

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6373175号
(P6373175)

(45) 発行日 平成30年8月15日(2018.8.15)

(24) 登録日 平成30年7月27日(2018.7.27)

(51) Int.Cl.		F I	
B 3 2 B	23/08	(2006.01)	B 3 2 B 23/08
B 3 2 B	23/06	(2006.01)	B 3 2 B 23/06
B 3 2 B	5/26	(2006.01)	B 3 2 B 5/26

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-235018 (P2014-235018)	(73) 特許権者	390029148 大王製紙株式会社
(22) 出願日	平成26年11月19日(2014.11.19)		愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号
(65) 公開番号	特開2015-120338 (P2015-120338A)	(73) 特許権者	504147254 国立大学法人愛媛大学
(43) 公開日	平成27年7月2日(2015.7.2)		愛媛県松山市道後樋又10番13号
審査請求日	平成29年6月8日(2017.6.8)	(74) 代理人	100120329 弁理士 天野 一規
(31) 優先権主張番号	特願2013-240432 (P2013-240432)	(74) 代理人	100159499 弁理士 池田 義典
(32) 優先日	平成25年11月20日(2013.11.20)	(74) 代理人	100158540 弁理士 小川 博生
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100106264 弁理士 石田 耕治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂製の基材と、この基材の少なくとも一方の面側に積層され、セルロースナノファイバーを含有するガスバリア層と、このガスバリア層の一方の面側に積層される紙素材を備えるガスバリア性シートの製造方法であって、

セルロースナノファイバーを含有する塗工液を上記基材の少なくとも一方の面に塗工する工程、

上記塗工液を塗工した上記基材の面に上記紙素材を貼り合わせる工程、及び

上記塗工液を乾燥する工程

を備えることを特徴とするガスバリア性シートの製造方法。

10

【請求項2】

上記乾燥工程での温度が10 以上160 以下である請求項1に記載のガスバリア性シートの製造方法。

【請求項3】

上記ガスバリア層の塗工量が0.5g/m²以上30g/m²以下である請求項1又は請求項2に記載のガスバリア性シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ガスバリア性シートの製造方法及びガスバリア性シートに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、包装紙は食物等の被包装物を包装するための包装材として多く用いられるようになっている。このような包装紙は、被包装物に由来する臭気が外部に漂わないように、また外部から酸素等が侵入して被包装物の劣化を招かないように、酸素等に対する高いガスバリア性が求められている。

【0003】

そのため、このような高いガスバリア性の要求に応じるべく、上記包装紙として変質の重要な起因物質とされている酸素の透過をバリアするガスバリア層を有するフィルムや複合紙が検討されている。このようなガスバリア層としては、アルミニウム等の金属箔や金属蒸着フィルム、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂フィルム、無機酸化物を蒸着したセラミック蒸着フィルム等が検討されている。

10

【0004】

しかし、ガスバリア層としてアルミニウム等の金属箔や金属蒸着フィルムを用いる場合には、異物混入防止のための金属探知機を用いた検査を行うことが不可能であり、また廃棄時に不燃物処理をしなければならない等の問題がある。また、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂フィルムを用いる場合には、廃棄、焼却時に有害物質を発生する可能性がある。さらに、無機酸化物を蒸着したセラミック蒸着フィルムを用いる場合には、硬い蒸着層がフレキシビリティ（可撓性）に欠け、加工適正を損なうという問題がある。

20

【0005】

上記の事情に鑑み、セルロースエーテルを含有するガスバリア性コーティング剤を基紙にコーティングしたガスバリア性材料が開発されている（特開2012-201785号公報参照）。しかし、製造方法等によってはガスバリア層内にクラック等が発生し、ガスバリア層のガスバリア性が低下するという不都合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-201785号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記のような不都合に鑑みてなされたものであり、ガスバリア性、特に酸素透過バリア性に優れたガスバリア性シートの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記不都合を解決するために鋭意検討を重ねた結果、セルロースナノファイバーを用い、特定の塗工工程、貼合工程及び乾燥工程を備えるガスバリア性シートの製造方法が、ガスバリア性に優れたガスバリア性シートの製造方法であることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0009】

上記課題を解決するためになされた発明は、樹脂製の基材と、この基材の少なくとも一方の面側に積層され、セルロースナノファイバーを含有するガスバリア層と、このガスバリア層の一方の面側に積層される紙素材を備えるガスバリア性シートの製造方法であって、セルロースナノファイバーを含有する塗工液を上記基材の少なくとも一方の面に塗工する工程（塗工工程）、上記塗工液を塗工した上記基材の面に上記紙素材を貼り合わせる工程（貼合工程）、及び上記塗工液を乾燥する工程（乾燥工程）を備えることを特徴とするガスバリア性シートの製造方法である。

【0010】

当該ガスバリア性シートの製造方法によれば、セルロースナノファイバーを用いてガス

50

バリア性に優れたガスバリア性シートを得ることができる。また、熱乾燥した場合であっても、湿潤状態のバリア層の表出面側に紙素材が積層されるため、湿潤状態のガスバリア層から紙素材へ水分が液体状態のまま浸透し、紙素材から水分が蒸発することにより、均一かつ緻密なセルロースナノファイバー含有層を形成でき、優れたガスバリア層を形成し、ガスバリア性シートのガスバリア性をより向上させることができると推測される。

【0011】

上記乾燥工程での温度としては、10 以上160 以下が好ましい。乾燥工程での温度が上記範囲であることで、ガスバリア性の高いガスバリア性シートをより確実に得ることができる。

【0012】

上記ガスバリア層の塗工量としては、 0.5 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下が好ましい。ガスバリア層の塗工量が上記範囲であることで、ガスバリア層の均一性をより向上させることができる。

【0013】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、当該ガスバリア性シートの製造方法により得られるガスバリア性シートである。当該ガスバリア性シートは、上述したようにガスバリア性に優れる。

【0014】

上記ガスバリア性シートの酸素透過度としては、 $1.3 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下が好ましい。ガスバリア性シートの酸素透過度が上記範囲であることで、ガスバリア性シートのガスバリア性をより高めることができる。

【0015】

ここで、「セルロースナノファイバー」とは、繊維幅がナノサイズのセルロース微細繊維を含むセルロース繊維をいう。

【0016】

また、ガスバリア性シートの「酸素透過度」とは、JIS-K-7126-1:2006「プラスチック・フィルム及びシート・ガス透過度試験方法-1部：差圧法」に準拠して測定される値をいう。

【発明の効果】

【0017】

上述のように、当該ガスバリア性シートの製造方法はガスバリア性に優れたガスバリア性シートを容易かつ確実に得ることができる。従って、当該ガスバリア性シートの製造方法によって得られるガスバリア性シートはこのような特性が求められる用途、特に食品包装材料として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明のガスバリア性シートの製造方法及びガスバリア性シートの実施形態について説明する。

【0019】

<ガスバリア性シートの製造方法>

当該ガスバリア性シートの製造方法は、樹脂製の基材と、この基材の少なくとも一方の面側に積層され、セルロースナノファイバーを含有するガスバリア層と、このガスバリア層の一方の面側に積層される紙素材を備えるガスバリア性シートの製造方法である。当該ガスバリア性シートの製造方法は、セルロースナノファイバーを含有する塗工液を上記基材の少なくとも一方の面に塗工する工程、上記塗工液を塗工した上記基材の面に上記紙素材を貼り合わせる工程、及び上記塗工液を乾燥する工程を備える。以下、各工程について詳説する。

【0020】

(塗工工程)

本工程では、セルロースナノファイバーを含有する塗工液を上記基材の少なくとも一方

10

20

30

40

50

の面に塗工する。本工程を行うことで塗工液が塗工された基材を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

セルロースナノファイバーを樹脂製の基材上に積層した場合、加熱乾燥では、ガスバリア性が発現されない傾向がある。明確な理由は明らかとなっていないが、セルロースナノファイバー層内部から水蒸気が蒸発することにより、乾燥後のセルロースナノファイバー層内にガス透過経路が存在するため、セルロースナノファイバーでは、ガスバリア層の表出面に紙素材を貼り合わせて均一に乾燥させる工夫が必要となる。紙を貼り合わせるにより、セルロースナノファイバー層から紙へ水が移行し、紙から水が蒸発するため、セルロースナノファイバー層にはガス透過経路が存在せず、高いバリア性が発現すると推測される。

10

【 0 0 2 2 】

原材料として用いるパルプ繊維としては、例えば、

広葉樹晒クラフトパルプ (L B K P)、広葉樹未晒クラフトパルプ (L U K P) 等の広葉樹クラフトパルプ (L K P)、針葉樹晒クラフトパルプ (N B K P)、針葉樹未晒クラフトパルプ (N U K P) 等の針葉樹クラフトパルプ (N K P) 等の化学パルプ；

ストーングランドパルプ (S G P)、加圧ストーングランドパルプ (P G W)、リファイナーグランドパルプ (R G P)、ケミグランドパルプ (C G P)、サーモグランドパルプ (T G P)、グランドパルプ (G P)、サーモメカニカルパルプ (T M P)、ケミサーモメカニカルパルプ (C T M P)、晒サーモメカニカルパルプ (B T M P) 等の機械パルプ；

20

茶古紙、クラフト封筒古紙、雑誌古紙、新聞古紙、チラシ古紙、オフィス古紙、段ボール古紙、上白古紙、ケント古紙、模造古紙、地券古紙、更紙古紙等から製造される古紙パルプ；

古紙パルプを脱墨処理した脱墨パルプ (D I P) などが挙げられる。これらは、本発明の効果を損なわない限り、単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

パルプ繊維としては、これらの中で、パルプ繊維を含有する塗工液の乾燥が容易となる観点から、化学パルプが好ましく、広葉樹クラフトパルプ (L K P) がより好ましい。

【 0 0 2 4 】

パルプ繊維は、本発明の効果を損なわない限り、その他の製紙用薬剤を任意に含有していてもよい。

30

【 0 0 2 5 】

その他の製紙用薬剤としては、例えば顔料、染料、填料、サイズ剤、耐摩耗性向上剤、耐水化剤、界面活性剤、ワックス、防錆剤、導電剤、紙粉脱落防止剤等が挙げられる。これらは、本発明の効果を損なわない限り、単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 2 6 】

セルロースナノファイバーの製造方法としては、本発明の効果を損なわない限り、パルプ繊維を機械的処理による解繊に付してよく、酸素処理、酸処理等の化学的処理による解繊に付してもよいが、セルロースナノファイバーをより容易かつ確実に得ることができる観点から、パルプ繊維を機械的処理による解繊に付することが好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

機械的処理による解繊方法としては、例えばパルプ繊維を回転する砥石間で磨砕するグラインダー法、ホモジナイザー、ボールミル、ロールミル、カッターミル等を用いる粉砕法などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

機械的処理による解繊方法としては、これらの中でセルロースナノファイバーをより容易かつ確実に得ることができる観点から、パルプ繊維を回転する砥石間で磨砕するグラインダー法が好ましい。

【 0 0 2 9 】

50

回転する砥石間で磨砕するグラインダー法としては、例えば石臼式磨砕機を使用する磨砕処理法を用いることができる。具体的には、石臼式磨砕機の擦り合わせ部にパルプ繊維を通過させることで、パルプ繊維が通過の際の衝撃、遠心力、剪断力等により次第に磨り潰され、化学的に変質することなく、均一なセルロースナノファイバーが得られる。そのため、上記セルロースナノファイバーを用いることで緻密な構造を有するガスバリア層を形成することができる。

【0030】

また、パルプ繊維は解繊の前に予備叩解に付してもよい。

【0031】

具体的には、段階的に解繊を進めることが好ましく、特に未叩解の原料パルプをナイヤガラビーター等のいわゆる粘状叩解設備にて予め水度（カナディアンフリーネス）を出発原料の30%以下まで予備叩解処理した後、回転する砥石間で磨砕するグラインダー法にてセルロースナノファイバーが得られるまで解繊処理することが、ナノセルロース化処理において効率的であり、ガスバリア性を付与できるセルロースナノファイバーが得られるため好ましい。

10

【0032】

セルロースナノファイバーの保水度としては、400%以上が好ましく、430%以上がより好ましい。セルロースナノファイバーの保水度が上記下限未満であると、セルロースナノファイバーの水への分散性が不十分となるおそれがある。他方、セルロースナノファイバーの保水度としては、800%以下が好ましく、500%以下がより好ましい。セルロースナノファイバーの保水度が上記上限を超えると、自然乾燥工程で長時間を要するおそれがある。なお、セルロースナノファイバーの保水度(%)はJAPAN TAPPI No. 26に準拠して測定される。

20

【0033】

塗工液はセルロースナノファイバー及び水を含有するが、本発明の効果を損なわない限り、その他の塗工用薬剤を任意に含有していてもよい。

【0034】

その他の塗工用薬剤としては、例えば顔料、染料、粘度調整剤、pH調整剤等が挙げられる。これらは、本発明の効果を損なわない限り、単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

30

【0035】

塗工液の製造方法としては、例えば水、セルロースナノファイバー及びその他の塗工用薬剤を混合後、混合液に攪拌を加えることで得ることができる。塗工液の状態としては、例えば分散液、ゲル状分散液等が挙げられる。

【0036】

塗工液中のセルロースナノファイバーの含有量としては、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。セルロースナノファイバーの含有量が上記下限未満であると、塗工液の乾燥に長時間を要するおそれがある。他方、塗工液中のセルロースナノファイバーの含有量としては、3.0質量%以下が好ましく、2.5質量%以下がより好ましい。セルロースナノファイバーの含有量が上記上限を超えると、塗工液の粘度が高くなるおそれがある。

40

【0037】

上記樹脂製の基材に含有される樹脂としては、特に限定されないが、例えば、
 ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール等のアクリル系；
 ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカプロラクトン、ポリプロピオラクトン等のポリエステル系；
 ポリエチレングリコール等のポリエーテル系；
 普通セロファン、防湿セロファン等のセロファン系；
 フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ジ

50

アリルフタレート樹脂、ポリウレタン、ケイ素樹脂、ポリイミド等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらは、本発明の効果を損なわない限り、単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0038】

基材に含有される樹脂としては、これらの中で取扱いが簡単で、セルロースナノファイバーとの親和性が高いという観点から、ポリエステル系、セロファン系が好ましく、ポリエチレンテレフタレート、普通セロファンがより好ましい。

【0039】

樹脂製の基材の平均厚さとしては、5 μm以上が好ましく、15 μm以上がより好ましい。樹脂製の基材の平均厚さが上記下限未満であると、包装材料としてのガスバリア性シートの取扱いが難しくなるおそれがある。他方、樹脂製の基材の平均厚さとしては、100 μm以下が好ましく、80 μm以下がより好ましい。樹脂製の基材の平均厚さが上記上限を超えると、ガスバリア性シートが可撓性を示し難く、包装材料として用い得ないおそれがある。

10

【0040】

塗工液の塗工機としては、例えば2ロールサイズプレスコーター、ゲートロールコーター、ブレードメタリングコーター、ロッドメタリングコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター（クリアランスバー）、グラビアコーター、ディップコーター、コンマコーター等が挙げられる。

20

【0041】

塗工液の塗工機としては、これらの中で塗工がより容易となる観点から、バーコーター、コンマコーター、ダイコーターが好ましく、バーコーターがより好ましい。

【0042】

塗工液は通常基材の少なくとも一方の面に塗布される。また、塗工液は、本発明の効果を損なわない限り、基材の両面に塗工してもよい。

【0043】

(貼合工程)

本工程では、上記塗工液を塗工した上記基材の面に上記紙素材を貼り合わせる。本工程を行うことで上記塗工液上に上記紙素材を貼り合わせた基材を得ることができる。特に、塗工液上に紙素材を貼り合わせることで、塗工液が紙素材中に浸透し、その結果ガスバリア性シートのガスバリア性をより向上させることができる。

30

【0044】

上記紙素材としては、塗工液に含まれる水分を吸水し、乾燥工程で吸水した水分を放出可能な素材であれば特に限定されないが、例えばろ紙、上質紙、中質紙、コピー用紙、アート紙、コート紙、微塗工紙、クラフト紙等が挙げられる。

【0045】

上記紙素材としては、これらの中で吸水性により優れる観点から、上質紙、ろ紙が好ましい。

【0046】

紙素材の坪量としては、50 g/m²以上が好ましく、55 g/m²以上がより好ましい。紙素材の坪量が上記下限未満であると、吸水性が不十分となるおそれがある。他方、紙素材の坪量としては、400 g/m²以下が好ましく、300 g/m²以下がより好ましい。紙素材の坪量が上記上限を超えると、乾燥性が低下するとともに、包装材料として可撓性が低下し、包装材料として不適になるおそれがある。

40

【0047】

貼合方法としては、例えば公知の貼り合わせ装置等を用いる方法、ガスバリア層の表出面上に紙素材を貼り合わせ装置を用いず、抄き合せ等の手段にてそのまま紙素材を貼り合わせる方法等が挙げられる。

【0048】

50

紙素材は通常基材の少なくとも一方の面に貼り合わされる。また、紙素材は、本発明の効果損なわない限り、基材の両面に貼り合わしてもよい。

【0049】

(乾燥工程)

本工程では、上記塗工液を乾燥する。本工程を行うことで樹脂製の基材とこの基材の少なくとも一方の面側に積層されるガスバリア層を備えるガスバリア性シートを得ることができる。

【0050】

発明者等の鋭意開発において、理由は定かではないが、樹脂製の基材の一方の面側に設けるセルロースナノファイバーを含有する塗工液を設けた後、塗工液中の水分を紙素材を介在せず乾燥工程に供すると、ガスバリア層中に乾燥に伴う微細なクラック等が発生し、当該クラック等がガスバリア性を損ない、結果としてガスバリアシートとしての機能を伴わないことを知見している。また、紙素材を介在させることで、乾燥を速やかにかつマイルドに行うことで、本発明の課題であるガスバリア性に優れたガスバリア性シートの製造方法を見出している。

10

【0051】

乾燥工程での温度としては、10 以上が好ましく、15 以上がより好ましい。乾燥工程での温度が上記下限未満であると、乾燥工程に長時間を要するおそれがある。他方、乾燥工程での温度としては、180 以下が好ましく、160 以下がより好ましい。乾燥工程での温度が上記上限を超えると、紙素材を介在させたとしても、ガスバリア層にクラック等が発生し、その結果ガスバリア性シートのガスバリア性が不十分となったり、紙やフィルムが熱劣化して変性するおそれがある。

20

【0052】

乾燥方法は、特に限定されないが、例えばオープン中で上記温度下に調節しつつ行う方法、上記温度下で風乾させる方法等が挙げられる。

【0053】

ガスバリア層の塗工量としては、固形分換算で、0.5 g/m² 以上が好ましく、5 g/m² 以上がより好ましい。ガスバリア層の塗工量が上記下限未満であると、ガスバリア層内のガス透過を十分に抑制できずガスバリア層をガスが透過してしまい、ガスバリア性を十分に発揮できなくなるおそれがあると共に、ガスバリア層の塗工厚みが不均一になり平面方向におけるガスバリア性にバラつきが生じるおそれがある。他方、ガスバリア層の塗工量としては、30 g/m² 以下が好ましく、20 g/m² 以下がより好ましく、10 g/m² 以下がさらに好ましい。ガスバリア層の塗工量が上記上限を超えると、ガスバリア層が可撓性に欠けることでガスバリア層にクラックが入り易くなり、ガスバリア性を損なうおそれがあり、また乾燥にも長時間を要してしまうおそれがある。

30

【0054】

<ガスバリア性シート>

当該ガスバリア性シートは、樹脂製の基材と、この基材の少なくとも一方の面側に積層される、上記セルロースナノファイバーを含有するガスバリア層を備えるため、ガスバリア性、特に変質の重要な起因物質とされている酸素バリア性に優れる。

40

【0055】

当該ガスバリア性シートの酸素透過度としては、1.3 cc/m²・day・atm 以下が好ましく、1 cc/m²・day・atm 以下がより好ましい。ガスバリア性シートの酸素透過度が上記上限を超えると、当該ガスバリア性シートのガスバリア性が不十分となるおそれがある。なお、ガスバリア性シートの酸素透過度(cc/m²・day・atm)はJIS-K-7126-1:2006「プラスチック-フィルム及びシート-ガス透過度試験方法-1部:差圧法」に準拠して測定される。

【実施例】

【0056】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限

50

定されるものではない。

【0057】

<評価方法>

実施例及び比較例における各種物性は以下の評価方法に準じて測定した。

【0058】

(セルロースナノファイバーの保水度(%))

セルロースナノファイバーの保水度(%)はJAPAN TAPPI No. 26に準拠して測定した。

【0059】

(ガスバリア性シートの酸素透過度($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$))

ガスバリア性シートの酸素透過度($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)はJIS-K-7126-1:2006「プラスチック-フィルム及びシート-ガス透過度試験方法-1部:差圧法」に準拠して、GTR社の「GTR-11AET」を用いて25で2時間測定した。

10

【0060】

<実施例1>

(塗工工程)

広葉樹由来のパルプを摩砕機(増幸産業社の「マスコロイダー」)により解繊して保水度435%のセルロースナノファイバーを得て、このセルロースナノファイバーを含有する2質量%ゲル状分散液を作製した。次いで、得られたゲル状分散液をそのまま塗工液として使用し、平均厚さ20 μm の普通セロファン(20)の表面全面にクリアランスパーを用いて塗工した。

20

【0061】

(貼合工程)

普通セロファンの表面全面に塗工された上記塗工液上に普通セロファンと同形状の坪量60 g/m^2 の上質紙を貼り合わせた。

【0062】

(乾燥工程)

普通セロファン、塗工液及び上質紙が上記塗工工程及び上記貼合工程によって順次積層された積層シートを温度105で、20分間、オープン中で加熱乾燥させた。この乾燥によって、普通セロファンの表面に固形分換算の塗工量が14.8 g/m^2 のガスバリア層が積層され、さらにこのガスバリア層の表面に上質紙が積層された実施例1のガスバリア性シートを得た。

30

【0063】

<実施例2、3>

(塗工工程)

実施例1と同様にしてゲル状分散液を作製した。また、得られたゲル状分散液をそのまま塗工液として使用し、実施例1と同様の普通セロファンの表面全面にクリアランスパーを用いて塗工した。

【0064】

(貼合工程)

普通セロファンの表面全面に塗工された上記塗工液に実施例1と同様の上質紙を貼り合わせた。

40

【0065】

(乾燥工程)

普通セロファン、塗工液及び上質紙が上記塗工工程及び上記貼合工程によって順次積層された積層シートを表1の温度で、20分間、オープン中で加熱乾燥させた。この乾燥によって、普通セロファンの表面に表1の塗工量(固形分換算)のガスバリア層が積層され、さらにこのガスバリア層の表面に上質紙が積層された実施例2、3のガスバリア性シートを得た。

50

【 0 0 6 6 】

< 実施例 4 ~ 6 >

(塗工工程)

セルロースナノファイバーの保水度を表 1 の値とした以外、実施例 1 と同様にゲル状分散液を作製した。得られたゲル状分散液をそのまま塗工液として使用し、実施例 1 と同様の普通セロファン表面全面にクリアランスバーを用いて塗工した。

【 0 0 6 7 】

(貼合工程)

普通セロファン表面全面に塗工された上記塗工液に実施例 1 と同様の上質紙を貼り合わせた。

10

【 0 0 6 8 】

(乾燥工程)

普通セロファン、塗工液及び上質紙が上記塗工工程及び上記貼合工程によって順次積層された積層シートを表 1 の温度でオープン中で加熱乾燥させた。この乾燥によって、普通セロファン表面に表 1 の塗工量 (固形分換算) のガスバリア層が積層され、さらにこのガスバリア層表面に上質紙が積層された実施例 4 ~ 6 のガスバリア性シートを得た。また、乾燥時間については、実施例 4、5 は 20 分間とし、実施例 6 は 1 時間とした。

【 0 0 6 9 】

< 実施例 7 >

(塗工工程)

実施例 1 と同様にゲル状分散液を作製した。また、得られたゲル状分散液をそのまま塗工液として使用し、平均厚さ 75 μm の PET フィルム表面全面にクリアランスバーを用いて塗工した。

20

【 0 0 7 0 】

(貼合工程)

PET フィルム表面全面に塗工された上記塗工液上に PET フィルムと同形状の坪量 270 g/m^2 のろ紙を貼り合わせた。

【 0 0 7 1 】

(乾燥工程)

PET フィルム、塗工液及びろ紙が上記塗工工程及び上記貼合工程によって順次積層された積層シートを表 1 の温度で、20 分間、オープン中で加熱乾燥させた。この乾燥により、PET フィルム表面に表 1 の塗工量 (固形分換算) のガスバリア層が積層され、さらにこのガスバリア層表面にろ紙が積層された実施例 7 のガスバリア性シートを得た。

30

【 0 0 7 2 】

< 実施例 8 >

(塗工工程)

セルロースナノファイバーの保水度を表 1 の値とした以外、実施例 1 と同様にゲル状分散液を作製した。得られたゲル状分散液をそのまま塗工液として使用し、平均厚さ 20 μm のプラズマ処理 PP フィルム (表面にプラズマ処理が施されたポリプロピレンフィルム) の表面全面にクリアランスバーを用いて塗工した。

40

【 0 0 7 3 】

(貼合工程)

プラズマ処理 PP フィルム表面全面に塗工された上記塗工液上にプラズマ処理 PP フィルムと同形状の坪量 64 g/m^2 の PPC 用紙 (コピー用紙普通紙) を貼り合せた。

【 0 0 7 4 】

(乾燥工程)

プラズマ処理 PP フィルム、塗工液及び PPC 用紙が上記塗工工程及び上記貼合工程によって順次積層された積層シートを表 1 の温度で、20 分間、オープン中で加熱乾燥させた。この乾燥により、プラズマ処理 PP フィルム表面に表 1 の塗工量 (固形分換算) のガスバリア層が積層され、さらにこのガスバリア層表面に PPC 用紙が積層された実施

50

例 8 のガスバリア性シートを得た。

【 0 0 7 5 】

< 比較例 1 ~ 3 >

実施例 1 ~ 6 と同様の普通セロファンからなるフィルムを比較例 1 のシートとした。また、実施例 7 と同様の P E T フィルムからなるフィルムを比較例 2 のシートとした。さらに、実施例 8 と同様のプラズマ処理 P P フィルムからなるフィルムを比較例 3 のシートとした。

【 0 0 7 6 】

< 比較例 4 >

(塗工工程)

セルロースナノファイバーの保水度を表 1 の値とした以外、実施例 1 と同様にしてゲル状分散液を作製した。得られたゲル状分散液をそのまま塗工液として使用し、実施例 8 と同様のプラズマ処理 P P フィルムの表面全面にクリアランスパーを用いて塗工した。

【 0 0 7 7 】

(乾燥工程)

上記塗工液が表面全面に塗工されたプラズマ処理 P P フィルムを表 1 の温度で、20 分間、オープン中で加熱乾燥させた。この乾燥によって、プラズマ処理 P P フィルムの表面に表 1 の塗工量 (固形分換算) のガスバリア層を備える比較例 4 のガスバリア性シートを得た。

【 0 0 7 8 】

各実施例及び各比較例での製造工程、使用原料等を表 1 に示す。なお、表 1 中の「 - 」は、項目に対応する値若しくは材料が存在しないこと、又は評価を行わなかったことを示す。

【 0 0 7 9 】

10

20

【 表 1 】

	ガスバリア層		基材		紙素材		乾燥工程		セルロース ナファイバー		ガスバリア性 シート	
	塗工量 (g/m ²)	厚さ (μm)	種類	厚さ (μm)	種類	坪量 (g/m ²)	温度 (°C)	湿度 (%)	保湿度 (%)	酸素透過度 (cc/m ² ·day·atm)		
実施例1	14.8	20	普通セロファン	20	上質紙	60	105	435	435	N.D.		
実施例2	5.2	20	普通セロファン	20	上質紙	60	20	435	435	N.D.		
実施例3	9.0	20	普通セロファン	20	上質紙	60	150	435	435	N.D.		
実施例4	8.0	20	普通セロファン	20	上質紙	60	180	392	392	N.D.		
実施例5	2.9	20	普通セロファン	20	上質紙	60	105	392	392	N.D.		
実施例6	28.0	20	普通セロファン	20	上質紙	60	105	392	392	N.D.		
実施例7	17.0	75	PET	75	ろ紙	270	105	435	435	N.D.		
実施例8	5.0	20	プラスチック処理PP	20	PPC用紙	64	100	392	392	N.D.		
比較例1	-	20	普通セロファン	20	-	-	-	-	-	1.4		
比較例2	-	75	PET	75	-	-	-	-	-	78.8		
比較例3	-	20	プラスチック処理PP	20	-	-	-	-	-	392		
比較例4	5.7	20	プラスチック処理PP	20	-	-	100	-	-	87.0		

表1中、N. D. は0.3cc/m²·day·atm以下の検出不能値をいう。

【 0 0 8 0 】

表1より、実施例1～8のガスバリア性シートは、酸素透過度が1.3cc/m²·day·atm以下と低く、優れたガスバリア性を有することが分かった。これに対し、比較例1～3のシートは、実施例1～8のようなガスバリア層及び紙素材を有しないため、十分なガスバリア性が得られないことが分かった。また、比較例4のガスバリア性シートは、ガスバリア層の表面側に紙素材が積層されていないため、ガスバリア層にクラックが発生し、十分なガスバリア性が得られないことが分かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 1 】

上述のように、当該ガスバリア性シートの製造方法はガスバリア性に優れたガスバリア性シートを容易かつ確実に得ることができる。従って、当該ガスバリア性シートの製造方法によって得られるガスバリア性シートはこのような特性が求められる用途、特に食品包装材料として好適に用いることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100176876
弁理士 各務 幸樹
- (74)代理人 100187768
弁理士 藤中 賢一
- (72)発明者 大川 淳也
愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内
- (72)発明者 内村 浩美
愛媛県四国中央市妻鳥町乙127 国立大学法人愛媛大学大学院農学研究科内
- (72)発明者 深堀 秀史
愛媛県四国中央市妻鳥町乙127 国立大学法人愛媛大学大学院農学研究科内

審査官 春日 淳一

- (56)参考文献 特表2013-514906(JP,A)
国際公開第2011/118521(WO,A1)
特開2012-011651(JP,A)
特開2009-057552(JP,A)
欧州特許出願公開第02184299(EP,A1)
特開2011-131451(JP,A)
特開2010-155363(JP,A)
国際公開第2010/055839(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00
C08J7/04-7/06
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