(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-510763
(P2025-510763A)
(43)公表日　令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
B32B	*29/00*	*(2006.01)*	B32B	29/00		3E086
B32B	*9/00*	*(2006.01)*	B32B	9/00	A	4F100
D21H	*21/14*	*(2006.01)*	D21H	21/14	Z	4L055
D21H	*19/10*	*(2006.01)*	D21H	19/10	B	
D21H	*19/20*	*(2006.01)*	D21H	19/20	B	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全26頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-556349(P2024-556349)
(86)(22)出願日　令和5年3月28日(2023.3.28)
(85)翻訳文提出日　令和6年11月21日(2024.11.21)
(86)国際出願番号　PCT/IB2023/053053
(87)国際公開番号　WO2023/187630
(87)国際公開日　令和5年10月5日(2023.10.5)
(31)優先権主張番号　2230100-6
(32)優先日　令和4年3月31日(2022.3.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
スウェーデン(SE)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　501239516
ストラ エンソ オーワイジェイ
フィンランド国 ００１０１ ヘルシンキ
ピーオー ボックス ３０９
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　バックフォルク， カイ
フィンランド国 ５３１００ ラッペーンランタ， イマトランティ １３ アー６
(72)発明者　ヘイスカネン， イスト
フィンランド国 ５５１００ イマトラ，カナヴァーオーキオ １０ アーアェス １３－１４
(72)発明者　ランド ヘンダル， セシリア
スウェーデン国 ６６７ ３１ フォシュ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　真空蒸着紙を製造するための方法

(57)【要約】
本発明は、ａ）紙基材を提供することであって、紙基材が、紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む、提供すること、ｂ）紙基材にプレコート層を施すこと、及びｃ）プレコート層に真空蒸着層を施して真空蒸着紙を提供することを含む、真空蒸着紙を製造する方法に関する。本発明はさらに、真空蒸着紙に関する。
【選択図】なし

10

20

【特許請求の範囲】
【請求項１】
真空蒸着紙を製造するための方法であって、
ａ）紙基材を提供することであって、紙基材が、該紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む、紙基材を提供すること、
ｂ）紙基材にプレコート層を施すこと、及び
ｃ）プレコート層に真空蒸着層を施して真空蒸着紙を提供すること
を含む、方法。
【請求項２】
紙基材が、２０～１５０ｇ／ｍ^{2}の範囲、好ましくは２０～１００ｇ／ｍ^{2}の範囲、より好ましくは３０～８０ｇ／ｍ^{2}の範囲の坪量を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
紙基材が、該紙基材の全乾燥重量に基づいて、１～３０重量％の量のミネラルフィラーを含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
紙基材が、ＩＳＯ規格５６３６－５に準拠して測定して、５０００秒／１００ｍｌ未満、好ましくは２０００秒／１００ｍｌ未満、より好ましくは１０００秒／１００ｍｌ未満のＧｕｒｌｅｙ　Ｈｉｌｌ値を有する、請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
紙基材が、ＡＳＴＭ規格Ｆ１２４９－９０（相対湿度５０％、２３℃）に準拠して測定して、２００ｇ／ｍ^2／２４時を超える水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）を有する、請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
紙基材が、片面又は両面上に、好ましくはデンプン若しくはデンプン誘導体、又はデンプン若しくはデンプン誘導体とミクロフィブリル化セルロースとの組合せを含む、表面サイズ剤組成物で表面サイズ処理される、請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
表面サイズ剤組成物が、化学的に改質されていないデンプンを含む、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
表面サイズ剤組成物の坪量が、乾燥重量に基づいて、片面あたり０．２～１０ｇ／ｍ^2、好ましくは０．４～８ｇ／ｍ^2、より好ましくは０．８～５ｇ／ｍ^{2}である、請求項６又は７に記載の方法。
【請求項９】
前記紙基材が、該紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．５～５０ｋｇ／トン、好ましくは１～４０ｋｇ／トン、より好ましくは５～３０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む、請求項１から８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
湿潤剤が、低分子量のポリオール、糖アルコール、金属塩、及びそれらの組合せからなる群より選択される、請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
湿潤剤が、糖アルコール、好ましくはソルビトールである、請求項１から１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
湿潤剤が、金属塩、好ましくは二価又は三価の金属塩、より好ましくは、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、及び酢酸カルシウムマグネシウムからなる群より選択される金属塩である、請求項１から１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
湿潤剤が、紙基材のバルク中、又は紙基材の表面、又はその両方に存在する、請求項１から１２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１４】
湿潤剤が、紙基材の表面に、好ましくは表面サイズ剤組成物の一部として存在する、請求項１から１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
プレコート層が、ポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）、ポリウレタン、多糖類、及びそれらの組合せからなる群より選択されるポリマーを含み、好ましくはＰＶＯＨである、請求項１から１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
プレコート層が、該プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨ、好ましくは少なくとも７０重量％のＰＶＯＨを含む、請求項１から１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
ＰＶＯＨが、８０～９９モル％の範囲、好ましくは８５～９９モル％の範囲の加水分解度を有する、請求項１５又は１６に記載の方法。
【請求項１８】
プレコート層の坪量が、乾燥重量に基づいて、１～２０ｇ／ｍ^{2}の範囲、好ましくは２～１５ｇ／ｍ^{2}の範囲、より好ましくは３～１２ｇ／ｍ^{2}の範囲である、請求項１から１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
真空蒸着層が、物理的気相堆積（ＰＶＤ）又は化学気相堆積（ＣＶＤ）によってプレコート層に施される、請求項１から１８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
真空蒸着層が、金属、金属酸化物、又はセラミックの真空蒸着層など、無機真空蒸着層である、請求項１から１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
真空蒸着層が、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、銅、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、及びそれらの組合せからなる群より選択される金属又は金属酸化物を含み、好ましくは酸化アルミニウムである、請求項１から２０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
真空蒸着層が有機真空蒸着層である、請求項１から２１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２３】
真空蒸着層が炭素を含む、請求項１から２２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２４】
真空蒸着層が、１０～６００ｎｍの範囲、好ましくは１０～２５０ｎｍの範囲、より好ましくは５０～２５０ｎｍの範囲の厚さを有する、請求項１から２３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２５】
得られた真空蒸着紙が、相対湿度５０％、２３℃で、ＡＳＴＭ規格Ｆ１９２７－９８に準拠して測定して、１０ｃｃ／ｍ^2／２４時未満、好ましくは５ｃｃ／ｍ^2／２４時未満、より好ましくは１ｃｃ／ｍ^2／２４時未満の酸素透過率（ＯＴＲ）を有する、請求項１から２４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２６】
得られた真空蒸着紙が、ＡＳＴＭ規格Ｆ１２４９－９０（相対湿度５０％、２３℃）に準拠して測定して、１０ｇ／ｍ^2／２４時未満、好ましくは５ｇ／ｍ^2／２４時未満、より好ましくは１ｇ／ｍ^2／２４時未満の水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）を有する、請求項１から２５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２７】
真空蒸着紙であって、
紙基材、

プレコート層、及び
真空蒸着層
を含み、
プレコート層が、紙基材と真空蒸着層との間にそれらと接触して配置されており、かつ
紙基材が、紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む、真空蒸着紙。
【請求項２８】
紙基材が、その片面又は両面に、好ましくはデンプン若しくはデンプン誘導体、又はデンプン若しくはデンプン誘導体とミクロフィブリル化セルロースとの組合せを含む、表面サイズ剤組成物で表面サイズ処理されている、請求項２７に記載の真空蒸着紙。
【請求項２９】
表面サイズ剤組成物が、化学的に改質されていないデンプンを含む、請求項２８に記載の真空蒸着紙。
【請求項３０】
表面サイズ剤組成物の坪量が、片面あたり、０．２～１０ｇ／ｍ^2、好ましくは０．４～８ｇ／ｍ^2、より好ましくは０．８～５ｇ／ｍ^{2}である、請求項２８又は２９に記載の真空蒸着紙。
【請求項３１】
湿潤剤が、低分子量のポリオール、糖アルコール、金属塩、及びそれらの組合せからなる群より選択される、請求項２７から３０のいずれか一項に記載の真空蒸着紙。
【請求項３２】
湿潤剤が、紙基材のバルク中、又は紙基材の表面、又はその両方に存在する、請求項２７から３１のいずれか一項に記載の真空蒸着紙。
【請求項３３】
湿潤剤が、紙基材の表面に、好ましくは表面サイズ剤組成物の一部として存在する、請求項２７から３２のいずれか一項に記載の真空蒸着紙。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、紙又は板紙ベースの包装用積層体におけるバリア層として使用するための真空蒸着紙に関する。より詳細には、本開示は、低い酸素透過率（ＯＴＲ）及び低い水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）を有する、紙又は板紙ベースの包装用積層体のための真空蒸着紙に関する。
【背景技術】
【０００２】
紙及び板紙をプラスチックでコーティングすることは、紙又は板紙の機械的特性とプラスチックフィルムのバリア特性及び密封特性を組み合わせるためによく用いられる。比較的少量でも、適切なプラスチック材料を紙又は板紙に加えると、例えば液体又は食品包装用の板紙など、多くの要求の厳しい用途に適した紙又は板紙の製造に必要な特性を提供することができる。液体又は食品包装用の板紙では、ポリオレフィンコーティングが、液体バリア層、ヒートシール層、及び接着剤として頻繁に用いられている。しかしながら、ポリマーを繊維から分離することは困難であるため、このようなポリマーコーティングされた板紙のリサイクルは困難である。
【０００３】
また、多くの場合、コーティング層が厚いか、又は異なるポリマーコーティング層の組合せを使用しない限り、ポリマーコーティングされた紙又は板紙の水蒸気バリア特性は依然として不十分である。したがって、高い水蒸気バリア特性を確実にするために、ポリマーコーティングされた紙又は板紙は、多くの場合、アルミニウム箔の１つ以上の層と組み合わされる。しかしながら、ポリマー及びアルミニウム箔を追加するとコストが大幅に増加し、ポリマーコーティング層とアルミニウム箔との組合せにより、材料のリサイクル

がより困難になる。また、カーボンフットプリントが大きいことから、紙及び板紙ベースの包装材料でアルミニウム箔を置き換えることが望まれている。

【０００４】

ミルク及びジュースなどの長期保存可能な製品の無菌包装は、通常、多層板紙ベースの基材、ヒートシール可能なポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ＰＥ）の最外層、及びポリオレフィンとアルミニウムの最内層を含む液体又は食品包装用の板紙で作られている。水蒸気及び酸素バリア特性を提供するために必要なアルミ箔層は、通常、ポリエチレンの層間に組み込まれ、ＰＥ／板紙／ＰＥ／アルミニウム／ＰＥの構造をもたらす。

【０００５】

先行技術では、アルミニウム箔を、より環境に優しく、及び／又はリサイクルしやすい解決策に置き換える試みがなされてきたが、これまでのところ、実際に成功していない。

【０００６】

先行技術で提示された解決策は、真空堆積された有機又は無機バリアコーティング層を高密度紙又はコンパクトな紙基材に提供することによって、バリア層を調製することである。真空堆積されたバリアコーティング層は、例えば、ＡｌＯｘ、Al_2O_3、又はＳｉＯｘを含むか、又はそれらからなりうる。真空蒸着バリア層は、次に紙又は板紙ベース層へと積層され、ベース層に改善されたバリア特性をもたらす。

【０００７】

真空堆積技法の問題点は、真空堆積の対象となる紙基材が、高い平滑性を有し、かつ真空堆積されたコーティングに対する良好な接着性を提供しなければならないことである。これらの理由から、ラベル用紙などの鉱物又は粘土でコーティングされた薄い紙基材を真空堆積に使用するのが一般的である。

【０００８】

真空堆積技法の別の問題は、コーティングプロセスが真空下で行われることであり、これは、基材を脱ガスする必要があることを意味する。これは、プロセスにはコストがかかることを意味するが、脱ガスにより紙基材が非常に低い含水量まで乾燥されることも意味する。この乾燥と、その後の再加湿によって周囲水分レベルにすることにより、基材の機械的特性が変化する。乾燥は、真空蒸着された基材のカール及び亀裂の傾向、並びに後加工性に悪影響を及ぼすだけでなく、紙基材が再び湿潤化すると、薄くて敏感な真空堆積層に吸湿膨張によって亀裂が生じる重大なリスクも存在する。

【０００９】

吸湿膨張の問題を解決する１つの解決策は、充填剤の含有量を増加させることである。充填剤はコストを削減し、基材の寸法安定性と光学特性とを改善することができるが、バリア特性に悪影響を及すであろう。充填剤は熱伝導率の増加につながり、これは、カール、静電気帯電、及び表面サイズ又はコーティングの亀裂などの欠陥のリスクをさらに高める可能性がある。

【００１０】

したがって、許容可能な液体、水蒸気、及び酸素バリア特性を維持しつつ、紙及び板紙ベースの包装材料におけるプラスチック膜とアルミニウム箔との組合せを置き換えるための改善された解決策が依然として必要とされている。同時に、プラスチック膜とアルミニウム箔との組合せを、使用済み包装材料の再パルプ化及びリサイクルを容易にする代替品に置き換えることが必要とされている。

【発明の概要】

【００１１】

本開示の目的は、液体又は食品包装用の板紙などの包装材料に水蒸気バリア特性を提供するバリア層として一般的に用いられる、プラスチック膜とアルミニウム箔との組合せに代わるものを提供することである。

【００１２】

本開示のさらなる目的は、より高い相対湿度及び温度でも良好な水蒸気バリア特性を提供する、液体又は食品包装用の板紙などの紙又は板紙ベースの包装用積層体用のバリア層

を提供することである。
【００１３】
本開示のさらなる目的は、相対湿度５０％、２３℃で、ＡＳＴＭ規格Ｆ１９２７－９８に準拠して測定して、１０ｃｃ／ｍ^2／２４時未満の酸素透過率（ＯＴＲ）を有するバリア層を提供することである。
【００１４】
本開示のさらなる目的は、ＡＳＴＭ規格Ｆ１２４９－９０（相対湿度５０％、２３℃）に準拠して測定して、１０ｇ／ｍ^2／２４時未満の水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）を有するバリア層を提供することである。
【００１５】
本開示のさらなる目的は、液体又は食品包装用の板紙などの紙又は板紙ベースの包装用積層体用のバリア層を提供することであり、このバリア層は、プラスチック膜とアルミニウム箔との従来の組合せを使用した包装用積層体と比較して、包装用積層体の再パルプ化を容易にする。
【００１６】
上述した目的、並びに本開示に照らして当業者によって実現されるであろう他の目的は、本開示のさまざまな態様によって達成される。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
本発明は、物理的気相堆積（ＰＶＤ）又は化学気相堆積（ＣＶＤ）などの真空堆積プロセスによって形成された、典型的には２０～６００ｎｍの範囲、より好ましくは５０～２５０ｎｍの範囲の厚さを有する、非常に薄いコーティング層を、適切な紙基材に施した場合に、厚いアルミニウム箔のバリア特性に匹敵する、良好な酸素及び水蒸気バリア特性をもたらすという理解に基づいている。真空堆積されたコーティングの厚さは、通常、従来の箔の厚さよりも少なくとも１桁薄いため、製品の金属含有量を大幅に削減することができる。
【００１８】
しかしながら、コーティングされる紙基材に直接真空堆積コーティングを行う、いわゆる直接真空蒸着、又は直接金属化は、問題があることがわかっている。より具体的には、真空処理に関連する脱ガスは、紙基材が非常に低い含水量まで乾燥されることを意味する。この乾燥と、その後の再加湿によって周囲水分レベルにすることにより、紙基材の機械的特性が変化する。乾燥は、紙基材の亀裂の傾向並びに後加工性に悪影響を及ぼすだけでなく、基材が再び湿潤化すると、薄くて敏感な真空蒸着層に亀裂が生じる重大なリスクも存在する。
【００１９】
本発明は、紙基材に有効量の湿潤剤を提供することによってこれらの問題を克服することができるという認識に基づいている。紙基材のバルク又は表面に提供された湿潤剤は、真空処理中の過乾燥の悪影響を軽減することが分かっている。
【００２０】
真空蒸着後に得られる含水量が低いと、静電気が発生し、カール及び走行性の問題が生じるリスクもありうる。湿潤剤は、例え摩擦帯電が少なくなることにより、基材の静電気特性を改善し、乾燥した基材を再び湿潤化する必要性が低減されると考えられている。
【００２１】
バリア層に湿潤剤を追加することのリスクは、ピンホール又は弱い境界層が発生することが予想されうるということである。また、ポリマーの結晶化に影響を与える可能性があり、バリア層で使用すると問題が生じる可能性がある。しかしながら、本発明者らは、驚くべきことに、有効量の湿潤剤を含む基材を用いて調製された真空蒸着紙も、優れた酸素及び水蒸気バリア特性を示すことを発見した。
【００２２】
本明細書に示される第１の態様によれば、真空蒸着紙を製造する方法が提供され、該方

法は、
ａ）紙基材を提供することであって、前記紙基材が、前記紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む、紙基材を提供すること、
ｂ）前記紙基材にプレコート層を施すこと、及び
ｃ）前記プレコート層に真空蒸着層を施して真空蒸着紙を提供すること
を含む。

【００２３】
この方法では、紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む紙基材を使用し、この湿潤剤は、真空処理中に紙基材が過度に乾燥するのを防ぐ働きをする。

【００２４】
湿潤剤は、製品、材料、又は配合物を湿潤状態に保つために用いられる吸湿性物質である。湿潤剤は、食品、化粧品、医薬品、及び農薬を含めた多くの製品に用いられている。湿潤剤はまた、プラスチック材料の帯電防止コーティングの成分としても用いられることがある。

【００２５】
湿潤剤は、吸収によって近くの空気中の水分を引き寄せて保持し、製品、材料、又は配合物の表面又はその下に水を引き込む。湿潤剤はまた、湿潤組成物が乾燥に供されるときに、より効率的に水を保持するのにも役立つ。湿潤物質、すなわち湿潤剤の一般的な例としては、低分子量ポリオール、糖アルコール、及び金属塩が含まれるが、これらに限定されない。特に好ましいのは、直接的又は間接的な食品接触に対し安全なものとして列挙されている保湿剤である。

【００２６】
紙基材は任意の紙基材でよいが、この方法は、より低い坪量の基材、例えば薄い基材に特に有用である。というのも、このような基材はより容易に過剰乾燥されるからである。幾つかの実施形態では、紙基材は、２０～１５０ｇ／ｍ^{2}の範囲、好ましくは２０～１００ｇ／ｍ^{2}の範囲、より好ましくは３０～８０ｇ／ｍ^{2}の範囲の坪量を有する。

【００２７】
真空蒸着に供される紙基材は、ミネラルフィラーを含むことが多い。幾つかの実施形態では、紙基材は、紙基材の全乾燥重量に基づいて、１～３０重量％の量のミネラルフィラーを含む。

【００２８】
幾つかの実施形態では、紙基材は、ＩＳＯ規格５２６７－１で決定して、３５未満、好ましくは３０未満のショッパー・リグラー（ＳＲ）数を有するセルロースパルプ組成物から形成される。

【００２９】
幾つかの実施形態では、紙基材は、乾燥重量に基づいて、ＩＳＯ規格５２６７－１で決定して、８０を超えるショッパー・リグラー（ＳＲ）数を有する、高度精製セルロース（ＨＲＣ）又はミクロフィブリル化セルロース（ＭＦＣ）を２０重量％未満で含む。

【００３０】
プレコーティング及び真空蒸着前の紙基材自体は、典型的には、酸素、空気、及び二酸化炭素などのガスに対する高い透過性を有するであろう。幾つかの実施形態では、紙基材は、ＩＳＯ規格５６３６－５に準拠して測定して、５０００秒／１００ｍｌ未満、好ましくは２０００秒／１００ｍｌ未満、より好ましくは１０００秒／１００ｍｌ未満のＧｕｒｌｅｙ　Ｈｉｌｌ値を有する。

【００３１】
プレコーティング及び真空蒸着前の紙基材自体は、典型的には、水蒸気に対して高い透過性を有するであろう。幾つかの実施形態では、紙基材は、ＡＳＴＭ規格Ｆ１２４９－９０（相対湿度５０％、２３℃）に準拠して測定して、２００ｇ／ｍ^2／２４時を超える水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）を有する。

【００３２】
プレコーティング及び真空蒸着の前の紙基材自体は、典型的には、油及びグリースの浸透に対する耐性が低いか、又は全く有しないであろう。幾つかの実施形態では、紙基材自体は、プレコーティング及び真空蒸着前に、ＴＡＰＰＩ規格Ｔ５５９に準拠して測定して、５未満、好ましくは３未満、より好ましくは１未満のＫＩＴ値を有する。
【００３３】
紙基材の不透明度は、典型的には、ＩＳＯ規格２４７１に準拠して決定して、８０％超、好ましくは８５％超である。
【００３４】
紙基材は、表面サイズ処理されてもよい。幾つかの実施形態では、紙基材は、片面又は両面が、好ましくはデンプン又はデンプン誘導体、又はデンプン又はデンプン誘導体とミクロフィブリル化セルロースとの組合せを含む、表面サイズ剤組成物で表面サイズ処理される。
【００３５】
幾つかの実施形態では、表面サイズ剤組成物は、化学的に改質されていないデンプンを含む。
【００３６】
幾つかの実施形態では、表面サイズ剤組成物の坪量は、乾燥重量に基づいて、片面あたり０．２～１０ｇ／ｍ^2、好ましくは０．４～８ｇ／ｍ^2、より好ましくは０．８～５ｇ／ｍ^{2}である。
【００３７】
幾つかの実施形態では、紙基材は、紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．５～５０ｋｇ／トン、好ましくは１～４０ｋｇ／トン、より好ましくは５～３０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む。
【００３８】
幾つかの実施形態では、湿潤剤は、低分子量のポリオール、糖アルコール、金属塩、及びそれらの組合せからなる群より選択される。
【００３９】
幾つかの実施形態では、湿潤剤は、糖アルコール、好ましくはソルビトールである。
【００４０】
幾つかの実施形態では、湿潤剤は、金属塩、好ましくは二価又は三価の金属塩である。幾つかの実施形態では、湿潤剤は、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、及び酢酸カルシウムマグネシウムからなる群より選択される金属塩である。幾つかの実施形態では、湿潤剤は、塩化カルシウムである。幾つかの実施形態では、湿潤剤は、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、及び酢酸カルシウムマグネシウムからなる群より選択される金属塩である。
【００４１】
幾つかの実施形態では、湿潤剤は、紙基材のバルク中、又は紙基材の表面、又はその両方に存在する。
【００４２】
幾つかの実施形態では、湿潤剤は、該湿潤剤が紙基材のバルク内に分散するように、製紙プロセス中に完成紙料に添加される。
【００４３】
幾つかの実施形態では、湿潤剤は、基材の形成後又は形成中に、例えばコーティングの形態で、基材に施される表面サイズ剤又は表面処理組成物の一部として、紙基材の表面に添加されている。したがって、幾つかの実施形態では、湿潤剤は、紙基材の表面に、好ましくは表面サイズ剤組成物の一部として存在する。幾つかの実施形態では、紙基材は、プレコート層に面した紙基材の表面に湿潤剤を含む。幾つかの実施形態では、紙基材は、プレコート層に面した紙基材の表面に、コーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物中に湿潤剤を含む。幾つかの実施形態では、紙基材は、コーティング、表面サイズ剤、又

は表面処理組成物中に、プレコート層に面した紙基材の表面に、デンプン、好ましくは化学的に改質されていないデンプンをさらに含む、湿潤剤を含む。

【００４４】

幾つかの実施形態では、紙基材は、コーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物中に、紙基材の両面の紙基材の表面に、好ましくはデンプンをさらに含む、湿潤剤を含む。湿潤剤を含む、コーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物は、特に湿潤剤が金属塩である場合に、プレコート層に面していない表面の印刷性を改善することができる。

【００４５】

湿潤剤はまた、バルクと紙基材の表面の両方に存在しうる。湿潤剤は、例えば、完成紙料と、コーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物との両方に添加されている場合があり、あるいはコーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物に添加された湿潤剤が紙基材のバルクにも浸透していてもよい。

【００４６】

任意選択的に表面サイズ処理される紙基材に、プレコート層が施される。プレコート層は、真空蒸着層が施される前に、紙基材の表面をより滑らかにし、多孔性を低減する。プレコート層はまた、真空蒸着層の接着性を改善させることもできる。好ましくは、プレコート層は、コーティングされた基材のガス、水蒸気、及び／又は液体バリア特性を改善させることもできる。

【００４７】

プレコート層は、紙基材からの低分子量物質の移動に対するバリアも提供するであろう。これは、一部の湿潤剤は揮発性であるか、又は移動しやすく、したがって真空蒸着機内に堆積物を生じさせる可能性があることから、とりわけ本開示による方法において有用でありうる。一部の湿潤剤は、真空蒸着層への接着性を低下させ、一部の湿潤剤は腐食性でもありうる。いかなる科学的理論にも縛られはしないが、ポリマープレコート層は、真空蒸着層への良好な接着性を提供するだけでなく、湿潤剤の移動に対する良好なバリアも提供することができると考えられる。

【００４８】

プレコート層は、当技術分野で知られている任意の適切な方法によって施すことができる。プレコート層は、例えば、当技術分野で知られている液体コーティング方法を使用して水性又は有機溶媒担体中の溶液又は分散液として施したり、押出コーティングを使用して溶融形態で施したり、又は積層によって固体膜の形態で施すことができる。

【００４９】

プレコート層は、好ましくは、液体膜コーティングプロセスによって、すなわち、適用時に基材上に薄く均一な層へと広げられ、その後乾燥される、溶液又は分散液の形態で形成される。溶液又は分散液の液相は、好ましくは水又は水溶液であるが、有機溶媒、又は水若しくは水溶液と有機溶媒との混合物も使用することができる。１つ以上のポリマーは、溶液又は分散液中に溶解した形態で、あるいはラテックスなどのポリマー粒子の形態で存在することができる。プレコート層は、接触コーティング又は非接触コーティング法によって施すことができる。有用なコーティング法の例には、ロッドコーティング、カーテンコーティング、フィルムプレスコーティング、キャストコーティング、転写コーティング、サイズプレスコーティング、フレキソグラフィックコーティング、ゲートロールコーティング、ツインロールＨＳＭコーティング、ブレードコーティング（例えば、短時間ブレードコーティング）、ジェットアプリケータコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング、又はリバースグラビアコーティングが含まれるが、これらに限定されない。

【００５０】

プレコート層にピンホールが生じるリスクを最小限に抑えるために、プレコート層は、好ましくは、コーティングされた膜を各工程の間に乾燥させつつ、少なくとも２つの異なるコーティング工程で施されうる。コーティング溶液又は分散液の空気含有量は、好ましくは１％未満である。

【００５１】
幾つかの実施形態では、少なくとも１つのプレコート層が発泡形態で施される。発泡コーティングは、非発泡コーティングと比較して、より高い固形分含有量とより低い含水量で膜を形成することができるため、有利である。発泡コーティングの含水量が低いため、紙基材の再湿潤の問題も軽減される。発泡体は、ポリマー又は非ポリマー性の発泡剤を使用して形成されうる。ポリマー発泡剤の例としては、ＰＶＯＨ、疎水化変性デンプン、及び疎水化変性エチルヒドロキシエチルセルロースが挙げられる。
【００５２】
典型的には、プレコート層は１つ以上のポリマーを含む。プレコート層は、１つ以上のポリマーのみで構成されていてもよいし、コーティングプロセスを容易にするため、又はプレコート層の特性を改善するために、他の添加剤をさらに含んでいてもよい。
【００５３】
幾つかの実施形態では、プレコート層は、乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のポリマー又はポリマー混合物を含む。
【００５４】
幾つかの実施形態では、プレコート層は、ポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）、ポリウレタン、多糖類、及びそれらの組合せからなる群より選択されるポリマーを含み、好ましくはＰＶＯＨである。多糖類は、天然の多糖類又は化学的に改質された多糖類であってよく、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）などの化学的に改質されたセルロースでありうる。
【００５５】
幾つかの実施形態では、プレコート層は、乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％の水溶性ポリマー又は水溶性ポリマーの混合物を含む。プレコート層の水溶性ポリマーは、所与の時間、冷水に溶けるか、又は例えば１００℃未満又は１００℃を超える温度の熱水に溶ける。水溶性ポリマーは、真空蒸着層の接着剤として機能することに加えて、再パルプ化中に真空蒸着層と、プレコート層又は真空蒸着層の上に施された任意の追加のプラスチック層との分離を容易にする。幾つかの実施形態では、水溶性ポリマーは、ポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）、化学的に改質されたセルロース、デンプン、アルギン酸塩、及びヘミセルロースからなる群より選択される。幾つかの実施形態では、水溶性ポリマーは、ポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、デンプン、アルギン酸塩、及びヘミセルロースからなる群より選択され、好ましくはＰＶＯＨである。
【００５６】
幾つかの実施形態では、プレコート層は、該プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨ、好ましくは少なくとも７０重量％のＰＶＯＨを含む。
【００５７】
幾つかの実施形態では、ＰＶＯＨは、８０～９９モル％の範囲、好ましくは８５～９９モル％の範囲の加水分解度を有する。幾つかの実施形態では、ＰＶＯＨは、４重量％未満、好ましくは３重量％未満、より好ましくは２．５重量％未満の灰分含有量を有する。幾つかの実施形態では、ＰＶＯＨは、洗浄されたＰＶＯＨである。
【００５８】
幾つかの実施形態では、プレコート層はまた、湿潤剤も含む。プレコート層が複数の層を含む場合、湿潤剤は好ましくは、その層のうちの１つに含まれうる。幾つかの実施形態では、プレコート層はまた、プレコート層の乾燥重量に基づいて、１～３０重量％、好ましくは１～２０重量％、より好ましくは１～１０重量％の湿潤剤も含む。プレコート層中の湿潤剤は、紙基材中と同じであっても異なっていてもよい。
【００５９】
幾つかの実施形態では、プレコート層は、水溶性ポリマーを架橋することができる架橋剤をさらに含む。架橋剤は、有利には、水溶性ポリマーと一緒に施すことができ、その後、プレコート層が真空蒸着層と接触しているときに、例えば熱又は放射線によって活性化

させることができる。架橋により、プレコート層の水蒸気バリア特性が改善される。適切な架橋剤としては、多官能性の有機酸又はアルデヒド、例えば、クエン酸、グリオキサール、及びグルタルアルデヒドが挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、架橋剤は、有機酸、より好ましくはクエン酸である。架橋剤の濃度は、プレコート層の乾燥重量に基づいて、例えば、１～２０重量％、好ましくは１～１５重量％でありうる。

【００６０】

幾つかの実施形態では、プレコート層は、ＰＶＯＨとクエン酸とを含む。ＰＶＯＨをクエン酸で架橋すると、プレコート層の水蒸気バリア特性が改善される。加えて、真空蒸着層と接触するＰＶＯＨをクエン酸で架橋すると、真空蒸着層の接着性及び真空蒸着紙の全体的な水蒸気バリア特性がさらに改善されることが判明した。

【００６１】

幾つかの実施形態では、プレコート層は、１つ以上の追加のポリマーを、乾燥重量に基づいて１～５０重量％の合計量で含む。（一又は複数の）追加のポリマーは、架橋作用を及ぼすことができ、及び／又は真空蒸着層に対する接着性をさらに改善することができる。適切な（一又は複数の）追加のポリマーには、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアミド、ポリビニルエチレンイミン、ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、ポリウレタン、及びそれらの誘導体が含まれるが、これらに限定されない。他の適切な（一又は複数の）追加のポリマーとしては、ラテックス、例えば、スチレンアクリレートラテックス（ＳＡラテックス）、スチレンブタジエンラテックス（ＳＢラテックス）、ポリ酢酸ビニル（ＰＶＡｃ）、スチレンブタジエンアクリロニトリル（ＳＢＮ）、ポリ二塩化ビニリデン（ＰＶＤＣ）、及びハイブリッド型ポリマーエマルション、例えばグラフトデンプンが挙げられる。

【００６２】

幾つかの実施形態では、プレコート層の坪量は、乾燥重量に基づいて、１～２０ｇ／ｍ^{2}の範囲、好ましくは２～１５ｇ／ｍ^{2}の範囲、より好ましくは３～１２ｇ／ｍ^{2}の範囲である。いかなる理論にも縛られはしないが、これらの範囲による坪量は、真空蒸着層への良好な接着性だけでなく、真空蒸着プロセス中に紙基材から湿潤剤への移行に対する良好なバリアも提供することができると考えられる。

【００６３】

プレコート層を施した後、真空蒸着層をプレコート層に施して真空蒸着紙を得る。湿潤剤は、真空処理中に紙基材が過度に乾燥するのを防ぐ役割を果たす。

【００６４】

真空蒸着とは、金属、金属酸化物、並びに他の無機及び有機組成物の層を、典型的には原子ごと又は分子ごとに固体表面に堆積させるために用いられる一連のプロセスを指す。同じ又は異なる材料の複数の層を組み合わせることができる。プロセスは、蒸気源に基づいてさらに指定することができ、物理的気相堆積（ＰＶＤ）では液体源又は固体源を使用し、化学気相堆積（ＣＶＤ）では化学蒸気を使用する。

【００６５】

真空蒸着は、典型的には、非常に薄いコーティングをもたらす。幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、１０～６００ｎｍの範囲、好ましくは１０～２５０ｎｍの範囲、より好ましくは５０～２５０ｎｍの範囲の厚さを有する。これを、包装用積層体に用いられる従来のアルミニウム箔（典型的には約３～１２μｍの範囲の厚さを有する）と比較することができる。

【００６６】

幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、物理的気相堆積（ＰＶＤ）又は化学気相堆積（ＣＶＤ）によってプレコート層に施される。

【００６７】

真空蒸着層は、無機であっても有機であってもよい。幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、金属、金属酸化物、又はセラミックの真空蒸着層など、無機真空蒸着層である。

【００６８】
幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、銅、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、及びそれらの組合せからなる群より選択される金属又は金属酸化物を含み、好ましくは酸化アルミニウムである。
【００６９】
真空蒸着の好ましいタイプの１つは、そのバリア特性、特に水蒸気バリア特性のためによく用いられる、アルミニウム金属の物理的気相堆積（ＰＶＤ）コーティングである。このようなコーティングは、実質的にアルミニウム金属からなり、典型的には５０から２５０ｎｍの厚さを有しうるが、５０ｎｍより薄い厚さも有用であり、幾つかの実施形態では好ましい場合もある。真空蒸着層の厚さは、包装用の従来の厚さ、すなわち６．３μｍのアルミニウム箔に通常存在するアルミニウム金属材料の１％未満に相当する。したがって、幾つかの実施形態では、真空蒸着層はアルミニウムを含む。
【００７０】
真空蒸着層の厚さは、層の光学密度によって特徴付けることもできる。幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、１．８超、好ましくは２．０超、２．５超、２．７超、又は３．０超の光学密度を有する。
【００７１】
ＡｌＯｘコーティングとしても知られる酸化アルミニウム真空蒸着層は、アルミニウム金属コーティングと同様のバリア特性を提供することができるが、薄いＡｌＯｘコーティングが可視光に対して透明であるというさらなる利点も有している。
【００７２】
幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、有機真空蒸着層である。幾つかの実施形態では、真空蒸着層は炭素を含む。
【００７３】
有機真空蒸着は、例えば、炭素又は有機化合物から形成されたダイヤモンド状炭素（ＤＬＣ）層などの真空蒸着炭素層でありうる。
【００７４】
幾つかの実施形態では、真空蒸着層は、１０～６００ｎｍの範囲、好ましくは１０～２５０ｎｍの範囲、より好ましくは５０～２５０ｎｍの範囲の厚さを有する。
【００７５】
幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨを含む。
【００７６】
幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨを含み、真空蒸着層は、金属又は金属酸化物を含む。
【００７７】
幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤はカルシウム塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨを含み、真空蒸着層はアルミニウムを含む。
【００７８】
幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＣＭＣを含む。
【００７９】
幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＣＭＣを含み、真空蒸着層は、金属又は金属酸化物を含む。
【００８０】
幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤はカルシウム塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＣＭＣを含み、真空蒸着

層はアルミニウムを含む。

【００８１】

より具体的な実施形態の幾つかでは、紙基材は、プレコート層に面した紙基材の表面に湿潤剤を含む。幾つかの実施形態では、紙基材は、プレコート層に面した紙基材の表面のコーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物中に湿潤剤を含む。幾つかの実施形態では、紙基材は、コーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物中に、プレコート層に面した紙基材の表面に、デンプン、好ましくは化学的に改質されていないデンプンをさらに含む、湿潤剤を含む。

【００８２】

より具体的な実施形態の幾つかでは、プレコート層は、ＰＶＯＨ又はＣＭＣを架橋することができる架橋剤をさらに含む。架橋剤は、有利には、ＰＶＯＨ又はＣＭＣと一緒に施すことができ、その後、プレコート層が真空蒸着層と接触しているときに、例えば熱又は放射線によって活性化させることができる。架橋により、プレコート層の水蒸気バリア特性が改善される。適切な架橋剤としては、多官能性の有機酸又はアルデヒド、例えば、クエン酸、グリオキサール、及びグルタルアルデヒドが挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、架橋剤は、有機酸、より好ましくはクエン酸である。架橋剤の濃度は、プレコート層の乾燥重量に基づいて、例えば、１～２０重量％、好ましくは１～１５重量％でありうる。幾つかの実施形態では、プレコート層は、ＰＶＯＨ又はＣＭＣと、有機酸、より好ましくはクエン酸とを含む。

【００８３】

紙基材をプレコート層と真空蒸着層とでコーティングすると、コーティングされていない紙基材と比較して、真空蒸着紙の酸素及び水蒸気バリア特性が大幅に改善される。

【００８４】

幾つかの実施形態では、得られた真空蒸着紙は、相対湿度５０％及び２３℃でＡＳＴＭ規格Ｆ１９２７～９８に準拠して測定して、１０ｃｃ／ｍ^2／２４時未満、好ましくは５ｃｃ／ｍ^2／２４時未満、より好ましくは１ｃｃ／ｍ^2／２４時未満の酸素透過率（ＯＴＲ）を有する。

【００８５】

幾つかの実施形態では、得られた真空蒸着紙は、ＡＳＴＭ規格Ｆ１２４９－９０（相対湿度５０％、２３℃）に準拠して測定して、１０ｇ／ｍ^2／２４時未満、好ましくは５ｇ／ｍ^2／２４時未満、より好ましくは１ｇ／ｍ^2／２４時未満の水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）を有する。

【００８６】

良好な酸素及び水蒸気バリア特性をもたらすことに加えて、本発明の真空蒸着紙は、他のガス、並びに芳香及び悪臭に対する良好なバリアも形成することができる。

【００８７】

得られた真空蒸着紙は、通常、紙基材自体と比較して、顕著に良好な、油及びグリースバリア性を有する。幾つかの実施形態では、得られた真空蒸着紙は、ＴＡＰＰＩ規格Ｔ５５９に準拠して測定して、少なくとも８、好ましくは少なくとも１０、より好ましくは少なくとも１２のＫＩＴ値を有する。

【００８８】

本明細書に記載される第１の態様による方法は、改良された、真空蒸着紙の製造を可能にする。紙は、紙基材を過度の乾燥から保護する湿潤剤を、紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トン含む。過度の乾燥は、例えば、真空蒸着紙を、例えば、ホットラミネーション、押出コーティング、又はヒートシールプロセス中に、高温（１００℃を超える温度）に供することによって生じることがある。乾燥は、真空蒸着紙のカール及び亀裂の傾向及び加工性に悪影響を及ぼすだけでなく、紙の基材がその後再び湿潤するため、水分膨張により、薄くて敏感な真空蒸着層に亀裂が生じる重大なリスクも存在する。

【００８９】

したがって、本明細書に示される第２の態様によれば、

紙基材、
プレコート層、及び
真空蒸着層
を含み、
プレコート層が、紙基材と真空蒸着層との間にそれらと接触して配置され、かつ
前記紙基材が、紙基材の全乾燥重量に基づいて、０．３～６０ｋｇ／トンの湿潤剤を含む、
真空蒸着紙が提供される。

【００９０】

幾つかの実施形態では、紙基材は、その片面又は両面が、好ましくはデンプン又はデンプン誘導体、又はデンプン又はデンプン誘導体とミクロフィブリル化セルロースとの組合せを含む、表面サイズ剤組成物で表面サイズ処理される。

【００９１】

幾つかの実施形態では、表面サイズ剤組成物は、化学的に改質されていないデンプンを含む。

【００９２】

幾つかの実施形態では、表面サイズ剤組成物の坪量は、片面あたり０．２～１０ｇ／ｍ^2、好ましくは０．４～８ｇ／ｍ^2、より好ましくは０．８～５ｇ／ｍ^{2}である。

【００９３】

幾つかの実施形態では、湿潤剤は、低分子量のポリオール、糖アルコール、金属塩、及びそれらの組合せからなる群より選択される。

【００９４】

幾つかの実施形態では、湿潤剤は、紙基材のバルク中、又は紙基材の表面、又はその両方に存在する。

【００９５】

幾つかの実施形態では、湿潤剤は、紙基材の表面に、好ましくは表面サイズ剤組成物の一部として存在する。

【００９６】

本明細書に記載される第２の態様による真空蒸着紙、並びに、紙基材、プレコート層、及び真空蒸着層を含むその構成要素は、第１の態様を参照して説明したようにさらに定義することができる。

【００９７】

幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨを含む。

【００９８】

幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨを含み、真空蒸着層は金属又は金属酸化物を含む。

【００９９】

幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤はカルシウム塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＰＶＯＨを含み、真空蒸着層はアルミニウムを含む。

【０１００】

幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＣＭＣを含む。

【０１０１】

幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤は金属塩であり、プレコート層は、プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＣＭＣを含み、真空蒸着する層は、金属又は金属酸化物を含む。

【０１０２】

幾つかのより具体的な実施形態では、湿潤剤はカルシウム塩であり、プレコート層は、該プレコート層の全乾燥重量に基づいて、少なくとも５０重量％のＣＭＣを含み、真空蒸着層はアルミニウムを含む。

【０１０３】

より具体的な実施形態の幾つかでは、紙基材は、プレコート層に面した紙基材の表面に湿潤剤を含む。幾つかの実施形態では、紙基材は、プレコート層に面した紙基材の表面のコーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物中に湿潤剤を含む。幾つかの実施形態では、紙基材は、コーティング、表面サイズ剤、又は表面処理組成物中に、プレコート層に面した紙基材の表面に、デンプン、好ましくは化学的に改質されていないデンプンをさらに含む、湿潤剤を含む。

【０１０４】

より具体的な実施形態の幾つかでは、プレコート層は、ＰＶＯＨ又はＣＭＣを架橋することができる架橋剤によって架橋される。架橋剤は、有利には、ＰＶＯＨ又はＣＭＣと一緒に施すことができ、その後、プレコート層が真空蒸着層と接触しているときに、例えば熱又は放射線によって活性化させることができる。架橋により、プレコート層の水蒸気バリア特性が改善される。適切な架橋剤としては、多官能性の有機酸又はアルデヒド、例えば、クエン酸、グリオキサール、及びグルタルアルデヒドが挙げられるが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、架橋剤は、有機酸、より好ましくはクエン酸である。架橋剤の濃度は、プレコート層の乾燥重量に基づいて、例えば、１～２０重量％、好ましくは１～１５重量％でありうる。幾つかの実施形態では、プレコート層は、有機酸、より好ましくはクエン酸によって架橋されるＰＶＯＨ又はＣＭＣを含む。

【０１０５】

本明細書に示される第３の態様によれば、紙又は板紙ベースの包装用積層体を製造する方法が提供され、前記方法は、

ｉ）紙又は板紙ベース層を提供すること、及び

ｉｉ）第２の態様による真空蒸着紙、又は第１の態様に従って製造された真空蒸着紙を紙又は板紙ベース層へと積層して、紙又は板紙ベースの包装用積層体を得ること

を含む。

【０１０６】

紙とは、概して、木材のパルプ、又はセルロース繊維を含む他の繊維状物質から薄いシート状に製造されて、筆記、描画、若しくは印刷に用いられるか、又は包装材料として用いられる材料を指す。

【０１０７】

板紙とは概して、箱及び他の種類の包装に用いられるセルロース繊維を含む強くて厚い紙又はボール紙を指す。板紙は、最終用途の要件に応じて、漂白又は未漂白、コーティング又は未コーティングのいずれかで、さまざまな厚さで製造することができる。板紙は、単一層の材料、又は２つ以上の層から構成される多層の材料でありうる。一般的なタイプの多層の板紙は、２つの高密度外側層層の間に挟まれた低密度中間層（「バルク層」と呼ばれることもある）から構成される。低密度中間層は、典型的には、７５０ｋｇ／ｍ^{3}未満、好ましくは７００未満、６５０未満、６００未満、５５０未満、５００未満、４５０未満、４００未満、又は３５０ｋｇ／ｍ^{3}未満の密度を有しうる。高密度外側層は、典型的には、中間層の密度より少なくとも１００ｋｇ／ｍ^{3}高い、好ましくは中間層の密度より少なくとも２００ｋｇ／ｍ^{3}高い密度を有する。

【０１０８】

紙又は板紙ベースの包装用積層体は、主に板紙から形成された包装材料である。紙又は板紙ベース層は、未使用繊維からのパルプ、例えば機械パルプ、化学パルプ、及び／又は熱機械パルプを含むパルプから製造することができる。破れた紙又は再生紙から製造することもできる。紙又は板紙に加えて、紙又は板紙ベースの包装用積層体は、該包装用積層体の性能及び／又は外観を改善するように設計された追加の層又はコーティングを含みうる。

【０１０９】
紙又は板紙ベースの包装用積層体は、典型的には、外面又は印刷面として機能することが意図された第１の最外面と、包装容器の内面として機能することが意図された第２の最外面とを有する。本発明の真空蒸着紙を含む紙又は板紙ベース層の片面は、包装容器の内面として機能することが意図されていることが好ましい。
【０１１０】
幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、少なくとも１００ｇ／ｍ^{2}の坪量を有する。幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、少なくとも１５０ｇ／ｍ^2、２００ｇ／ｍ^2、２５０ｇ／ｍ^2、３００ｇ／ｍ^2、３５０ｇ／ｍ^2、又は４００ｇ／ｍ^{2}の坪量を有する。紙又は板紙ベース層の坪量は、好ましくは、１０００ｇ／ｍ^2、８００ｇ／ｍ^2、又は６００ｇ／ｍ^{2}未満である。特に記載がない限り、坪量は、ＩＳＯ規格５３６に準拠して決定される。
【０１１１】
幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、７００ｋｇ／ｍ^{3}未満、好ましくは６００ｋｇ／ｍ^{3}未満の密度を有する。特に記載がない限り、密度は、ＩＳＯ規格５３４に準拠して決定される。
【０１１２】
紙又は板紙ベース層は、単一層の板紙又は多層の板紙でありうる。幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は多層の板紙である。幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、２つ以上の層から構成される多層の板紙である。幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、３つ以上の層から構成される多層の板紙である。幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、２つの高密度外側層の間に挟まれた低密度中間層から構成される多層の板紙である。
【０１１３】
幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベース層は、発泡成形板紙である。紙又は板紙ベース層が多層の板紙である幾つかの実施形態では、層のうちの少なくとも１つ、好ましくは中間層が発泡成形される。
【０１１４】
本明細書に示される第４の態様によれば、第３の態様による方法によって得られる紙又は板紙ベースの包装用積層体が提供される。
【０１１５】
紙又は板紙ベースの包装用積層体は、アルミ箔層を使用した従来の材料の代替物を提供することができ、より容易に再パルプ化及びリサイクルすることができる。幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベースの包装用積層体は、ＰＴＳ　ＲＨ　０２１／９７に準拠して、３０％未満、好ましくは２０％未満、より好ましくは１０％未満の不良率を有する。
【０１１６】
紙又は板紙ベースの包装用積層体には、片側又は両側に、最外ポリマー層がさらに設けられてもよい。最外ポリマー層は、紙又は板紙ベースの包装用積層体表面に液体バリア特性と機械的保護を提供することが好ましい。最外ポリマー層は、熱シールも可能であることが好ましい。
【０１１７】
幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベースの包装用積層体は、紙又は板紙基材上に配置された、第１の最外ポリマー層、好ましくはポリエチレン層を含む。
【０１１８】
幾つかの実施形態では、紙又は板紙ベースの包装用積層体は、真空蒸着層上に配置された、第２の最外ポリマー層、好ましくはポリエチレン層をさらに含む。
【０１１９】
最外ポリマー層は、当然ながら再パルプ化性を妨げる可能性があるが、幾つかの用途では依然として必要である又は望ましい場合がある。追加のポリマー層は、例えば、押出コーティング、膜の積層、又は分散コーティングによって施すことができる。

【０１２０】
最外ポリマー層は、概して紙又は板紙ベースの包装用積層体の保護層及び／又はヒートシール可能な層に一般的に用いられる熱可塑性ポリマー、又は特に液体又は食品包装用の板紙に用いられるポリマーのいずれかを含みうる。例としては、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリヒドロキシアルカノエート（ＰＨＡ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリグリコール酸（ＰＧＡ）、デンプン、及びセルロースが挙げられる。ポリエチレン、とりわけ低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）及び高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）は、液体又は食品包装用の板紙に用いられる最も一般的で用途の広いポリマーである。用いられるポリマーは、再生可能な材料から製造されることが好ましい。

【０１２１】
熱可塑性ポリマーは、押出コーティング技法によって簡単に加工することができ、良好な液体バリア特性を有する非常に薄く均質な膜を形成することができることから、有用である。幾つかの実施形態では、追加のポリマー層は、ポリプロピレン又はポリエチレンを含む。好ましい実施形態では、最外ポリマー層は、ポリエチレン、より好ましくはＬＤＰＥ又はＨＤＰＥを含む。

【０１２２】
幾つかの実施形態では、最外ポリマー層は、紙又は板紙の基材又は積層体の表面上にポリマーを押出コーティングすることによって形成される。押出コーティングは、溶融プラスチック材料を基材に塗布して、非常に薄く、滑らかで均一な層を形成するプロセスである。コーティングは、押し出されたプラスチック自体で形成することができ、あるいは、溶融プラスチックを接着剤として使用して、基材上に固体プラスチック膜を積層することもできる押出コーティングに用いられる一般的なプラスチック樹脂としては、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、及びポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）が挙げられる。

【０１２３】
最外ポリマー層の各々の基本重量は、好ましくは５０ｇ／ｍ^{2}未満である。連続的で実質的に欠陥のない膜を実現するためには、通常、最外ポリマー層の基本重量が少なくとも８ｇ／ｍ^2、好ましくは少なくとも１２ｇ／ｍ^{2}である必要がある。幾つかの実施形態では、最外ポリマー層の基本重量は、８～５０ｇ／ｍ^{2}の範囲、好ましくは１２～５０ｇ／ｍ^{2}の範囲である。

【０１２４】
概して、製品、ポリマー、材料、層、及びプロセスは、さまざまな構成要素又は工程を「含む」という観点から説明されているが、製品、ポリマー、材料、層、及びプロセスは、さまざまな構成要素及び工程から「本質的になる」か、又はそれらから「なる」とも言える。

【０１２５】
本発明は、さまざまな例示的な実施形態を参照して説明されているが、本発明の範囲から逸脱することなく、さまざまな変更を加えることができ、本発明の要素を同等のものに置き換えることができることは、当業者に理解されよう。さらには、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、特定の状況又は材料を本発明の教示に適合させるために、多くの変更を加えることができる。したがって、本発明は、本発明を実施するために考慮される最良の形態として開示された特定の実施形態に限定されるものではなく、添付の請求項の範囲内にあるすべての実施形態を含むことが意図されている。

【実施例】

【０１２６】
実施例１（比較）
片面ミネラルコーティングされた４４ｇｓｍのフレキシブル包装紙を紙基材として使用した。紙基材は、７重量％の灰分含有量、及び３０％の機械パルプと７０％の化学クラフトパルプとで構成される繊維混合物を有していた。紙基材の詳細が表Ｉに記載されている

。
【０１２７】
紙をスーパーカレンダ加工し、紙基材のミネラルコーティングされた面を、表ＩＩに詳述されているようにラボコータを使用してオフラインでＰＶＯＨ溶液でプレコーティングし、乾燥した。次に、乾燥したＰＶＯＨコーティングされた表面を、それぞれ、表ＩＩＩ及びＩＶに詳述されるように、光学密度が３．５及び２．５に対応するコーティング重量まで、市販のオープンリール式の真空堆積装置で、アルミニウム金属で真空蒸着した。
【０１２８】
紙基材自体の酸素透過率（ＯＴＲ）及び水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）は高すぎて測定できず、バリア特性が乏しいことが示された。
【０１２９】
ＰＶＯＨのプレコーティング後は、ＯＴＲは低下したが、ＷＶＴＲは高いレベルで維持された。真空蒸着後は、ＯＴＲは増加したが、ＷＶＴＲは低下した。
【０１３０】
実施例２（比較）
２０％の化学パルプと８０％の機械パルプ（ＴＭＰ）とで構成される繊維混合物を有し、充填剤を含まない、コーティングされていない６５ｇｓｍの紙を、紙基材として使用した。紙基材の詳細が表Ｉに記載されている。
【０１３１】
紙をソフトカレンダ加工し、次に、紙基材のシートを、表ＩＩに詳述されているようにラボコータを使用してオフラインでＰＶＯＨ溶液でプレコーティングし、乾燥した。次に、乾燥したＰＶＯＨコーティングされた表面を、表ＩＩＩに詳述されるように、光学密度が３．５に対応するコーティング重量まで、実施例１に記載されるようにアルミニウムで真空蒸着した。
【０１３２】
紙基材自体の酸素透過率（ＯＴＲ）及び水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）は高すぎて測定できず、バリア特性が乏しいことが示された。プレコーティング基材及び真空蒸着紙の酸素透過率（ＯＴＲ）及び水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）も高すぎて測定できなかった。
【０１３３】
実施例３（比較）
２０％の化学パルプと８０％の機械パルプ（ＴＭＰ）とで構成される繊維混合物を有し、充填剤を含まない、コーティングされていない４５ｇｓｍの紙を、紙基材として使用した。紙基材の詳細が表Ｉに記載されている。
【０１３４】
紙をソフトカレンダ加工し、次に、紙基材のシートを、表ＩＩに詳述されているようにラボコータを使用してオフラインでＰＶＯＨ溶液でプレコーティングし、乾燥した。次に、乾燥したＰＶＯＨコーティングされた表面を、表ＩＩＩに詳述されるように、光学密度が３．５に対応するコーティング重量まで、実施例１に記載されるようにアルミニウムで真空蒸着した。
【０１３５】
紙基材自体の酸素透過率（ＯＴＲ）及び水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）は、高すぎて測定できなかった。
【０１３６】
ＰＶＯＨプレコーティング後、ＯＴＲ及びＷＶＴＲは高いレベルで維持された。しかしながら、真空蒸着後は、ＷＶＴＲは低下したが、ＯＴＲは高いレベルで維持された。
【０１３７】
実施例４
３０重量％の針葉樹、４０重量％の広葉樹、及び３０重量％の損耗材、及び２０％の灰分を含む、表面サイズ処理された９０ｇｓｍの木材不使用紙を、紙基材として使用した。紙を、コーティング重量が片面あたり約２～３ｇｓｍになるまで、天然デンプン及び塩化

カルシウムで表面サイズ処理した。表面サイズは、乾燥重量に基づいて、紙１トンあたりｃａ２０ｋｇの塩化カルシウムを含んでいた。紙基材は、ＩＳＯ規格２４７１に準拠して決定して、９０～９１％の不透明度を有していた。紙基材の詳細が表Ｉに記載されている。

【０１３８】

紙をソフトカレンダ加工し、次に、紙基材のシートを、表ＩＩに詳述されているようにラボコータを使用してオフラインでＰＶＯＨ溶液でプレコーティングし、乾燥した。次に、乾燥したＰＶＯＨコーティングされた表面を、それぞれ、表ＩＩＩ及びＩＶに詳述されるように、光学密度が３．５及び２．５に対応するコーティング重量まで、実施例１に記載されるようにアルミニウムで真空蒸着した。

【０１３９】

紙基材自体の酸素透過率（ＯＴＲ）及び水蒸気透過率（ＷＶＴＲ）は高すぎて測定できず、バリア特性が乏しいことが示された。

【０１４０】

ＰＶＯＨプレコーティングの後、バリア性が明らかに向上していることが検出された。真空蒸着の後、ＯＴＲ及びＷＶＴＲの両方の特性が低いレベルに低下し、酸素及び水蒸気のバリア特性性が良好であることが示された。

【０１４１】

真空蒸着紙は、ＰＴＳ　ＲＨ　０２１／９７に準拠して、０．６％の不良率を有していた。

表 I. 実験に用いた紙基材

試験点	1	2	3	4
坪量 g/m²	44.3	64.5	44.3	100.3
厚さ, μm	45	112	57	102
密度, kg/m3	987	577	773	983
引張強度, kN/m, MD	3.36	5.03	3.19	5.44
引張強度, kN/m, CD	0.89	1.1	0.82	2.72
引張剛性, kN/m, MD	436.6	635.1	416.2	695.1
引張剛性, kN/m, CD	123.3	115.3	82	314.5
破断伸び, %, MD	1.3	1.24	1.07	1.67
破断伸び, %, CD	2.37	2.23	2.34	4.88
表面平滑性, PPS 1.0MPa, μm, TS	1.27	5.23	2.71	3.01
表面平滑性, PPS 1.0MPa, μm, BS	1.94	5.35	2.91	3.07
ベントセン粗さ, ml/分, TS	22	225	56	34
ベントセン粗さ, ml/分, BS	32	247	63	39
OTR 23℃, RH50%	>2000	>2000	>2000	>2000
WVTR 23℃, RH50%	-	-	-	-
RH50%での含水量, %	5.43	7.64	7.6	5.71

表 II.プレコーティングしたシート

試験点	**1**	**2**	**3**	**4**
コーティング重量, g/m^2	4	4	4	5
コーティング通路	3	2	3	4
表面平滑性 PPS 1.0MPa, μm	3.27	6.84	5.53	3.32
空気抵抗 Gurley, 秒	最大	最大	最大	最大
OTR 23℃, RH50%(分)	10.2	>2000	1460	4.4
OTR 23℃, RH50%(他のセル)	186	>2000	>2000	4.6
WVTR 23℃, RH50%(分)	19.4	-	-	10.2
WVTR 23℃, RH50%(他のセル)	21.2	-	-	11.7

表 III.プレコーティング及び真空蒸着されたシート(O.D.3.5)

試験点	**1**	**2**	**3**	**4**
OTR 23℃, RH50%(分)	1551	>2000	>2000	2
OTR 23℃, RH50%(他のセル)	>2000	>2000	>2000	4.6
OTR 23℃, RH80%(分)	-	-	-	2.2
OTR 23℃, RH80%(他のセル)	-	-	-	21
WVTR 23℃, RH50%(分)	0.12	-	0.85	0.32
WVTR 23℃, RH50%(他のセル)	0.14	-	1	1.1

表 IV.プレコーティング及び真空蒸着されたシート(O.D. 2.5)

試験点	**1**	**2**	**3**	**4**
OTR 23℃, RH50%(分)	309	測定せず	測定せず	3.6
OTR 23℃, RH50%(他のセル)	>2000	-	-	52
WVTR 23℃, RH50%	1.1	-	-	1.1
WVTR 23℃, RH50%(他のセル)	1.7	-	-	1.5

【０１４２】

特に指定がない限り、本開示で論じられる特性又はパラメータは、次の標準的な方法に従って決定される：

特性	使用した方法
坪量	ISO 536:2012
厚み 単一シート	ISO 534:2011
密度 単一シート	ISO 534:2011
平滑性 PPS 1MPa, 上面(TS)及び裏面(BS)	ISO 8791-4:2007
ベントセン粗さ 0.1MPa, 上面(TS)及び裏面(BS)	ISO 8791-2:2013
不透明度	ISO 2471
引張特性, 機械方向(MD), 及び横方向(CD)	ISO 1924-3:2005
Cobb 吸水度 60 秒, 上面(TS)及び裏面(BS)	ISO 535:2014
空気抵抗 Gurley, L&W, コーティングした面	ISO 5636-5:2013
含水量	オーブン乾燥
酸素透過率(OTR)	ASTM F1927-98
水蒸気透過率(WVTR)	ASTM F1249-90

【０１４３】

ＯＴＲ及びＷＶＴＲは、２３℃、ＲＨ５０％で測定したが、表Ｉ～表ＩＶに詳細を示したように、幾つかの例外ではＲＨ８０％で測定した。Ｍｏｃｏｎ社の機器を使用した。試料のプレコート層と真空蒸着層とを有する面は、酸素又は水蒸気の流れに面していた。試料は、同じ装置で同時に、２連で測定した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: see extra sheet

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)

IPC: B32B, C23C, D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE, DK, FI, NO classes as above

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

EPO-Internal, PAJ, WPI data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 3025857 A1 (TOPPAN PRINTING CO LTD), 1 June 2016 (2016-06-01); paragraphs [0010]-[0011], [0029], [0031], [0037], [0061], [0068], [0071], [0082]; claim 11	1-33
	--	
X	US 5827616 A (GIRARD PIERRE ET AL), 27 October 1998 (1998-10-27); column 2, line 31 - line 48; column 3, line 25 - line 35; claims 1,6-7	1-33
	--	
X	WO 2021224839 A1 (STORA ENSO OYJ), 11 November 2021 (2021-11-11); page 9, line 10 - line 22; claim 10; page 12, last paragraph	1-33
	--	

☒ 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

"D" document cited by the applicant in the international application

"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	Date of mailing of the international search report
22-06-2023	22-06-2023
Name and mailing address of the ISA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. + 46 8 666 02 86	Authorized officer Jens Waltin Telephone No. + 46 8 782 28 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021224840 A1 (STORA ENSO OYJ), 11 November 2021 (2021-11-11); see step d in claim 1; page 9, line 6-8; page 7, line 12 - page 8, line 2 --	1-33
A	WO 2020261170 A1 (STORA ENSO OYJ), 30 December 2020 (2020-12-30); whole document -- --------	1-33

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053053

Continuation of: second sheet
International Patent Classification (IPC)
D21H 19/08 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2023/053053

EP	3025857	A1	01/06/2016	CN	105392625	B	11/09/2018
				JP	WO2015011899	A1	02/03/2017
				JP	6418158	B2	07/11/2018
				US	10457456	B2	29/10/2019
				US	20160130056	A1	12/05/2016
				WO	2015011899	A1	29/01/2015
US	5827616	A	27/10/1998	AT	210224	T	15/12/2001
				CA	2181403	A1	25/01/1997
				DE	69617553	D1	17/01/2002
				DK	0756036	T3	02/04/2002
				ES	2165963	T3	01/04/2002
				FR	2737228	A1	31/01/1997
				PT	756036	E	28/03/2002
WO	2021224839	A1	11/11/2021	CA	3180353	A1	11/11/2021
				EP	4146866	A1	15/03/2023
				SE	544080	C2	14/12/2021
				SE	2050524	A1	08/11/2021
				US	20230131438	A1	27/04/2023
WO	2021224840	A1	11/11/2021	CA	3179764	A1	11/11/2021
				CN	115485433	A	16/12/2022
				EP	4146864	A1	15/03/2023
				SE	544693	C2	18/10/2022
				SE	2050525	A1	08/11/2021
				US	20230131315	A1	27/04/2023
WO	2020261170	A1	30/12/2020	CN	113994047	A	28/01/2022
				EP	3990698	A1	04/05/2022
				JP	2022538563	A	05/09/2022
				KR	20220025736	A	03/03/2022
				SE	1950802	A1	28/12/2020
				US	20220340342	A1	27/10/2022

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I			テーマコード（参考）
Ｂ６５Ｄ　65/40　(2006.01)	Ｂ６５Ｄ	65/40	D	

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ハガ，リンゴンスティゲン　６

Ｆターム（参考）

3E086 AB01 BA04 BA13 BA14 BA15 BB02 BB05 CA01 CA11

4F100 AA02 AA02A AA06 AA06A AA18 AA18B AA19 AA19B AA20 AA20B AB01 AB01B AB09 AB09B AB10 AB10B AB11 AB11B AB17 AB17B AD00 AD00B AD07 AD07B AH01 AH01A AJ03 AJ03C AJ04 AJ04D AJ04E AJ07 AJ07D AJ07E AK21 AK21C AK51 AK51C AR00 AR00C BA02 BA03 BA07 CA03 CA03D CA03E CA30 CA30A DE00 DE00A DG02 DG02A DG10 DG10A EH46 EH66 EH66B EJ19 EJ24 EJ42 EJ64 EJ64D EJ64E EJ65 EJ65C EJ86 EJ86A GB15 JD02 JD02A JD04 JD04A JD15 JK02 JK07 JK08 JK15 YY00 YY00A

4L055 AA02 AA03 AA11 AF09 AF46 AG07 AG25 AG44 AG64 AG85 AH01 AJ01 BE08 CF36 EA08 EA10 EA12 EA14 EA29 EA32 FA19 FA30 GA30