

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4542890号
(P4542890)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl.

F I

D 2 1 H 19/72 (2006.01)

D 2 1 H 19/72

D 2 1 H 27/10 (2006.01)

D 2 1 H 27/10

B 6 5 D 65/42 (2006.01)

B 6 5 D 65/42

C

請求項の数 20 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-504722 (P2004-504722)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月14日(2003.5.14)
 (65) 公表番号 特表2006-505421 (P2006-505421A)
 (43) 公表日 平成18年2月16日(2006.2.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/N02003/000158
 (87) 国際公開番号 W02003/097351
 (87) 国際公開日 平成15年11月27日(2003.11.27)
 審査請求日 平成18年3月20日(2006.3.20)
 (31) 優先権主張番号 20022338
 (32) 優先日 平成14年5月15日(2002.5.15)
 (33) 優先権主張国 ノルウェー(N0)

(73) 特許権者 504422483
 フルヘイム、クヌート マグネ
 ノルウェー王国、エヌー1613 フレド
 リクスター、ヨルンス ヴェイ 29
 (74) 代理人 100077838
 弁理士 池田 憲保
 (72) 発明者 フルヘイム、クヌート マグネ
 ノルウェー王国、エヌー1613 フレド
 リクスター、ヨルンス ヴェイ 29
 審査官 河原 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好な酸素バリアー性を有する積層HD（高密度）紙の製造法、及びその製造法によって得られたHD紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

良好な気体バリアー性を有し、ポリオレフィンが塗工された紙の積層体より成る、バリアー材料を製造する方法において、

前記紙が製造される以前に乾燥されることなく湿潤パルプから製造され、又紙にポリオレフィンが塗工される前に、紙の表面エネルギーがポリオレフィンの表面エネルギーと略同じ値になるような方法で、紙が改良されることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のバリアー材料の製造方法において、前記バリアー材料は、食品業界で包装として使用されることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のバリアー材料の製造方法において、前記湿潤パルプが、重量比にて 30% 或いはそれ以上の水分比率である木材パルプであることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のバリアー材料の製造方法において、前記紙の繊維材質が、高度或いは中度の粉砕率であるセルロース繊維であり、前記ポリオレフィンの表面エネルギーと出来るだけ同じとなるように、前記紙の表面エネルギーが変化することを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 5】

10

20

請求項 4 に記載のバリアー材料の製造方法において、前記紙が、高濃度のヘミセルロースを含有した微細に挽かれた湿潤セルロースから製造されることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のバリアー材料の製造方法において、前記湿潤セルロースは、亜硫酸パルプ及び多硫化パルプから選択されていることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載のバリアー材料の製造方法において、前記紙が、艶出し又はカレンダー掛けされる前に、抄紙機システム中で蒸気と共に処理されることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載のバリアー材料の製造方法において、前記紙が、中性疎水性剤にて内面サイジングされることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のバリアー材料の製造方法において、前記中性疎水性剤は A K D を含むことを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載のバリアー材料の製造方法において、圧延圧力が、ポリオレフィンの紙への塗工時、少なくとも 250 kPa にて用いられることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

20

【請求項 11】

請求項 10 に記載のバリアー材料の製造方法において、圧延圧力が、ポリオレフィンの紙への塗工時、少なくとも 400 kPa にて用いられることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 10 のいずれか一つに記載のバリアー材料の製造方法において、LDPE 及びHDPE の内から選択されたポリエチレン或いはポリプロピレンが、ポリオレフィンとして用いられることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のバリアー材料の製造方法において、HD タイプのポリエチレンが使用される時、前記紙の表面エネルギーが、塗工される前に出来るだけ 38.4 mN/m に近づくよう改良され、又LD型のポリエチレンが使用される時、前記紙の表面エネルギーが、塗工される前に出来るだけ 36.2 mN/m に近づくよう改良されることを特徴とするバリアー材料の製造方法。

30

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載のバリアー材料の製造方法において、数個の層が、寸法的により安定な包装製品を形成するように積層され、その際、前記積層体中の少なくとも一層が、厚紙或いは貼り合わせ板紙の層から構成されてもよいことを特徴とするバリアー材料の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 10 に記載の方法によって製造されたバリアー材料であって、前記バリアー材料は、包装用として使用され少なくとも片側にポリオレフィンが塗工された繊維層を備えて構成されることを特徴とするバリアー材料。

40

【請求項 16】

請求項 15 に記載されたバリアー材料において、前記バリアー材料は、食料品に関連して使用されることを特徴とするバリアー材料。

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 に記載されたバリアー材料において、前記繊維層は、セルロース材を含んで構成されることを特徴とするバリアー材料。

【請求項 18】

50

請求項 15 乃至 17 の内のいずれか一項に記載されたバリアー材料において、前記繊維材質が、外側のポリオレフィン層を介して、補足的な繊維層、及び / 或いは厚紙材と共に積層された積層体を有することを特徴とするバリアー材料。

【請求項 19】

請求項 15 乃至 18 の内のいずれか一項に記載のバリアー材料において、前記積層体の外側が更に、保護層にて覆われていることを特徴とするバリアー材料。

【請求項 20】

請求項 15 乃至 19 の内のいずれか 1 項に記載のバリアー材料において、前記保護層はポリオレフィンを含むことを特徴とするバリアー材料。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に食料品用包装として使用されるバリアー材、及び良好な酸素バリアー性を持つバリアー材等を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

食料品全体の約 4 / 5 は気体、水蒸気、風味、香り等を喪失、或いは吸収するのに敏感であり、保護された環境下で貯蔵されねばならない。

【0003】

特に酸素に晒されることは重大な問題を意味し、その理由は酸素が食料品の香り、歯ごたえ、色、栄養内容等に、有害な影響を持つことが知られているからである。酸素は、食料品の香り、歯ごたえ、色、栄養内容等に、有害な影響を持つことが知られているので、特に酸素に晒されることは重大な問題を意味する。更に、酸素は微生物の増殖、色変化、脂質の酸化（酸敗）及び果実の腐敗等、食品の貯蔵耐久性に影響する、多くの知られた反応を助長する。したがってこの種の食料品は、貯蔵中、大気に含まれる酸素に対して保護されねばならず、これは食品の貯蔵期間が、包装を通しての酸素透過率（しばしば OTR と称される）によって決定されることを、実際面でよく示している。

20

【0004】

食料品は少量が個別包装単位にて販売されることがよくあり、その結果、充填材及び包装材に関連するコスト自体が、非常に重要な競争力要因になってしまう。コストと酸素バリアー性の間の最適のバランスにて、安価な包装材を見つけることの重要性は、したがって食品製造者にとって極めて重大な競争力要因となる。これは、安価かつ満足なバリアー性の両方を兼ね備える、新規に改良された包装材に対する、着実に増大する要望という結果となり、結果として現在急速な発展がこの分野において進展している。1 ml O₂ / m²、24 時間、パール或いはそれ以下の OTR を持つ材料は、現在殆どの食料品に対して優秀であると考えられている。

30

【0005】

食品包装の経済面及び機能面に加えて、環境面が段々と重要になるであろうし、その理由は食品業界が、少量個別包装の広範な使用によって、膨大な販売量を持つからである。それによる食料品販売は、伝統的にゴミ捨て場に投げ捨てられる包装廃棄物量を、取るに足らないどころか全く反対の結果としている。しかしこの解決方法はもはや満足されるものではなく、その理由は例えば、ゴミ捨て場から地下水への流れに繋がる、無視できない問題が存在し、更にそれに加え、世界人口の増加とその結果としてのゴミの量は、世界中の多くの人口密集地域において、適切なゴミ捨て場が単純に欠如していることを示している。したがって包装材製造者に、彼らの製品が再生可能材であり、又再生利用可能材であり、或いは安全に焼却可能で熱エネルギーに変換できるように、より厳重な要求が呈されている。

40

【0006】

アルミニウム箔と、例えば厚紙による積層体は、よく知られた例で優れた特性（0.03 ml O₂ / m²、24 時間、パール、以下の OTR 値、すこぶる耐風味漏洩性等）

50

を持つ、永い間使用されてきた包装材であるが、該包装材は環境基準に関する新しい要求によって問題を有している。これは、なかんずく該包装材が再生利用困難（アルミニウム箔が再溶融するには薄過ぎる）で、焼却時有毒なアルミニウム酸化物を発生させるという事実、に、因るものである。

【 0 0 0 7 】

或る種の紙或いは厚紙上でのポリオレフィン積層体は、優れたバリアー性を提供可能であることが、永く知られてきた。そういった解決策の例は、NO 1 6 6 3 5 9（特許文献 1）及びEP 0 7 5 4 7 1 9（特許文献 2）に見ることができ、そこでは耐脂性紙にポリエチレンが塗工されている。これは食品を包装するのに非常に有望な材料であり、その理由は、好都合な価格と再生可能な高度な原材料という、望ましい組み合わせを有するからであり、該有望な材料は有毒な化合物を発生することなく、良好な熱量値にて安全に焼却でき、容易に再生利用される。

10

【 0 0 0 8 】

そういった材料の酸素バリアーは、 $100\text{ ml O}_2/\text{m}^2$ 、24 時間、気圧、を通常ほんの少し下回っているであろう。これは紙とポリエチレンとの、OTR の純粋な加算という理由によって、むしろ顕著な場合であり、通常積層体に適用されるルールによれば、 $1000 \sim 4000\text{ ml O}_2/\text{m}^2$ 、24 時間、気圧、程度の酸素バリアー B が予想される。換言すれば、紙にポリエチレンを塗工することによって、或る種の好都合な効果が生まれるに違いない。

【 0 0 0 9 】

20

ノルウェー特許出願 No. 1 9 9 8 4 6 6 6（続いての PCT 出願 No. 0 0 / 2 0 2 1 2）（特許文献 3）において、ポリエチレンが高い繊維含有量を持つ紙に塗工される際生じる、この好都合なバリアー効果への説明が示唆されている。そこにおいて、好都合なバリアー性は、ポリエチレン中に結晶層が形成される為であると、示唆されている。これは形態変化と考えられ、塗工プロセス中の剪断力によって起こり、紙表面にポリエチレン分子が配列され、したがって紙表面のポリエチレンに結晶層が形成される。この層は又、柱状結晶層とも呼ばれる。これを土台に、本発明請求項は、塗工温度及び剪断応力に重点を置き、そういったバリアー材の製造プロセスについて纏められた。この方法を用いて、約 $25\text{ ml O}_2/\text{m}^2$ 、24 時間、気圧の OTR が得られ、時には $1\text{ ml O}_2/\text{m}^2$ 、24 時間、気圧といった低い OTR が得られることが論証され、該製造方法は、NO 1 6 6 3 5 9（特許文献 1）及びEP 0 7 5 4 7 1 9（特許文献 2）にて述べられたプロセスを上回り、実質的に改良されている。この説明モデルは本発明と同じ発明者により提供されたものである。ノルウェー以外で、酸素バリアーの形成についての広く普及している理論は、ポリエチレンが紙の孔を密閉するというものである。この理論モデルは本発明の以下の説明にて更に明白にされるであろう。

30

【 0 0 1 0 】

紙がポリオレフィンにて塗工される時、何故このような好都合なバリアー性が生まれるかということを考えずに、最良の OTR 値にてバリアー材を製造しようと試みる場合、そういったバリアー材を製造する公知の方法では、OTR 値が非常に大きく分散してしまい、煩わされることは事実である。これは我々が、該バリアーが如何にして、又何故生じるかを未だ理解していないということを示しており、それについてポリオレフィンと紙/厚紙の積層体を基にしたバリアー材を、製造する役を果たす機会を与えている。酸素に敏感な食料品の貯蔵耐久力は、包装の OTR 値に正比例するという常識をもってしても、包装の OTR 値に関するこの不安定性は、多くの食品生産者にとってまったく受け入れられないものとなる。

40

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】NO 1 6 6 3 5 9

【特許文献 2】EP 0 7 5 4 7 1 9

【特許文献 3】ノルウェー特許出願 No. 1 9 9 8 4 6 6 6（続いての PCT 出願 No. 0 0 / 2 0 2 1 2）

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって本発明の目的は、首尾一貫した製品品質を提供するために、酸素非漏洩層の形成が管理された紙／厚紙上のポリオレフィン積層体を備えた、包装材料を製造する方法を提供することである。

【0013】

又、本発明の目的は、紙とポリエチレンの積層体を備えた包装材料であって、この包装材料は、一つの生産ロットより次のロットへの酸素透過率の分散が非常に低く、かつ小さい包装材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の目的は、請求項及び以下の本発明の説明により定義される方法によって達成可能である。

【0015】

本発明による方法は、発明者が或る学位プロジェクトにて執り行った研究成果を基礎としており、該プロジェクトは、ポリマーが紙に塗工されるとポリエチレン中の形態変化によって、バリヤーが生まれることを論証している。ポリマー質量が紙表面に塗工されると、圧力荷重にて圧延を受ける前に、紙表面にポリマー分子を配向する剪断力が発生する。冷却と共に、紙表面に柱状結晶層の形成を開始する。したがって、プラスチックは、プラスチックと紙の間の相乗効果という、広く普及している説明のように、受動的な密封材料として見なされることはあり得ない。この特徴は、本発明者の、以前のノルウェー特許出願No. 19984666（それに続くPCT出願No. WO00/20212）にて知られている。

【0016】

しかし、結果は二つの新しい特徴を示し、一つは、湿潤パルプ、即ち紙の製造以前に乾燥することが許されなかったパルプより製造された紙を使用することにより、柱状結晶層の形成が促進される、ことである。従来の紙の製造において、なかんずく輸送コストを下げるために、乾燥した繊維を持つパルプのみが殆ど独占的に使用されていた。しかし、パルプの乾燥は角質化プロセスという結果となり、そこではパルプ中の繊維は広がり、より結晶化し、長くて細い繊維中で針のような形状となる。発明者の実験が論証するには、このプロセスは、ポリオレフィン中の気体漏洩のない結晶層の形成に不適當であり、低いOTRが必要であるならば、紙の中に乾燥した繊維を使用することは、したがって避けるべきである。この角質化プロセスは、パルプ中の水分比が重量にて約30%以下である場合、発生する。既成の乾燥パルプは、重量比で約10%の水分を含む。同様に、パルプに使用される湿潤パルプの条件は、重量比にて水分30%以上、上限は純水、を有することである。

【0017】

第二の新しい特徴は、紙の表面エネルギーとポリオレフィンの表面エネルギーとの間の違いが、気体非漏洩柱状結晶層の形成に、強い影響を与えるということを発見したことである。ここで、表面のエネルギー差が小さければ小さい程、結晶層の密度は高くなる、ということを示す殆ど線形の相関関係が存在する。この結果は図1の下側の曲線に示され、そこではHDPEタイプのポリエチレンが塗工された、幾つかのタイプの紙に対し、紙及びポリオレフィンの平均表面エネルギーの関数としてOTR値を示している。下側の曲線において、湿潤パルプから製造された紙のみが、プロットされている。曲線は、HDPEフィルムと同じ表面エネルギーを有する紙に対し、OTR値0に近づいており、その値は38.4 mN/mと測定されることに注目されよう。まさに同じ傾向が図2中の曲線に見ることができ、ここではLDPEタイプのポリエチレンが塗工された別の紙に対して、であるが、上記と同じことを示している。ここで又、LDPEフィルムと同じ表面エネルギーを持つ紙に対し、OTR値はゼロに近づく(36.2 mN/m)。両図において、曲線

10

20

30

40

50

は紙及びポリエチレンフィルム両方の表面テンションの平均値として与えられるが、しかしこの曲線は、紙の表面テンションのみに基づいた曲線と、同じ傾向とゼロ点を持ち、その理由は、いずれの紙に積層されるかは関係なく、ポリエチレンの表面テンションは同じに保たれるからである。唯一の違いは、該曲線が、この関係とは無関係な、より平坦な輪郭、即ちより小さな傾きを持つことである。

【0018】

これらは、この分野で広く普及している理論と矛盾する、非常に予想外で顕著な結果である。この分野での当業者は、紙の製造方法の意味について疎く、現行の紙のタイプ（乾燥パルプより製造された標準タイプ）の重要性と、ポリエチレンとの積層化前に如何にその紙を取り扱うかについて、伝統的に全ての焦点を置いている。これは、例えば二つの新10
しく出版された技術記事（1及び2）に見ることができ、そこでは標準タイプ（乾燥パルプ）の紙が採用され、最終積層体のOTRについて、紙の表面エネルギーの効果が研究されてきた。紙の表面エネルギーを増加させる重要性がそこで討議され、その理由として、記事1と2からの結果は、塗工プロセス中に、材料と改良されたバリアー性の間の密着性が向上すればする程、紙の表面エネルギーは高まることを示す。当該分野の当業者は、オゾンとの処理を含む種々の酸化プロセスによって、紙の表面エネルギーは増加可能であることを知っている。この広く普及している理論は例えば、図1の上側曲線にて示されることができ。

【0019】

この広く普及している理論にしたがえば、バリアー性はポリオレフィンが紙の細孔を密閉するという事実に因るものであり、紙の表面の表面エネルギーが大きければ大きい程、ポリエチレンは増進された密着性により細孔をより強固に密閉する。本理論は、酸素の通行を受け入れる（25 μm ポリエチレンフィルムは約7000 $\text{ml O}_2 / \text{m}^2$ 、24時間、気圧程度のOTRを持つ）ポリオレフィンフィルムに対して最小の領域を達成するために、接合面における材料間の良好な接触が存在すると推測している。この理論は、発明者が塗工されたポリエチレンフィルムの表面を調査することにより検査され、紙全領域の約6～8%に当たるポリエチレン相中にかなりの量の気泡素子を見つけた。更に、良好な酸素バリアー性を持ち、酸素バリアー性が劣るサンプルと少なくとも同じ大きさの、気泡で覆われた領域を持つサンプルが見つかった。これは図3に示され、サンプル1はOTR 51.1 $\text{ml O}_2 / \text{m}^2$ 、24時間、気圧を持ち、サンプル2はOTR 3.1 $\text{ml O}_2 / \text{m}^2$ 、24時間、気圧を持っている。両方のサンプルは、OTR値が大きく違っているにも拘わらず、略同程度の強いブリスタリングを呈していることが、図から見ることができる。これは、広く普及している理論が正しくは有り得ないことを、はっきりと示している。バリアー効果は細孔密閉とは根本的に違った要因によるものであり、或いは更なる要因が登場するに違いない。

【0020】

言及したように、本発明者による塗工後のポリオレフィンフィルムの研究は、バリアー性が、紙の表面のポリオレフィン中への結晶層の形成に、直接結びついていることを示している。更に詳細な研究において、嵩張る体積を持つポリオレフィン斜方晶ユニット組織を持つことに反して、この層は単斜晶結晶組織を有している。更に斜方晶ユニット組織40
率に関連して単斜晶結晶組織率は又、バリアー性に影響を与えることが解った。その相関関係は、単斜晶結晶組織率が高ければ高い程、積層体に対してのOTR値は低くなる。これは図4で幾つかの紙のタイプ別に示され、ポリエチレンフィルム中の単斜晶結晶組織率の関数として、積層体のOTR値を示している。発明者による以前の特許出願No. NO 19984666（それに続くPCT出願No. WO 00/20212）から、塗工中の相当な剪断力は、単斜晶結晶組織の形成を促進することが知られている。相当な剪断力を達成する簡単な方法は、ポリオレフィンフィルム塗工する際、強い押圧圧延を用いることである。したがって該押圧圧延の使用は、250 kPa以上の圧力が好ましく、最も好ましい圧延圧力は400 kPa以上であるが、又時間に任せることも良好な、密度の高い結晶層に達成することが可能である。貯蔵は実質的にOTR値の改善を可能とすることが、50

又示されている。これは表2及び3に見ることができ、後述の例3に見つけること可能である。これらは、貯蔵が、400kPaの圧延圧力によって得られる値と同じOTR値に、下げてしまうことを示している。これは、紙がポリオレフィンフィルムと同じ表面エネルギーを持つ場合、積層体中の熱力学エネルギー状態が結晶層の形成（形成のための ΔG は、0以下）に利用可能となる可能性があることを示しているかもしれない。これは大きな利点であり、その理由は層が熱力学的に安定である時、バリアー性は又、時間と共に安定となるからである。該フィルムは貯蔵の間その特性を失わず、逆に特性は改善されることが期待できる。

【0021】

結論として、本発明の方法は、ポリオレフィンにて塗工されたタイプの積層体のバリアー性が、広く普及している理論である紙表面の細孔を密閉するのではなく、紙の表面のポリオレフィンフィルムに柱状結晶層を形成することに帰するという、発見を認識することに基づいている。更に、この柱状結晶層は、紙の製造時に湿潤パルプを使用すること、及び塗工時紙の表面エネルギーをポリオレフィンの表面エネルギーに可能な限り略近づくように調整すること、の併用によって進められる。これは通常紙の表面エネルギーを減じることを意味するが、塗工中の紙の表面エネルギーが高ければ高い程、積層体のOTR値は低くなる、と唱う業界の通常の専門知識と、完全に逆である。

【0022】

表面エネルギーをポリオレフィンの表面エネルギーにまで下げるために、紙に表面処理する全ての公知の方法が用いられてよい。そういったプロセスは当業者の能力範囲内で実行されるよう考慮されねばならず、湿潤パルプを用いて製造される紙の使用と一緒に為されるならば、本発明の概念の範囲となるであろう。これらの方法は、艶出し（カレンダーリング）前の蒸気処理、中性疎水性剤にての内面サイジング、パルプへの高い粉碎率、表面サイジング、或いは他の紙の化学的 surface 処理より構成されている。

【0023】

ポリエチレンが塗工された紙から成る積層体に対し、低いOTR値を得るための最良状態への近道は、紙の製造の間に乾燥されたことのない微細に粉碎された亜硫酸セルロースパルプ、中性疎水性剤による紙の内面サイジング、及び最終カレンダー掛け（圧延）前の紙表面への蒸気処理、を用いて創造されるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明による方法の具体例を参照して、本発明をより詳細に述べる。

【0025】

本出願で使用される全ての表面エネルギー数値は、水中の接触角の展開、及び各材料サンプル表面上のテトラブロムエタンを基礎に計算されている。これらは、ノルウェイ、トロンハイム所在の製紙工業学術研究所における、Tappi T558、ASTM D5725によるFibro DAT 1100 Mk II計器にて測定された。酸素透過率（OTR）の全ての測定は、計器OXTRAN 10/50を使用し、ASTM D3985（酸素ガス透過の標準測定法）によって行われた。該測定は、ノルウェイ、s、Mattfors k屋内にて行われた。

【実施例1】

【0026】

乾燥硫酸塩パルプに対して、湿潤亜硫酸パルプより製造された紙による、積層体の酸素バリアー

表1は、湿潤亜硫酸パルプから成る紙が、乾燥硫酸塩パルプより成る紙よりも著しく良好な酸素バリアー性を呈することを示す。なお、その他の塗工条件は同一である。

【0027】

【表 1】

表 1 : OTR と、乾燥（硫酸塩）パルプ及び湿潤（亜硫酸）パルプのそれぞれより製造された HDPE 塗工 HD 紙の、測定結果。各紙の表面エネルギーも又、与えられている。HDPE (CG8410) フィルムは 38.4 mN/m の表面エネルギーを持つ。

サンプル	紙	OTR*	表面エネルギー (mN/m)
a	スーパーペルガ硫酸紙 4440 “乾燥” 硫酸塩 C	51.1	45.7
b	スーパーペルガ硫酸紙 4450 “乾燥” 硫酸塩 D	28.2	44.7
c	スーパーペルガ硫酸紙 4460 “乾燥” 硫酸塩 Z	48.5	30.9
d	スーパーペルガ硫酸紙 4470 “湿潤” 硫酸塩 Z	3.1	43.2

10

* $\text{ml O}_2/\text{m}^2$ 、24 時間 atm として

20

【実施例 2】

【0028】

蒸気室にて処理されない湿潤硫酸塩パルプに対し、蒸気室にて処理される同様のパルプにて製造された紙による、積層体の酸素バリアー

蒸気室中にての処理は、紙の表面エネルギーを低下させ、HDPE に対し少し向上したバリアー性を提供する。材料間の接触度が向上することがどの例にも示されている。これは表面エネルギーの平均を低下させる結果となり、したがって貯蔵することによって（特に LDPE に）紙の表面上に新しい結晶組織を形成する、 ΔG （ギブスの自由エネルギー）を低下させる。これが低い OTR 値の結果となる。これは表 2 及び 3 に見ることができる。ここで CG8410 ポリエチレンは HDPE タイプであり、CA7230 は LDPE タイプである。同じ事が表 4 にも適用される。

30

【0029】

【表 2】

表 2 : “湿潤”（亜硫酸）パルプ (FL812)、CA7230 : 36.2 mN/m 、FL812 : 40.4 mN/m より製造された、PE 塗工 HD 紙の OTR 値測定結果

ポリマー	ロール圧力 kPa	OTR ml/m^2 24 時間 atm	蓄積 OTR ml/m^2 24 時間 atm
CG8410	250	1.32	1.61
CG8410	400	1.29	1.31
CA7230	250	3.49	2.02
CA7230	400	1.59	1.41

40

【0030】

【表 3】

表 3：“湿潤”（亜硫酸）パルプ（FL812）、39.6 mN/mより製造されたPE塗工、蒸気室処理、HD紙のOTR値測定結果

ポリマー	ロール圧力 kPa	OTR ml/m ² 24 時間 atm	蓄積OTR ml/m ² 24 時間 atm
CG8410	250	1.55	1.55
CG8410	400	1.07	0.92
CA7230	250	8.13	2.36
CA7230	400	1.75	1.78

10

【実施例 3】

【0031】

内面サイジングされない“湿潤”亜硫酸パルプより製造された紙の積層体に対し、内面サイジングされた同様のパルプより製造された紙による、積層体の酸素バリアー

【0032】

【表 4】

表 4：“湿潤”（亜硫酸）パルプ（キャンダー紙）より製造されたPE塗工、HD紙のOTR測定結果。なお当該HD紙は、AKDサイズ、50.9 mN/mにて、内面サイジングされていない

20

ポリマー	ロール圧力 kPa	OTR ml/m ² 24 時間 atm	蓄積OTR ml/m ² 24 時間 atm
CG8410	250	4.65	5.02
CG8410	400	4.63	4.53
CA7230	250	6.68	4.77
CA7230	400	4.96	3.33

30

【0033】

内面サイジングされた紙と比較して、キャンダー紙は、より充分でない酸素バリアー性を呈する。それにも拘わらずこのバリアー性は、予め乾燥された硫酸塩パルプの60、90 或いは100%を含有する高密度紙の、内面サイジングされた紙にて達成されたものよりも良い。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】HDPEタイプのポリエチレンが塗工された紙より成る、積層体中の紙及びポリエチレンの平均表面エネルギーと、該積層体によって達成された酸素透過率（OTR）の間の、実験的に検証された相関関係を示す。下側の曲線は湿潤パルプより製造された幾つかのタイプの紙に適用され、一方上側の曲線は乾燥パルプより製造された幾つかのタイプの紙を示す。

40

【図 2】LDPEタイプのポリエチレンが塗工された紙より成る、積層体中の紙及びポリエチレンの平均表面エネルギーと、該積層体によって達成された酸素透過率（OTR）の間の、実験的に検証された相関関係を示す。

【図 3】紙が除去された後の、HDPEタイプのポリエチレンフィルム内部接合面の、電子顕微鏡写真（200倍）を記している。サンプル1はOTR値、51.1 ml O₂/m²、24時間、気圧を有する積層体であり、一方サンプル2はOTR値、3.1 ml

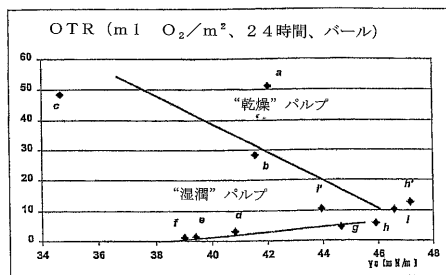
50

O_2 / m^2 、24時間、気圧を有している。両方のサンプルは、ほぼ同程度のプリステリングを表している。

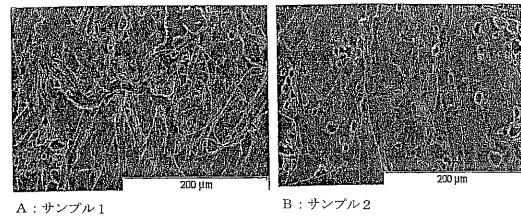
【図4】異なった表面エネルギーを持つ、湿潤亜硫酸紙のそれぞれのサンプルにおいて、単斜晶系小片の大きさとOTR値間の相関関係を示す。単斜晶系結晶化度の割合は、剪断力の増加、即ち圧搾ローラー上の増加する圧力と共に増加する。キャンダー：非AKD疎水性、FL812/S.B.：疎水性、蒸気室処理による紙

【図5】本発明の積層HD（高密度）紙の表面組織を示す走査型電子顕微鏡写真。

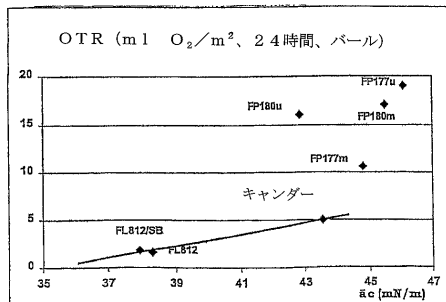
【図1】



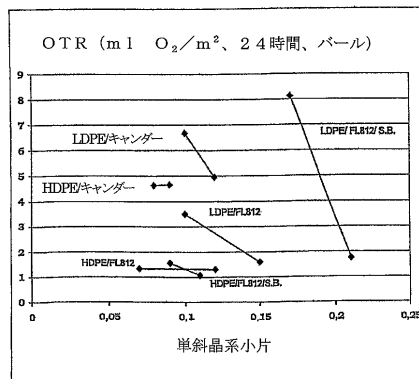
【図3】



【図2】

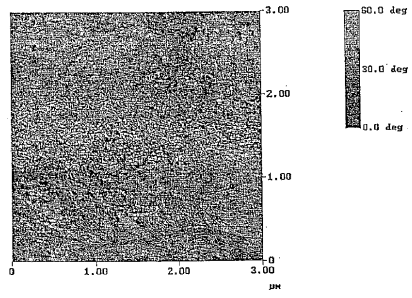


【図4】



【図 5】

Fig. 5



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 2 1 8 1 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 1 3 3 8 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 9 3 1 7 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 6 6 7 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 3 8 3 9 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 1 1 4 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D21B 1/00- 1/38
D21C 1/00- 11/14
D21D 1/00- 99/00
D21F 1/00- 13/12
D21G 1/00- 9/00
D21H 11/00- 27/42
D21J 1/00- 7/00
B32B 1/00- 43/00
B65D 65/00- 65/46