗布する方法としては、特に限定されず、公知の塗工方法を用いることができる。塗工方法としては、例えば、ロールコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ナイフコーター、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、ディップコーターなどの塗工装置を用いた方法が挙げられる。

[0056] 紙基材 1 の一方の面 1 a に塗工した塗膜の乾燥方法としては、自然乾燥、送風乾燥、熱風乾燥、UV 乾燥、熱ロール乾燥、赤外線照射などが挙げられる。

乾燥温度は、100℃～180℃であることが好ましい。乾燥温度が100℃以上であれば、塗膜内の水分が抜けるため、セルロース同士の水素結合が増えて、バリア層 2 の凝集力が高くなり、耐屈曲性が向上する。一方、乾燥温度が180℃以下であれば、バリア層 2 が熱により劣化して変色することを防止できる。

[0057] 「紙カップ」

本実施形態に係る紙カップは、本実施形態のバリア紙 10 から形成され、バリア層 2 が内面側に配置されている。

[0058] 本実施形態に係る紙カップ 200（図 3 参照）は、本実施形態のバリア紙 10 から形成され、バリア層 2 が内面側に配置されているため、ガスバリア性および耐屈曲性に優れている。

本実施形態に係る紙カップ 200 は、本実施形態のバリア紙 10 に対して樹脂から形成される層（以下「樹脂層」と言う。）20 を積層したシート材 100（図 2 参照）から成型することができる。図 2 に示すように、樹脂層

20は、バリア紙10のバリア層2上および紙基材1上に形成する。

[0059] 樹脂層20の材料としては、特に限定されず、ポリオレフィン系、エポキシ系、ウレタン系、イソシアネート系、ポリエステル系、植物由来材料（バイオプラ）など公知の材料を用いることができる。

樹脂層20の材料としては、ヒートシール可能な樹脂を用いることもできる。ヒートシール可能な樹脂としては、低密度ポリエチレン樹脂（LDPE）、中密度ポリエチレン樹脂（MDPE）、高密度ポリエチレン樹脂（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）などのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン樹脂、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体などのポリプロピレン系樹脂などから選択可能であるが、作業性、加工適性、経済性などの面から直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（LLDPE）が好ましい。

[0060] 樹脂層20は、通常、包装材料を製造する方法で形成することができ、例えば、ウエットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤ラミネーション法、サーマルラミネーション法、溶融押し出しラミネーション法などの方法で形成することができる。

バリア層2上に樹脂層20を形成する際には、密着性改善のため、予めバリア層2に、コロナ処理、オゾン処理、プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品を用いた酸化処理など公知の表面処理を施してもよい。あるいは、バリア層2と樹脂層20の間に、プライマーコート層、アンカーコート層、接着剤層などを任意に形成してもよい。さらに、必要に応じて、印刷層、帯電防止層等を積層したりすることができる。

[0061] 紙カップ200を作製するには、まず、シート材100より、抜き型により打ち抜いた胴材と、同様に積層体（シート材100）から作成した底部材とをカップ成形機によってカップ形状に成型する。

次に、別に作製した蓋材を剥離可能な様にシールし密閉することにより、紙カップ200が得られる。

ここで、胴材、底部材、蓋材の全てが本実施形態のバリア紙である必要は

なく、必要に応じて異なるシート材を用いてもよい。

[0062] なお、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形実施可能である。また、各部の具体的構成や材質等は上述の実施形態に例示したものに限られるものではなく適宜変更可能である。

## 実施例

[0063] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0064] [セルロース繊維を含む分散液の調製方法1（調製方法1）]

針葉樹由来漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85%）5.00g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）39mg（絶乾1gのセルロースに対し0.05mmol）と臭化ナトリウム514mg（絶乾1gのセルロースに対し1.0mmol）とを溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。

反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが5.5mmol/gになるように添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。

反応後の混合物をガラスフィルターで濾過した後、十分な水の量による水洗、ろ過を2回繰り返すことにより、固形分10質量%の、水を含浸させた酸化セルロース繊維を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシ基量は1.68mmol/gであった。上記の工程で得られた酸化パルプを水で1.0%（w/v）に調整し、高圧ホモジナイザー（20℃、150Mp）で2回処理して、セルロース繊維を含む分散液を得た。

[0065] [セルロース繊維を含む分散液の調製方法2（調製方法2）]

パルプを混ぜることができる攪拌機に、針葉樹由来漂白済み未叩解クラフ

トパルプ（白色度85%）を乾燥質量で200g、水酸化ナトリウムを乾燥質量で111g加え、パルプ固形分が20%（w/v）になるように水を加えた。

その後、30℃で30分攪拌した後にモノクロ酢酸ナトリウムを216g（有効成分換算）添加した。30分攪拌した後に、70℃まで昇温し1時間攪拌した。

その後、反応物を取り出して中和、洗浄して、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度0.25のカルボキシメチル化したパルプを得た。

その後、カルボキシメチル化したパルプをイオン交換水で固形分1%とし、これを、高速回転ミキサーを用いて約20分間攪拌し、白濁したセルロース繊維を含む分散液を得た。

[0066] [セルロース繊維を含む分散液の調製方法3（調製方法3）]

漂白クラフトパルプ10gを水500mL中に浸漬し、この漂白クラフトパルプを含むイオン交換水を、高速回転ミキサーにて5分間攪拌した後、3日間静置し、漂白クラフトパルプを水で十分に膨潤させ、パルプ懸濁液を調製した。

さらに、このパルプ懸濁液に水を加えて固形分濃度が1%となるように調整した後、石臼式磨砕機（商品名：スーパーマスコロイダー MK CA 6-2、増幸産業社製）にて、砥石により15回処理を繰り返すことにより、白色クリーム状のセルロース繊維を含む分散液を得た。

[0067] [セルロース繊維を含む分散液の比較調製方法1（比較調製方法1）]

高圧ホモジナイザーを用いて、パルプを含むイオン交換水を10pass処理したこと以外は、調製方法1と同様にして、透明なセルロース繊維を含む分散液を得た。

[0068] [セルロース繊維を含む分散液の比較調製方法2（比較調製方法2）]

調製方法2で得られたセルロース繊維を含む分散液に、超音波ホモジナイザーを用いて、20分間、追加の分散処理を施し、透明なセルロース繊維を含む分散液を得た。

[0069] [セルロース繊維を含む分散液の比較調製方法3（比較調製方法3）]

砥石による処理回数を2回としたこと以外は、調製方法3と同様にして、白色クリーム状のセルロース繊維を含む分散液を得た。

[0070] [評価1]

調製方法1～3と比較調製方法1～3で得られた分散液に含まれるセルロース繊維の体積基準の粒子径を、下記の方法に従って評価した。

[0071] セルロース繊維の体積基準の粒子径の測定は、上述のセルロース繊維を含む分散液を、レーザー回折式粒度分布測定装置（商品名：SALD-7000H、島津製作所社製）を用いて測定した。

この測定方法では、約200mLの純水をセル中に循環させ、その純水中にセルロース繊維の分散液を滴下して、セル中に、測定可能な濃度のセルロース繊維の溶液を調製し、その溶液に含まれるセルロース繊維の体積基準の粒子径を測定した。そして、得られた粒度分布図から粒子径ピークの位置と各粒子径の積算値とを読み取った。

また、調製方法1～3と比較調製方法1～3で得られた分散液に含まれるセルロース繊維の体積基準の粒子径の測定結果を表1に示す。

[0072] [ポリビニルアルコール水溶液の調製方法]

市販のポリビニルアルコール（商品名：PVA-124、クラレ社製）5gをビーカーに量りとり、純水を加えて500gとした。これを100℃に加熱しながら攪拌し、純水にポリビニルアルコールを溶解させて、ポリビニルアルコールの1質量%水溶液を調製した。

[0073] [カルボキシメチルセルロース水溶液の調製方法]

市販のカルボキシメチルセルロース（商品名：F10LC、日本製紙社製）5gをビーカーに量りとり、純水を加えて500gとした。これを100℃に加熱しながら攪拌し、純水にカルボキシメチルセルロースを溶解させて、カルボキシメチルセルロースの1質量%水溶液を調製した。

[0074] [塗工液1の調製方法]

調製方法1で得られたセルロース繊維を含む分散液を、塗工液1とした。

## [0075] [塗工液 2～7 の調製方法]

調製方法 1～3 で得られた分散液と比較調製方法 1～3 で得られた分散液を、それぞれ 100 g 採取し、それぞれの分散液に上記のポリビニルアルコール水溶液 100 g を加え、その混合物をスターラーで 30 分間攪拌し、塗工液 2～7 を調製した。

調製方法 1 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 2、調製方法 2 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 3、調製方法 3 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 4、比較調製方法 1 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 5、比較調製方法 2 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 6、比較調製方法 3 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 7 とした。

## [0076] [塗工液の 8～13 の調製方法]

調製方法 1～3 で得られた分散液と比較調製方法 1～3 で得られた分散液を、それぞれ 100 g 採取し、それぞれの分散液に上記のカルボキシメチルセルロース水溶液を 100 g 加え、その混合物をスターラーで 30 分間攪拌し、塗工液 8～13 を調製した。

調製方法 1 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 8、調製方法 2 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 9、調製方法 3 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 10、比較調製方法 1 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 11、比較調製方法 2 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 12、比較調製方法 3 で得られた分散液を含む混合物を塗工液 13 とした。

## [0077] [実施例 1～7 のバリア紙の作製]

カップ原紙（坪量 280 g/m<sup>2</sup>、日本製紙社製）基材上に、塗工液 1～4 と塗工液 8～10 をバーコート法により塗工して、塗膜を形成した後、その塗膜を 150℃にて 10 分間乾燥させて、カップ原紙基材上にバリア層が形成されたバリア紙を得た。

バリア層の塗工量（乾燥質量）を表 2 に示す。

## [0078] [比較例 1～7 のバリア紙の作製]

カップ原紙（坪量 280 g/m<sup>2</sup>、日本製紙社製）基材上に、塗工液 1、塗

工液5～7および塗工液11～13をバーコート法により塗工して、塗膜を形成した後、その塗膜を150℃にて10分間乾燥させて、カップ原紙基材上にバリア層が形成されたバリア紙を得た。

バリア層の塗工量（乾燥質量）を表2に示す。

[0079] [評価2]

実施例1～7と比較例1～7で得られたバリア紙の耐屈曲性を、下記の方法に従って評価した。

[0080] [耐屈曲性試験]

実施例1～7と比較例1～7とで得られたバリア紙を、23℃、50%RHの環境下で6時間以上調湿した後、JIS K5600-5-1:1999「塗料一般試験方法—第5部：塗膜の機械的性質—第1節：耐屈曲性（円筒形マンドレル法）」に準拠して、8mmのマンドレルに巻き付けて屈曲させた。

[0081] [酸素透過度（等圧法）の測定]

実施例1～7と比較例1～7とで得られたバリア紙について、上述の耐屈曲性試験前後の酸素透過度（ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）を、下記の方法に従って測定した。

酸素透過度測定装置MOCON（商品名：OX-TRAN2/21、モダンコントロール社製）を用いて、30℃、40%RHの雰囲気下におけるバリア紙の酸素透過度を測定した。

結果を表2に示す。

[0082]

[表1]

	セルロース繊維 粒子径ピーク (1) [ $\mu\text{m}$ ]	セルロース繊維 粒子径ピーク (2) [ $\mu\text{m}$ ]	体積基準の粒子径 10 $\mu\text{m}$ 以上500 $\mu\text{m}$ 以下 の積算値 [%]	体積基準の粒子径 5 $\mu\text{m}$ 以下の積算値 [%]
調製方法1	0.31	33	30	60
調製方法2	0.38	46	50	45
調製方法3	5.5	160	90	5
比較調製方法1	0.11	—	0	100
比較調製方法2	0.25	—	20	75
比較調製方法3	400	—	20	0

[0083]



[表2]

	塗工液	塗工量 (乾燥質量) [g/m <sup>2</sup> ]	酸素透過度 [cc/m <sup>2</sup> ·day]	
			屈曲前	屈曲後
実施例1	1	1.1	1.6	47.8
実施例2	2	1.0	3.8	9.6
実施例3	3	1.2	3.5	6.8
実施例4	4	1.1	9.4	22.3
実施例5	8	1.1	5.5	11.8
実施例6	9	1.3	5.1	9.1
実施例7	10	0.9	11.1	29.5
比較例1	1	0.1	15.3	>100
比較例2	5	1.0	3.1	76.9
比較例3	6	1.1	3.2	63.5
比較例4	7	0.9	>100	>100
比較例5	11	1.2	3.3	80.9
比較例6	12	1.0	3.4	65.2
比較例7	13	1.1	>100	>100

[0084] 表1および表2の結果から、実施例1～7のセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、10.0 μm以上500.0 μm以下の積算値が30%以上であるセルロース繊維を含む塗工液を用いて作製されたバリア紙は、屈曲前に比べて、屈曲後の酸素透過度の劣化が小さく、屈曲後もガスバリア性が維持されていることが分かった。

これに対して、比較例2、3、5、6の体積基準の粒子径が比較的小さいセルロース繊維を含む塗工液を用いて作製されたバリア紙は、屈曲前のガスバリア性は良好だが、屈曲させることでバリア層にクラックが発生し、ガスバリア性が大幅に低下していることが分かった。

また、比較例4、7の体積基準の粒子径が比較的大きいセルロース繊維の

みを含む塗工液を用いて作製されたバリア紙は、バリア層の隙間が大きく、酸素透過度が大きいため、ガスバリア性が低いことが分かった。

また、比較例1のバリア紙は、バリア層の塗工量が少ないため、バリア層に欠陥が生じやすく、初期のガスバリア性が低かった。さらに、比較例1のバリア紙は、屈曲後にクラックがバリア層を貫通しやすいため、酸素透過度が大きくなり、ガスバリア性が低いことが分かった。

[0085] 以上の結果から、バリア層に含まれるセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $10.0\mu\text{m}$ 以上 $500.0\mu\text{m}$ 以下の積算値が30%以上であるから、そのバリア層は耐屈曲性を有することが分かった。また、上記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの粒度分布図（体積基準）から得られる、 $5.0\mu\text{m}$ 以下の積算値が1%以上70%以下であれば、そのバリア層のガスバリア性がさらに向上することが分かった。さらに、このようなバリア層を有するバリア紙は、屈曲後のガスバリア性の低下が小さいため、そのバリア紙を用いて包装容器を形成とした場合も、その包装容器は十分な強度を有し、実用に耐え得る。

### 産業上の利用可能性

[0086] 本発明のバリア紙は、ガスバリア性および耐屈曲性に優れているため、食品やトイレタリー製品、薬品、医療品、電子部材などの容器や包材などの様々な分野へ応用することができる。

### 符号の説明

[0087] 1・・・紙基材  
2・・・バリア層  
10・・・バリア紙  
20・・・樹脂層  
100・・・シート材  
200・・・紙カップ

## 請求の範囲

- [請求項1] 紙基材と、前記紙基材上に形成されたセルロース繊維を含むバリア層と、を有し、  
前記セルロース繊維が、そのセルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の積算値が30%以上であるバリア紙。
- [請求項2] 前記バリア層は、前記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の積算値が1%以上70%以下である請求項1に記載のバリア紙。
- [請求項3] 前記バリア層は、前記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図から得られる、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500.0\ \mu\text{m}$ 以下の前記積算値と、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の前記積算値との合計が31%以上100%以下である請求項1または2に記載のバリア紙。
- [請求項4] 前記バリア層は、前記セルロース繊維を含有する分散液をレーザー回折法にて測定したときの体積基準の粒度分布図において、ピークが2つ以上存在する請求項1～3のいずれか1項に記載のバリア紙。
- [請求項5] JIS K5600-5-1に規定される円筒形マンドレル法に準拠して、8mmのマンドレルで屈曲した後の $30^\circ\text{C}$ 、40%RHでの酸素透過率が $50\ \text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のバリア紙。
- [請求項6] 前記バリア層の塗工量が乾燥質量で $0.2\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のバリア紙。
- [請求項7] 前記バリア層における前記セルロース繊維の含有量が50質量%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載のバリア紙。
- [請求項8] 前記バリア層は、水溶性高分子を含有する請求項1～7のいずれか

1 項に記載のバリア紙。

[請求項9]

前記セルロース繊維はセルロースのC 6 位にカルボキシ基を有するセルロース繊維、前記水溶性高分子はポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの少なくともいずれか一方であり、

前記バリア層における前記セルロースのC 6 位にカルボキシ基を有するセルロース繊維の含有量が5 0 質量%以上1 0 0 質量%以下、前記バリア層におけるポリビニルアルコールの含有量が0 質量%以上5 0 質量%以下、前記バリア層におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が0 質量%以上5 0 質量%以下である請求項8に記載のバリア紙。

[請求項10]

前記セルロース繊維はカルボキシメチル基を導入したセルロース繊維、前記水溶性高分子はポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの少なくともいずれか一方であり、

前記バリア層における前記カルボキシメチル基が導入されたセルロース繊維の含有量が5 0 質量%以上9 9 質量%以下、前記バリア層におけるポリビニルアルコールの含有量が0 質量%以上5 0 質量%以下、前記バリア層におけるカルボキシメチルセルロースの含有量が0 質量%以上5 0 質量%以下である請求項8に記載のバリア紙。

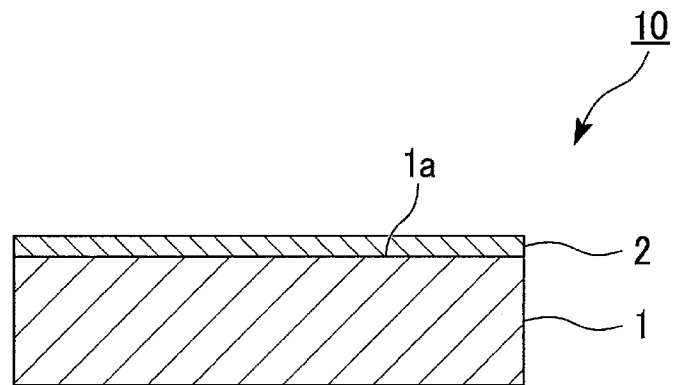
[請求項11]

前記紙基材の坪量は、4 0 0 g / m<sup>2</sup>以下である請求項1 ~ 1 0 のいずれか1 項に記載のバリア紙。

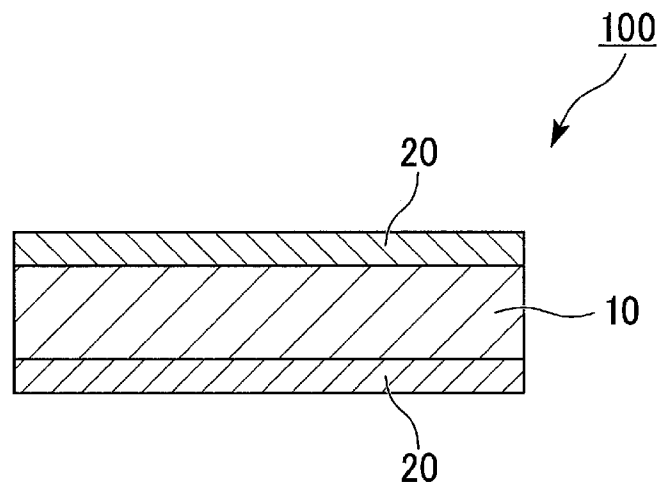
[請求項12]

請求項1 ~ 1 1 のいずれか1 項に記載のバリア紙から形成され、前記バリア層が内面側に配置された紙カップ。

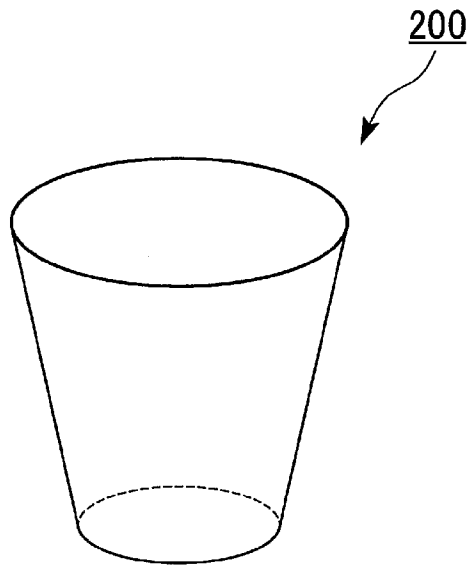
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/015485

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
D21H19/34(2006.01)i, B32B23/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, D21H11/18(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, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00, B65D65/00-65/46

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Japio-GPG/FX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-214595 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 December 1983 (13.12.1983), page 2, lower right column, lines 2 to 11; example 2 (Family: none)	1, 3, 5-8, 11
X Y	WO 2011/114987 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; paragraphs [0038], [0043], [0045], [0063]; examples 2, 4; comparative examples 2, 3; table 1 & US 2013/0000513 A1 claims; paragraphs [0039], [0044], [0046], [0069]; examples 1, 2; comparative examples 2, 3; table 1 & EP 2548918 A1 & CN 102791790 A & KR 10-2013-0016227 A	1-7, 9, 11, 12 8, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July 2017 (06.07.17)	Date of mailing of the international search report 18 July 2017 (18.07.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/015485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-041489 A (Kao Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims; paragraph [0001] (Family: none)	8, 10
Y	JP 2015-227517 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 17 December 2015 (17.12.2015), claims; paragraphs [0001], [0057] (Family: none)	8, 10
A	JP 57-112489 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 13 July 1982 (13.07.1982), (Family: none)	1-12
A	JP 07-150474 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 June 1995 (13.06.1995), (Family: none)	1-12



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D21H19/34(2006.01)i, B32B23/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, D21H11/18(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 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00, B65D65/00-65/46

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

Japio-GPG/FX

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	JP 58-214595 A (富士写真フイルム株式会社) 1983. 12. 13, 第2頁右下欄第2行-第11行、実施例2 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8, 11

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/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)

長谷川 大輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4773

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	WO 2011/114987 A1 (凸版印刷株式会社) 2011.09.22, 請求の範囲、[0038]、[0043]、[0045]、[0063]、 実施例2、4、比較例2、3、[表1]	1-7, 9, 11, 12
Y	& US 2013/0000513 A1, Claims, [0039], [0044], [0046], [0069], Examples 1, 2, Comparative Examples 2, 3, TABLE 1 & EP 2548918 A1 & CN 102791790 A & KR 10-2013-0016227 A	8, 10
Y	JP 2012-041489 A (花王株式会社) 2012.03.01, [特許請求の範囲]、[0001] (ファミリーなし)	8, 10
Y	JP 2015-227517 A (日本製紙株式会社) 2015.12.17, [特許請求の範囲]、[0001]、[0057] (ファミリーなし)	8, 10
A	JP 57-112489 A (山陽国策パルプ株式会社) 1982.07.13, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 07-150474 A (旭化成工業株式会社) 1995.06.13, (ファミリーなし)	1-12