

(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  
2013年5月16日(16.05.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/069788 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 29/00* (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079176
- (22) 国際出願日: 2012年11月9日(09.11.2012)
- (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 2011-246162 2011年11月10日(10.11.2011) JP  
特願 2012-002670 2012年1月11日(11.01.2012) JP  
特願 2012-002671 2012年1月11日(11.01.2012) JP  
特願 2012-011279 2012年1月23日(23.01.2012) JP  
特願 2012-032254 2012年2月17日(17.02.2012) JP  
特願 2012-120377 2012年5月28日(28.05.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 岡本 匡史(OKAMOTO Masashi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 野田 貴治(NODA Takaharu); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 中山 武史(NAKAYAMA Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 加藤 正嗣(KATO Masatsugu); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 茶谷 明伸(CHATANI Akinobu); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 福永 正明(FUKUNAGA Masaaki); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 佐藤 有希子(SATO Yukiko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 早川 潤一(HAYAKAWA Junichi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷部 善太郎, 外(HASEBE Zentarō et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2-9-14 発明会館ビル5階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

(54) Title: BARRIER PAPER PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: 紙製バリア包装材料

(57) Abstract: A barrier paper packaging material which comprises a paper base and, formed thereon, a plurality of coating layers comprising a water-vapor-barrier layer and a gas-barrier layer formed on the water-vapor-barrier layer, wherein the coating layers are coating layers each formed using as a binder resin either a water-soluble polymer or a polymer suspendable in water. The barrier paper packaging material combines excellent gas-barrier properties with excellent water-vapor-barrier properties.

(57) 要約: 紙基材上に水蒸気バリア層、該水蒸気バリア層上に形成されたガスバリア層を含む複数の塗工層が形成された紙製バリア包装材料であって、塗工層が水溶性高分子あるいは水中懸濁性高分子をバインダー樹脂として用いて形成した塗工層であ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。



WO 2013/069788 A1

## 明 細 書

発明の名称：紙製バリア包装材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、食品の包装材又は容器やカップ等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等から守るために重要である。

[0003] 従来から、紙基材に金属箔やフィルムを積層したガスバリア性を付与した紙製の包装材料が提供されている。バリア層を形成する材料として、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ー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がある。

上記以外に、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層を有する紙製のガスバリア材料が特許文献1、特許文献2に開示されている。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が特許文献2に開示されている。

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、又は、貼合する方法によって、水蒸気バリア性を付与した紙製包装材が提案されている。合成樹脂ラテックス、ワックス及び無機微粒子が

らなる防湿層を有する包装用紙が特許文献3に開示されている。

更に、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

[0004] 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

[0005] 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押し出しラミネートにより両バリア層形成した包装材料は、押し出しラミネート可能な樹脂の種類等に制限があるため、要求品質に対応できないといった問題があった。また、ガスバリア性と水蒸気バリア性を両立させるため、紙基材に多層ラミネートした包装材料は、紙やラミネート層をリサイクルすることが困難である。多層ラミネートした包装材料は、その製造におけるCO<sub>2</sub>排出量が多くなるといった問題もある。更に、多層ラミネートの包装材料では、各ラミネート層間に特定の接着樹脂を使用することが必要な場合もあり、その製造は煩雑であるといった問題もある。

一方、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紙基材にコーティングした包装材料は、使用できる樹脂の種類等の制限が少なく、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、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。

[0006] そこで、本発明は、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

[0007] 本発明は、主な構成は次のとおりである。

1. 紙基材上に複数の塗工層が設けられた紙製バリア包装材料であって、該複数の塗工層が紙基材上に水蒸気バリア層、該水蒸気バリア層上に形成されたガスバリア層を含んでおり、これらの塗工層には、バインダー樹脂として水溶性高分子あるいは水中懸濁性高分子が用いられていることを特徴とする紙製バリア包装材料。

2. 水蒸気バリア層及びガスバリア層は、異なる組成の塗工料であることを特徴とする1.に記載の紙製バリア包装材料。

3. 水蒸気バリア層のバインダー樹脂は、スチレン・ブタジエン系合成樹脂であることを特徴とする2.に記載の紙製バリア包装材料。

4. 水蒸気バリア層のバインダー樹脂は、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンを含有することを特徴とする3.に記載の紙製バリア包装材料。

5. 水蒸気バリア層は平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料が含まれていることを特徴とする4.に記載の紙製バリア包装材料。

6. 水蒸気バリア層を形成する塗工料には架橋剤を含有していることを特徴とする請求項4に記載の紙製バリア包装材料。

7. ガスバリア層のバインダー樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂であることを特徴とする1.～6.に記載の紙製バリア包装材料。

8. ガスバリア層は平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンを含有することを特徴とする7.に記載の紙製バリア包装材料。

9. ガスバリア層を形成する塗工料には架橋剤を含有していることを特徴と

する 7. に記載の紙製バリア包装材料。

10. 水蒸気バリア層の塗工量が乾燥重量で  $4 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、ガスバリア層の塗工量が乾燥重量で  $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする 1. に記載の紙製バリア包装用材料。

## 発明の効果

[0008] (1) 本発明は、紙基材の上に水蒸気バリア層、更にその上にガスバリア層の順に塗工によって形成することにより、水蒸気バリアとガスバリアの双方のバリア性を実現することができた。そして、バインダーとして水を分散媒とする高分子（水系塗料）を用いた塗工料塗工層によって水蒸気バリア層及びガスバリア層を形成することにより優れたガスバリア性と水蒸気バリア性を発揮する紙製バリア包装材料を提供することができる。

ガスバリア層と水蒸気バリア層を形成する塗工料は、乾燥固化してフィルム状となって水蒸気の透過及びガス（酸素）の透過を阻止する機能を発揮する。2種類のバリア層は水系塗料による塗工層は層間のなじみが良く、それぞれ他方から浸透し易い水蒸気あるいはガスによる界面の分離に対する抵抗が強く、両バリア機能を良好に維持できる。

(2) 大粒径の顔料として平均粒子径  $5 \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比 10 以上のカオリンを添加した塗工料を用いて水蒸気バリア層とガスバリア層の一方あるいは双方を形成することにより、水蒸気あるいはガスに対するバリア性が向上する。

(3) 平均粒子径  $5 \mu\text{m}$ 以下の顔料を添加した塗工料を用いることによって、水蒸気あるいはガスに対するバリア性が向上する。

(4) 水蒸気バリア層を形成する塗工層の高分子として、スチレン・ブタジエン系合成樹脂が適している。ガスバリア層を形成する塗工層の高分子として、ポリビニルアルコール樹脂が適している。紙基材の上にスチレン・ブタジエン系合成樹脂を主成分とする塗工層の上にポリビニルアルコール樹脂を主成分とする塗工層を形成する樹脂の組み合わせが、紙製バリア包装材料として優れている。

(5) 架橋剤を添加したスチレン・ブタジエン系合成樹脂又はポリビニルアルコール樹脂は両バリア性を向上させる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、紙基材上（以下、「原紙」ということがある。）に水蒸気バリア層、ガスバリア層をこの順に設けた紙製バリア包装材料（以下、「包装材料」ということがある。）である。二種類のバリア層は水性の塗工料を塗布して形成され、塗工料には、高分子バインダーを主として顔料、架橋剤等が添加されている。

水蒸気バリア層あるいはガスバリア層は水を分散媒とする高分子をバインダー樹脂として含む塗工料を用いて塗工によって形成される。この2種類のバリア層を形成する塗工層には、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリン、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の顔料、架橋剤等を添加することが好ましい。

[0010] 紙基材の上に水蒸気バリア層、更にその上にガスバリア層を形成した本発明の紙製バリア包装材料が優れた水蒸気バリア性及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。

ガスバリア層の形成に水溶性高分子樹脂が用いられている例が多い。紙基材上にガスバリア層、水蒸気バリア層をこの順に設けた場合、紙基材を經由して浸透する空気中の水分等が作用して、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、紙基材を經由した水分は水蒸気バリア層にブロックされるので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及びガスバリア性を有する。

本発明の紙製バリア包装材料は、ガスバリア層側が内容物（被包装材）側で紙層側が外気側（外表面）として通常使用される。外気の水分が内部へ浸透することを防止できるので、被包装物が乾燥性の物質であれば、本発明の構造が有効である。湿った物を包装する場合は、更に、内側となるガスバリア層

上に樹脂の押し出しラミネート層やフィルムのラミネート層を付加形成する。

[0011] <紙基材について>

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(L B K P)、針葉樹漂白クラフトパルプ(N B K P)、サルファイトパルプ等の化学パルプ、ストーングラインドパルプ、サーモメカニカルパルプ等の機械パルプ、ケナフ、竹、麻等から得られた非木材繊維等である。これらの素材を適宜配合して用いることが可能である。これらの中でも、広葉樹漂白クラフトパルプ(L B K P)、針葉樹漂白クラフトパルプ(N B K P)等の化学パルプが好ましい。化学パルプは、原紙中への異物混入が発生し難いこと、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こと、高い白色度を有するため印刷時の面感が良好であり包装材料として使用価値が高くなること、等の理由から適している。

[0012] 填料としては、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレイ、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。

[0013] 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、紙基材は一般に塗工紙に用いられる坪量25～400 g/m<sup>2</sup>程度のものが好ましい。更に、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、ポリビニルアルコール、表面サイズ剤、耐水化剤、保水剤、増粘剤、滑剤等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、カーテンコーター等公知の塗工装置を用いることができる。

[0014] <バインダー（高分子）について>

水蒸気バリア層あるいはガスバリア層を形成する塗工層の主成分として用いる高分子は、水を分散媒として使用することができる樹脂が適している。剤型として、高分子水溶液あるいはエマルジョンの形態が含まれる。この高分子は塗工層を形成する塗工料のバインダーに該当する。

[0015] <水蒸気バリア層について>

水蒸気バリア層に含有させる樹脂としては、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。これらの中ではスチレン・ブタジエン系樹脂が水蒸気バリア性の点から好ましい。

本発明においてスチレン・ブタジエン系合成樹脂とは、スチレンとブタジエンを主構成モノマーとし、これに変性を目的とする各種のコモノマーを組み合わせ、乳化重合したものである。コモノマーの例として、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレートや、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和カルボン酸等が挙げられる。

樹脂は、水を分散剤とし、乳化したエマルジョンタイプの塗工料として使用する。乳化剤としては、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸石鹼、アルキルアリルスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のア



ニオン性界面活性剤である。これらを単独、又はノニオン性界面活性剤と組み合わせる用いることができる。更に、必要に応じて両性又はカチオン性界面活性剤を用いても良い。

本発明では、水蒸気バリア層を形成する塗工料には炭化水素、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、脂肪酸及び脂肪酸とアルコールのエステル等の撥水成分を含有していないことが好ましい。なお、従来の水蒸気バリア性を有する包装材料は、撥水成分を含有した樹脂を設けてあることが一般的である。撥水成分は水蒸気バリア層とガスバリア層との親和性を低下することとなり、一方の層から浸透した水分やガスが界面剥離を促すこととなり、好ましくない。

[0016] (水蒸気バリア層添加用顔料について)

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、水蒸気バリア性を向上させる。また、水蒸気バリア層とガスバリア層の密着性が向上する。

顔料としては、無機顔料、有機顔料がある。無機顔料は、カオリン、クレイ、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレイ、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、サチンホワイト等である。有機顔料は、密実型、中空型、又はコアシェル型等である。これらの顔料を単独又は2種類以上混合して使用することができる。

顔料は、扁平形状で大きなものが適している。更に、大粒径と小粒径を併用することにより水蒸気バリア性が向上する。

これらの顔料の中でも、形状が扁平なカオリン等の無機顔料は、水蒸気のバリア性を向上させる。特に、平均粒子径5  $\mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンがより好ましい。扁平な顔料は塗工層に平行に分布し、水蒸気バリア層内に浸透した水蒸気は、扁平な顔料によって厚さ方向に移動することが遮られ、迂回して移動することとなり、水蒸気が水蒸気バリア層を通過する経路が長くなり、バリア性が向上する。添加する顔料のアスペクト比

が小さいと塗工層中を水蒸気が迂回する回数が減少し、移動する距離が短くなるため、結果として水蒸気バリア性は、扁平で大粒径の顔料よりも劣ることとなる。

扁平な顔料は、ガスバリア層でも同様の作用が期待できる。

扁平な顔料として、カオリンの他、マイカやモンモリロナイトを使用することも可能である。しかしながら、マイカ、モンモリロナイトの分散液はカオリンの分散液より低濃度であり、マイカ、モンモリロナイトを用いた水蒸気バリア層用の塗工液は低濃度となるため、形成される水蒸気バリア層中で、顔料が配向しにくくなるため、カオリンの方が適している。

[0017] 水蒸気バリア層に上記した扁平な顔料添加に加えて平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料を更に添加することにより、水蒸気バリア性を更に向上させることができる。この小粒径の顔料は扁平である必要はない。

本発明において、水蒸気バリア性の向上、及びガスバリア層との密着性の点から、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンを含有する水蒸気バリア層に、更に平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料を含有させることが好ましい。重層的に存在する均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンの間に平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料が入り込む構造となって、扁平なカオリンの面に沿って移動を余儀なくされる水蒸気は、この小さな顔料粒子により移動が阻止されることとなる。つまり、水蒸気バリア層に扁平性と平均粒子径の異なる顔料を含有させた場合、水蒸気バリア層中で、隣接する扁平で大きな粒子径の顔料の間に形成される空隙に小さな粒子径の顔料が充填された状態となり、水蒸気は顔料を迂回して通過するため、小さな粒子径の顔料を混入していない水蒸気バリア層と比較して、高い水蒸気バリア性を発揮する。

[0018] 本発明において、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンと平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料の配合比率が乾燥重量で、 $50/50\sim 99/1$ であることが好ましい。平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンの比率が上記範囲より少ないと水蒸気が塗工層中を迂回す

る距離が短くなるため、十分な水蒸気バリア性を得ることができない。一方、上記範囲より多いと、塗工層中の大粒径顔料が形成する空隙を平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  以下の顔料で十分に埋めることができないため、水蒸気バリア性の向上は見られない。

本発明において、平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  以下の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、サチンホワイト等の無機顔料及び密実型、中空型、又はコアシェル型等の有機顔料等を単独又は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は、重質炭酸カルシウムが好ましい。

[0019] 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。

[0020] （架橋剤）

本発明において、水蒸気バリア層に多価金属塩等に代表される架橋剤を添加することが好ましい。架橋剤は水蒸気バリア層に含有されるバインダーと架橋反応を起こすため、水蒸気バリア層内の結合の数（架橋点）が増加する。つまり、水蒸気バリア層が緻密な構造となり、良好な水蒸気バリア性を発揮する。

[0021] 本発明において、架橋剤の種類としては特に限定されるものではなく、水蒸気バリア層に含有されるバインダーの種類に合わせて、多価金属塩（銅、亜鉛、銀、鉄、カリウム、ナトリウム、ジルコニウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、チタン等の多価金属と、炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、珪酸イオン、窒素酸化物、ホウ素酸化

物等のイオン性物質が結合した化合物)、アミン化合物、アミド化合物、アルデヒド化合物、ヒドロキシ酸等から適宜選択して使用することができる。架橋剤の配合部数は、塗工可能な塗料濃度や塗料粘度の範囲内であれば特に限定されることなく配合することができる。なお、水蒸気バリア性に優れた効果を発揮するスチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系等のスチレン系の水蒸気バリア性樹脂を用いた場合、架橋効果発現の観点から、多価金属塩を使用することが好ましい。更に、カリウムミョウバンがより好ましい。

架橋剤の添加量は、水蒸気バリア層に使用されるバインダー樹脂100重量部に対して、1~10重量部である。より好ましくは3~5重量部である。1重量部より少ないと、十分な効果が得られず、10重量部より多いと、塗工液の粘度が著しく増加するため、塗工困難になる。

[0022] 本発明において、水蒸気バリア層を形成させる塗工液に架橋剤を添加する場合、水酸化アンモニウム溶液等の極性溶媒に架橋剤を溶解してから塗工液へ添加することが好ましい。架橋剤を極性溶媒に溶解することにより、架橋剤と極性溶媒で結合を作るため塗工液へ配合しても直ちにラテックスとの架橋反応は起こらず、塗料の増粘を抑制することができる。その場合、紙への塗工後に乾燥することにより極性溶媒成分が揮発し、バインダーとの架橋反応が起こり、緻密な水蒸気バリア層が形成されると推測される。

[0023] (接触角)

本発明において、紙基材上に設ける水蒸気バリア層表面の水との接触角は、90°未満が好ましく、より好ましくは85°未満、更に好ましくは80°未満である。水との接触角が90°以上であると、水蒸気バリア層上に均一なガスバリア層を設けることが困難となり、高いガスバリア性を発揮することが困難となる。90°未満の場合には、水蒸気バリア層とガスバリア層の反発性を抑えて両層間の剥離を抑制することができる。この接触角は水蒸気バリア層とガスバリア層の親和性を推測する目安となる。

なお、水蒸気バリア層表面の水との接触角を調整する方法としては、限定

されるものではないが、水との接触角の低い水蒸気バリア層用の樹脂の使用、顔料の添加等を挙げることができる。

[0024] <ガスバリア層について>

本発明において、ガスバリア層を形成する塗工料のバインダー樹脂として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等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く、ポリビニルアルコールが更に好ましい。

[0025] (顔料について)

本発明において、ガスバリア層に使用される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、マイカ等の無機顔料及び密実型、中空型、又はコアシェル型等の有機顔料がある。これらを単独又は2種類以上混合して使用することができる。これらの中では、ガスバリア性の点から無機顔料を使用することが好ましい。

平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 以上、且つアスペクト比が10以上の無機顔料（特にカオリン）を使用することが更に好ましく、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上、且つアスペクト比が50以上の無機顔料（特にカオリン）を使用することが特に好ましい。ガスバリア層に顔料を含有させた場合、酸素等のガスは顔料を迂回して通過する。このため、顔料を含有していない水溶性高分子からなるガスバリア層と比較して、良好な水蒸気バリア性及び高湿度雰囲気下における優れたガスバリア性を有する。

[0026] 本発明において、ガスバリア層に含有する顔料と水溶性高分子の配合比率（乾燥重量）は顔料／水溶性高分子が $1/100\sim 1000/100$ であることが好ましい。顔料の比率が上記範囲外であると十分なガスバリア性が発

揮しない。

[0027] (架橋剤について)

本発明において、ガスバリア層に多価金属塩等に代表される架橋剤を添加することが好ましい。架橋剤は水溶性高分子の水酸基どうしを架橋構造にて結合させるため、高湿度となった場合に結合が緩む(又は切れる)水酸基量が減少し、層全体の耐水性が向上するため、高湿度下での酸素バリア性の低下を抑制することができる。

[0028] 本発明において、架橋剤の種類としては特に限定されるものではなく、水蒸気バリア層に含有されるバインダーの種類に合わせて、多価金属塩(銅、亜鉛、銀、鉄、カリウム、ナトリウム、ジルコニウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、チタン等の多価金属と、炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、珪酸イオン、窒素酸化物、ホウ素酸化物等のイオン性物質が結合した化合物)、アミン化合物、アミド化合物、アルデヒド化合物、ヒドロキシ酸等を適宜選択して使用することができる。架橋剤の配合部数においても塗工可能な塗料濃度や塗料粘度の範囲内であれば特に限定されることなく配合することができる。なお、水蒸気バリア性に優れた効果を発現するスチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系等のスチレン系の水蒸気バリア性樹脂を用いた場合、架橋効果発現の観点から、多価金属塩を使用することが好ましく、カリウムミョウバンを使用することがより好ましい。

架橋剤の添加量は、ガスバリア層に使用される樹脂100重量部に対して、1~10重量部であり、より好ましくは3~5重量部である。1重量部より少ないと、十分な効果が得られず、10重量部より多いと、塗工液の粘度が著しく増加するため、塗工困難になる。

[0029] (添加剤)

本発明において、顔料を水溶性高分子中に配合する際に、顔料を水分散してスラリー化したものを添加し混合することが好ましい。

本発明において、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。

[0030] <塗工について>

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等が挙げられる。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。

[0031] 本発明において、水蒸気バリア層の塗工量は、乾燥重量で4～30 g/m<sup>2</sup>とすることが好ましく、より好ましくは6～25 g/m<sup>2</sup>であり、更に好ましくは10～20 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。塗工量が3 g/m<sup>2</sup>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、30 g/m<sup>2</sup>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。

[0032] 本発明において、ガスバリア層の塗工量は、乾燥重量で0.2～10 g/m<sup>2</sup>とすることが好ましい。塗工量が0.2 g/m<sup>2</sup>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、10 g/m<sup>2</sup>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。

[0033] 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等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、直接溶融コート法等公知の方法を用いることができる。

。

## 実施例

[0034] 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ものではない。なお、特に断らない限り、例中の部及び％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。試験結果を表1、表2に示す。

[0035] (評価方法)

(1) 水蒸気透過度：温度  $40 \pm 0.5$  °C、相対湿度  $90 \pm 2$  %の条件下で、透湿度測定器(D r. L y s s y 社製 L 8 0 - 4 0 0 0)を用いて測定した。

。

(2) 酸素透過度：MOC ON社製OX-TRAN 2 / 2 1を使用し、23 °C、0 %RH条件及び23 °C、85 %RH条件にて測定した。

(3) 接触角度：23 °C、50 %RH雰囲気下で、動的表面接触角測定装置(F i b r o社製ダイナミックアブソープションテスタ DAT 1 1 0 0)を用い、水滴を滴下後0.1秒後の表面接触角を測定した。

(4) 平均粒子径：試料スラリーを分散剤ヘキサメタリン酸ソーダ0.2重量％を添加した純水中で滴下混合して均一分散体とし、レーザー法粒度測定機(使用機器：マルバーン社製マスターサイザーS型)を使用して粒度測定する。

(5) アスペクト比：顔料の平面方向及び断面方向をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて撮影し、顔料配向面の直系と長さを測定して、[アスペクト比=顔料配向面の直径/厚さ]により算出した。

[0036] [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%、更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<sup>2</sup>の紙を得た。次いで、得られた紙に固形分濃度2%に調製した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、両面に1.0g/m<sup>2</sup>塗工、乾燥し、坪両60g/m<sup>2</sup>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。

[0037] (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 粒子径9.0μm アスペクト比80-100)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スチレン・ブタジエン系ラテックス(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。

(酸素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。

(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)12g/m<sup>2</sup>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<sup>2</sup>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。

[0038] [実施例2]

酸素バリア層用塗工液において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と塗工液Bを固形分で顔料：塗工液B=100：100として固形分濃度が10%となるよう混合した塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0039] [実施例3]

酸素バリア層用塗工液においてカリウムミョウバン（関東化学社製硫酸カリウムアルミニウム・12水和物）を濃度5%となるよう溶解し、得られたカリウムミョウバン水溶液を対ポリビニルアルコールに対して固形分で3部となるよう配合して固形分濃度が10%の塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0040] [実施例4]

酸素バリア層用塗工液において塗工液Bに実施例2にて調製したカオリンスラリーを固形分で顔料：塗工液B=100：100となるよう混合し、更に実施例3にて溶解したカリウムミョウバン水溶液を対ポリビニルアルコールに対して固形分で3部となるよう配合して固形分濃度が10%の塗工液を使用した以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0041] [実施例5]

水蒸気バリア層用塗工液において塗工液Aの顔料中に重質炭酸カルシウムスラリー（ファイマテック社製、FMT-75、平均粒子径：1.6 $\mu$ m、アスペクト比：1）を顔料配合比で75：25となるように混合、攪拌した塗工液を用いた以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0042] [実施例6]

水蒸気バリア層用塗工液において実施例5にて得られた塗工液中に実施例3にて溶解したカリウムミョウバン水溶液を対顔料3部となるよう配合して、固形分濃度50%の塗工液を用いた以外は実施例1と同様にして紙製バリ

ア包装材料を得た。

[0043] [実施例 7]

酸素バリア層用塗工液において実施例 4 にて得られた塗工液を用いて、水蒸気バリア層用塗工液を実施例 5 にて得られた塗工液を用いた以外は実施例 1 と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0044] [実施例 8]

酸素バリア層用塗工液において実施例 4 にて得られた塗工液を用いて、水蒸気バリア層用塗工液を実施例 6 にて得られた塗工液を用いた以外は実施例 1 と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0045] [実施例 9]

酸素バリア層用塗工液において実施例 2 にて得られた塗工液中の大粒径エンジニアードカオリンからマイカ（松尾産業株式会社製 B-82 粒子径：180  $\mu\text{m}$ ）に変更した以外は実施例 2 と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

[0046] [実施例 10]

酸素バリア層用塗工液において実施例 1 にて得られた塗工液中の大粒径エンジニアードカオリンからモンモリロナイト（東新化成株式会社製ニッカナイト A-36 粒子径：400  $\mu\text{m}$ ）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。

[0047] [実施例 11]

水蒸気バリア層用塗工液において実施例 1 にて得られた塗工液中の大粒径エンジニアードカオリンからマイカ（松尾産業株式会社製 B-82 粒子径：180  $\mu\text{m}$ ）に変更し、顔料分散濃度を 20%、塗工液濃度を 30 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。

[0048] [実施例 12]

水蒸気バリア層用塗工液において実施例 1 にて得られた塗工液中の大粒径エンジニアードカオリンからモンモリロナイト（東新化成株式会社製ニッカナイト A-36 粒子径：400  $\mu\text{m}$ ）に変更し、顔料分散濃度を 20%、塗

工液濃度を30%に変更し、塗工量を9 g/m<sup>2</sup>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。

[0049] [実施例13]

水蒸気バリア層用塗工液において実施例1のスチレン・ブタジエン系ラテックスからアクリルスチレン系共重合体エマルジョン（サイデン化学社製サイビノールX-511-374E）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。

[0050] [実施例14]

水蒸気バリア層用塗工液においてスチレン・ブタジエン系ラテックス（旭化成ケミカルズ社製L7360）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。

[0051] [実施例15]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いる顔料を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）から大粒径エンジニアードカオリン（イメリス社製Capim CC、粒子径：8.0 μm、アスペクト比：10～15）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。

[0052] [実施例16]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いる顔料を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）から微粒カオリン（Kamin社製、Hydragloss、平均粒子径：0.3 μm、アスペクト比：10～15）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。

[0053] [実施例17]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いる顔料を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）から2級カオリン（イメリス社製KCS、平均粒子径：3.6 μm、アスペクト比：10～15）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。

## [0054] [実施例 18]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いるラテックスをスチレン・ブタジエン系ラテックス（日本ゼオン社製PNT7889）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。

## [0055] [実施例 19]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いるラテックスをスチレン・ブタジエン系ラテックス（旭化成ケミカルズ社製L7360）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。

## [0056] [実施例 20]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いるラテックスをアクリル系共重合体ラテックス（旭化成ケミカルズ社製E316）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。

## [0057] [実施例 21]

水蒸気バリア層用塗工液において、塗工液中に用いるラテックスをアクリル共重合体水系エマルジョン（サイデン化学社製EK-61）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。

## [0058] [実施例 22]

塗工液Aの塗工量を、乾燥重量で $12\text{ g/m}^2$ から $6\text{ g/m}^2$ 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。

## [0059] [実施例 23]

塗工液Aの塗工量を、乾燥重量で $12\text{ g/m}^2$ から $15\text{ g/m}^2$ 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。

## [0060] [実施例 24]

塗工液Bの塗工量を、乾燥重量で $2\text{ g/m}^2$ から $1\text{ g/m}^2$ 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。

## [0061] [実施例 25]

塗工液Bの塗工量を、乾燥重量で $2\text{ g/m}^2$ から $4\text{ g/m}^2$ 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。

## [0062] [実施例 26]

水蒸気バリア層用塗工液の調製において、スチレン・ブタジエン系ラテックス(日本ゼオン社製PNT7868)の配合量を対顔料100部から50部(固形分)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。

## [0063] [実施例 27]

水蒸気バリア層用塗工液の調製において、スチレン・ブタジエン系ラテックス(日本ゼオン社製PNT7868)の配合量を対顔料100部から150部(固形分)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。

## [0064] [実施例 28]

酸素バリア層用塗工液の調製において、カオリンスラリーの配合量を固形分で顔料：塗工液B=100：100から150：100となるよう変更した以外は実施例2と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

## [0065] [実施例 29]

酸素バリア層用塗工液の調製において、カオリンスラリーの配合量を固形分で顔料：塗工液B=100：100から50：100となるよう変更した以外は実施例2と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

## [0066] [比較例 1]

紙基材にガスバリア層、水蒸気バリア層をこの順に設けた以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

## [0067] [比較例 2]

水蒸気バリア層を設けなかった以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

## [0068] [比較例 3]

ガスバリア層を設けなかった以外は実施例1と同様にして紙製バリア包装材料を得た。

## [0069]

[表1]

	水蒸気バリア層 塗工量	水蒸気バリア層 塗工後の接触 角度	水蒸気透過度	酸素バリア層 塗工量	酸素透過度 (乾燥下)	酸素透過度 (高湿度下)
	$g/m^2$	$^{\circ}$	$g/m^2 \cdot day$	$g/m^2$	$ml/m^2 \cdot day$	$ml/m^2 \cdot day$
実施例1	12.0	75	250	2.0	1.0	200
実施例2	12.0	75	250	2.0	1.0	80
実施例3	12.0	75	250	2.0	1.0	150
実施例4	12.0	75	250	2.0	1.0	50
実施例5	12.0	75	200	2.0	1.0	200
実施例6	12.0	75	150	2.0	1.0	200
実施例7	12.0	75	200	2.0	1.0	50
実施例8	12.0	75	150	2.0	1.0	50
実施例9	12.0	75	250	2.0	1.0	80
実施例10	12.0	75	250	2.0	1.0	80
実施例11	9.0	75	300	2.0	1.0	200
実施例12	9.0	75	300	2.0	1.0	200
実施例13	12.0	90	250	2.0	1.0	300
実施例14	12.0	80	250	2.0	1.0	250

[0070]

[表2]

	水蒸気バリア層 塗工量	水蒸気バリア層 塗工後の接触 角度	水蒸気透過度	酸素バリア層 塗工量	酸素透過度 (乾燥下)	酸素透過度 (高温下)
	g/m <sup>2</sup>	°	g/m <sup>2</sup> ·day	g/m <sup>2</sup>	ml/m <sup>2</sup> ·day	ml/m <sup>2</sup> ·day
実施例15	12.0	75	280	2.0	1.0	220
実施例16	12.0	75	380	2.0	1.0	320
実施例17	12.0	75	330	2.0	1.0	280
実施例18	12.0	75	260	2.0	1.0	200
実施例19	12.0	75	250	2.0	1.0	200
実施例20	12.0	80	300	2.0	1.0	240
実施例21	12.0	80	300	2.0	1.0	240
実施例22	7.0	70	350	2.0	1.0	300
実施例23	15.0	75	200	2.0	1.0	150
実施例24	12.0	75	250	1.0	2.0	250
実施例25	12.0	75	250	3.0	0.5	150
実施例26	12.0	70	280	2.0	1.0	220
実施例27	12.0	80	220	2.0	1.0	180
実施例28	12.0	75	250	2.0	2.0	150
実施例29	12.0	75	250	2.0	0.5	230
比較例1	12.0	75	250	2.0	10000↑	10000↑
比較例2	-	-	10000↑	2.0	1.0	10000↑
比較例3	12.0	75	250	-	10000↑	10000↑

## [0071] &lt;考察&gt;

この実施例、比較例の試験データから次のような特質を挙げる事ができる。

(1) 実施例1、比較例1、2、3のデータから、紙基材上に水蒸気バリア層を形成し、更にその上にガスバリア層を形成した実施例1は、水蒸気透過度、酸素透過度も低い。これに対して、ガスバリア層を設けただけの比較例2は、酸素透過度と水蒸気透過度が非常に大きく、どちらのバリア性機能も発揮していない、水蒸気バリア層のみを設けた比較例3とガスバリア層の上に水蒸気バリア層を設けた比較例1では、水蒸気バリア性は実施例1と同程度の機能を発揮しているが、ガスバリア性は全く観察されない。これは、紙基材を透過した水分がガスバリア層を劣化させた結果を示している。したがって、紙基材の上に水蒸気バリア層を設け更にその上にガスバリア層を形成



した本発明の有用性が明確に示された結果を示している。

(2) 水蒸気バリア層の塗工料に架橋剤であるカリウムミョウバンを添加した実施例6、8では、実施例1よりも水蒸気バリア性が向上している。

(3) 水蒸気バリア層の塗工料に、扁平度の大きな大粒径のカオリンと重炭酸カルシウム微粒子と大小の顔料を併用した実施例5、7は、実施例1よりも水蒸気バリア性が向上している。

(4) アスペクト比が80以上の大粒径顔料である、カオリン、マイカ（実施例11）、モンモリロナイト（実施例12）が有効であることが確認できた、特に、大粒径でアスペクト比80以上のカオリンが他の顔料よりも優れた水蒸気バリア性を示した。

(5) ガスバリア層に大粒径カオリン、マイカ、モンモリロナイト（以上大粒径顔料）、カルシウムミョウバン（架橋剤）を単独あるいは併用して添加した、実施例2、3、4、7、8、9、10の結果から、高湿度環境下において、ガスバリア性の性能が低下が小さく抑えることができる。

(6) 水蒸気バリア層の水滴の接触角が、実施例1等の75度よりも大きな90度（実施例13）、80度（実施例14、21、22）の場合は、高湿度環境下において、ガスバリア性の性能が低下が若干大きくなっており、水滴の接触角が小さい方が湿度変化による性能低下を防止できる。

(7) 実施例1、15、16、17の結果から、水蒸気針性能は水蒸気バリア層に添加する顔料の粒径に依存する傾向が認められる。そして、高湿度環境下におけるガスバリア性能も同様に粒径依存性が認められた。

(8) 実施例1、14、18、19、20、21の結果から、水蒸気バリア層を形成する塗工料に用いるバインダー樹脂として、スチレン・ブタジエン系、アクリル系今日重合体が有用であることが確認できた。

(9) 水蒸気バリア層の塗工量（乾燥重量）は、6～15 g/m<sup>2</sup>、ガスバリア層の塗工量（乾燥重量）は1～4 g/m<sup>2</sup>の範囲では十分な水蒸気バリア性とガスバリア性を発揮することが確認できた。

## 請求の範囲

- [請求項1] 紙基材上に複数の塗工層が設けられた紙製バリア包装材料であって、該複数の塗工層が紙基材上に水蒸気バリア層、該水蒸気バリア層上に形成されたガスバリア層を含んでおり、これらの塗工層には、バインダー樹脂として水溶性高分子あるいは水中懸濁性高分子が用いられていることを特徴とする紙製バリア包装材料。
- [請求項2] 水蒸気バリア層及びガスバリア層は、異なる組成の塗工料であることを特徴とする請求項1に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項3] 水蒸気バリア層のバインダー樹脂は、スチレン・ブタジエン系合成樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項4] 水蒸気バリア層のバインダー樹脂は、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンを含有することを特徴とする請求項3に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項5] 水蒸気バリア層は平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の顔料が含まれていることを特徴とする請求項4に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項6] 水蒸気バリア層を形成する塗工料には架橋剤を含有していることを特徴とする請求項4に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項7] ガスバリア層のバインダー樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂であることを特徴とする請求項1～6に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項8] ガスバリア層は平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上且つアスペクト比10以上のカオリンを含有することを特徴とする請求項7に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項9] ガスバリア層を形成する塗工料には架橋剤を含有していることを特徴とする請求項7に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項10] 水蒸気バリア層の塗工量が乾燥重量で $4\sim 30\ \text{g}/\text{m}^2$ 、ガスバリア層の塗工量が乾燥重量で $0.2\sim 10\ \text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求項1に記載の紙製バリア包装材料。

**補正された請求の範囲**  
**[ 2013年2月20日 ( 20.02.2013 ) 国際事務局受理 ]**

- [請求項1] (補正後) 紙基材上に複数の塗工層が設けられた紙製バリア包装材料であって、該複数の塗工層が紙基材上に形成された水蒸気バリア層、該水蒸気バリア層上に形成されたガスバリア層を含んでおり、これらの塗工層には、バインダー樹脂として水溶性高分子あるいは水中懸濁性高分子が用いられていることを特徴とする紙製バリア包装材料。
- [請求項2] 水蒸気バリア層及びガスバリア層は、異なる組成の塗工料であることを特徴とする請求項1に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項3] 水蒸気バリア層のバインダー樹脂は、スチレン・ブタジエン系合成樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項4] (補正後) 水蒸気バリア層は、平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  以上且つアスペクト比 10 以上のカオリンを含有することを特徴とする請求項3に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項5] (補正後) 水蒸気バリア層は平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  以下の顔料が含まれていることを特徴とする請求項4に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項6] 水蒸気バリア層を形成する塗工料には架橋剤を含有していることを特徴とする請求項4に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項7] ガスバリア層のバインダー樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂であることを特徴とする請求項1～6に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項8] ガスバリア層は平均粒子径  $5 \mu\text{m}$  以上且つアスペクト比 10 以上のカオリンを含有することを特徴とする請求項7に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項9] ガスバリア層を形成する塗工料には架橋剤を含有していることを特徴とする請求項7に記載の紙製バリア包装材料。
- [請求項10] 水蒸気バリア層の塗工量が乾燥重量で  $4 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、ガスバリア層の塗工量が乾燥重量で  $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項1に記載の紙製バリア包装材料。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/079176

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B32B29/00 (2006.01) i, B65D65/40 (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)

B32B29/00, B65D65/40

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-87784 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; paragraphs [0006], [0014], [0017] to [0028]; fig. 2 (Family: none)	1-3, 10 4-6
Y	JP 2000-177244 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 June 2000 (27.06.2000), claim 3; paragraphs [0007], [0017] (Family: none)	4-6
Y	JP 2005-162213 A (Daio Paper Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; paragraphs [0034], [0035] (Family: none)	4-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 November, 2012 (27.11.12)

Date of mailing of the international search report  
04 December, 2012 (04.12.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079176

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 2000-303386 A (Oji Paper Co., Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), claims; paragraphs [0004], [0012], [0013], [0015] (Family: none)	6
A	JP 2004-17993 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-326321 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 November 2002 (12.11.2002), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B29/00(2006.01)i, B65D65/40(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. B32B29/00, B65D65/40

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

日本国实用新案公報	1922-1996年
日本国公開实用新案公報	1971-2012年
日本国实用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録实用新案公報	1994-2012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)

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 Y	JP 2008-87784 A (大日本印刷株式会社) 2008.04.17, 【特許請求の範囲】, 【0006】, 【0014】, 【0017】 - 【0028】, 【図2】 (ファミリーなし)	1-3, 10 4-6
Y	JP 2000-177244 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.06.27, 【請求項3】, 【0007】, 【0017】 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2005-162213 A (大王製紙株式会社) 2005.06.23, 【特許請求の範囲】, 【0034】, 【0035】 (ファミリーなし)	4-6

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

「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  
 「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  
 「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)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「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  
 「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  
 「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  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 2012

国際調査報告の発送日

04. 12. 2012

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)

鏡 宣宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9341

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
Y	JP 2000-303386 A (王子製紙株式会社) 2000. 10. 31, 【特許請求の 範囲】, 【0004】, 【0012】, 【0013】, 【0015】 (ファ ミリーなし)	6
A	JP 2004-17993 A (大日本印刷株式会社) 2004. 01. 22, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2002-326321 A (凸版印刷株式会社) 2002. 11. 12, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-10