

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733878号

(P5733878)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月24日(2015. 4. 24)

(51) Int.Cl.

F 1

B 6 5 D 35/10 (2006. 01)

B 6 5 D 35/10

B

B 3 2 B 15/08 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08

F

B 6 5 D 35/12 (2006. 01)

B 6 5 D 35/12

B 6 5 D 65/40 (2006. 01)

B 6 5 D 65/40

A

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-315272 (P2008-315272)
 (22) 出願日 平成20年12月11日(2008. 12. 11)
 (65) 公開番号 特開2010-137886 (P2010-137886A)
 (43) 公開日 平成22年6月24日(2010. 6. 24)
 審査請求日 平成23年10月13日(2011. 10. 13)
 審判番号 不服2014-3890 (P2014-3890/J1)
 審判請求日 平成26年2月28日(2014. 2. 28)

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100090893
 弁理士 渡邊 敏
 (72) 発明者 間世田 千鶴子
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 備前 毅彦
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネートチューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

胴部用積層フィルムの1側辺部上に他側辺部を重ねた重ね部がべたに熱融着されて筒状に成形した胴部に、肩部と密封注出口部とからなる頭部が連設された、少なくともアルカリ剤が配合された二剤式染毛剤の第1剤の収納に使用されるラミネートチューブにおいて、

前記胴部用積層フィルムは、最内層から順に少なくともヒートシール性フィルム(I)、ガスバリア性フィルム、金属薄膜およびヒートシール性フィルム(II)を含み、かつ各層が熱融着性樹脂の溶融押出し層を介して隣接する層と積層され、かつ前記金属薄膜の厚さが15～50μmであり、

前記金属薄膜の両面の前記溶融押出し層が厚さ20μm以上の酸変性ポリオレフィン樹脂であり、

前記胴部用積層フィルムにおける前記1側辺部と他側辺部との前記重ね部の重ね幅は、2～5mmであり、前記溶融押出し層は、前記金属薄膜の端部を被覆することを特徴とする、ラミネートチューブ。

【請求項2】

前記胴部用積層フィルムは、最内層から順にヒートシール性フィルム(I)、ガスバリア性フィルム、金属薄膜、中間フィルム、ヒートシール性フィルム(II)が、それぞれ少なくとも1層の熱融着性樹脂の溶融押出し層を介して積層されたものである、請求項1記載のラミネートチューブ。

【請求項 3】

前記溶融押出し層は、前記ガスバリア性フィルムの両面、及び前記金属薄膜の両面のそれぞれに設けられることを特徴とする、請求項 1～2 のいずれかに記載のラミネートチューブ。

【請求項 4】

前記胴部用積層フィルムは、ヒートシール性フィルム（I I）の外側に、熱融着性樹脂の溶融押出し層が積層されることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のラミネートチューブ。

【請求項 5】

前記頭部は、その内側に截頭円錐状部と前記截頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とからなるロンデル成形体が一体成形されてなり、

10

前記ロンデル成形体は、少なくとも、外側から未延伸熱可塑性樹脂層、金属箔保護層、金属箔層、接着樹脂層、及び熱可塑性樹脂層からなるロンデル成形体用積層体（I）を深絞り成形したものであることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載のラミネートチューブ。

【請求項 6】

前記頭部は、その内側に截頭円錐状部と前記截頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とからなるロンデル成形体が一体成形されてなり、

前記ロンデル成形体は、少なくとも、外側から未延伸熱可塑性樹脂層、金属箔保護層、金属箔層、アンカーコート層、及び熱可塑性樹脂層からなり、前記アンカーコート層が、不飽和カルボン酸、又はその無水物を 0.01～5 質量% の範囲で含有し、かつ、数平均粒子径が 1 μm 以下のポリオレフィン共重合樹脂粒子を分散し、不揮発性水性化助剤を実質的に含まない水性分散液を塗布、乾燥して形成されてなるロンデル成形体用積層体（I I）を深絞り成形したものであることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載のラミネートチューブ。

20

【請求項 7】

前記ロンデル成形体を構成する金属箔保護層は、少なくとも 2 層で形成されることを特徴とする請求項 5～6 のいずれかに記載のラミネートチューブ。

【請求項 8】

前記ロンデル成形体を構成する熱可塑性樹脂層は、低密度ポリエチレンより形成されることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載のラミネートチューブ。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、胴部用積層フィルムを封筒貼りして成形された筒状胴部を有するラミネートチューブに関し、貼り合わせ部の幅を所定範囲とすることで貼り合わせ部の変色を効果的に防止することができ、かつ前記筒状胴部にガスバリア性に優れる頭部を連設した、酸化染毛剤などの収納に適するラミネートチューブに関する。

【背景技術】**【0002】**

40

従来からラミネートチューブは種々の方法で製造されており、積層材を製造し、その両端部の表面樹脂層と内面樹脂層とをヒートシールして筒状胴部を製造し、その後に、該筒状胴部の一方の開口部に口部、肩部等からなる頭部を形成し、その口部にキャップを螺合させてなるラミネートチューブがある。上記で製造されたラミネートチューブは、その筒状胴部の開放端から、例えば、クリームなどの半流動性の内容物を充填し、その開放端を密閉シールしてエンドシール部としてチューブ状の包装製品とすることができる。

【0003】

このようなチューブ容器に収納される製品として、酸化染料を含む第 1 剤と過酸化水素などの酸化剤を含む第 2 剤とで構成される酸化染毛剤がある。第 1 剤には、パラフェニレンジアミンなどの染料中間体やニトロパラフェニレンジアミンなどの染料のほか、第 2 剤

50

に配合される過酸化水素を活性化するアンモニアなどのアルカリ剤が配合されている。第1剤と第2剤とを混合すると、第1剤に配合されたアルカリ剤の働きで活性化された過酸化水素が毛髪内に浸透した酸化染料の反応を促進させ、染料の巨大分子を毛髪中に形成し発色させ、染毛することができる。

【0004】

また、このような酸化染毛剤用の第1剤用のラミネートチューブとして、透湿度係数 $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下の水分バリア層と、該層よりも外側に位置しかつ酸素透過係数 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下の酸素バリア層との多層構造のブロー成形体であって、容器の一端に注出ノズルが形成され、かつ前記注出ノズルに逆止弁機構が取り付けられている容器が、酸化染毛剤用の容器として好適である旨が記載されている（特許文献1）。酸化染毛剤などを長期間保存すると容器が黒変し外観の印象が著しく低下するが、容器を多層構造とし、内層に特定の透湿度係数を有する水分バリア層を配置させ、これより外層に特定の酸素透過係数を有する酸素バリア層を配置させることでこれを解決できる、という。

【0005】

更に、酸化染毛剤に含まれる成分が環状オレフィン系重合体の層へ透過進入して、層間剥離が生じるのを防止する目的で、外層から内層に向かって、ポリオレフィン系樹脂層、酸素バリア層、水分バリア層、耐内容物バリア層で構成される酸化染料用容器もある（特許文献2）。酸素バリア層によって外部からの酸素の透過侵入が遮断され、酸化染料を含む内容物の変質が防止でき、水分バリア層によって水分によって劣化し易い酸素バリア層が保護され、耐内容物バリア層によって層間剥離が生じ易い水分バリア層が保護され、これにより内容物を収納した状態で長期保存しても、容器壁を構成する多層の樹脂層間での層間剥離が効果的に抑制されるという。この容器は、共押出成形法で製造された上記多層構造のバリソンを所定温度条件でブロー延伸して胴部を形成し、注出ノズルの開口端をアルミニウムラミネートフィルムなどの封止フィルムで封止した頭部を前記胴部に連設して製造されている。胴部の開放端部から内容物を注入した後にエンド部をヒートシールすることで、内容物入りのチューブ容器を製造することができる。

【0006】

上記特許文献1、特許文献2記載のチューブ容器はいずれもブロー延伸で胴部を成形するものである。

これに対し、低密度ポリエチレン樹脂による表面樹脂層とアクリルニトリル系樹脂による裏面樹脂層とを有する積層シートを、積層シートの裏面樹脂層が内周面層をなすように成形した筒状成形体もある（特許文献3）。胴貼り部は、積層シートの1側辺部の裏面樹脂層と他側辺部の裏面樹脂層とを当接して合掌状に熱融着させて熱シール部を成形し、ついでこの熱シール部を一方に横倒させた状態で表面樹脂層同士を接当して熱融着させて成形されたものである。特許文献3記載の発明は、積層シートの1側辺部の上に他側辺部を重ねる、いわゆる封筒貼りの場合には、容器内面側に位置する積層シートの側辺部の端面が容器内に露出し、チューブ容器内の充填物と接触するため、充填物の品質を低下させることに鑑みてなされたものである。特定樹脂層を合掌状に貼り合わせることで内容物との接触を防止でき、かつ層間強度に優れる、という。

【0007】

また、積層シートの端部が内容物と接触するのを回避する技術として、積層シートの裏面樹脂層が内周面層となるようにして成形されている筒状成形体からなるチューブ容器胴部であって、筒状成形体の背貼り部が、前記積層シートの左、右の側辺部同士の端面を突き合わせた突き合わせ部からなり、かつ、該突き合わせ部が斜めであり、かつ、該突き合わせ部における筒状成形体の少なくとも内周面側にプラスチック製のシールテープが貼着されているチューブ容器胴部もある（特許文献4）。上記構成によれば、チューブ容器胴部を形成している積層シートの端面がチューブ容器内に露出することが無いため内填物の品質保持特性に対して優れた性質を有する、という。

【0008】

なお、ラミネートチューブの筒状胴部の上端に、アルミニウム箔の両面にポリオレフィン系樹脂フィルムを貼り合せた複合シートからなるロンデル成形体を装着してなる頭部を連設したチューブ容器もある。ガスバリア性を確保するため、頭部にもガスバリア性部材からなるロンデル成形体を使用したもので、チューブ容器の筒状胴部と肩部との連設部のガスバリア性も確保できるという(特許文献5)。

【特許文献1】特開2002-345548号公報

【特許文献2】特開2006-82852号公報

【特許文献3】特許公報3425974号公報

【特許文献4】特許公報3766066号公報

【特許文献5】特開2006-224467号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記したように、酸化染料はアルカリ性であるため、包材に対するダメージが非常に厳しく、酸素に触れるとラミネートチューブを黒から褐色に変色する場合がある。ラミネートチューブの胴部を、積層シートの端部同士を筒状に重ねて形成された場合には、ラミネートチューブの内側で、積層シートの切断端と内容物とが接触し、内容物に変質し易く、特に酸化染料では内容物のアルカリ性や酸化活性によって、積層シートが劣化しやすい。このような積層シートの端部と内容物との接触を回避するため、特許文献1や特許文献2では、所定積層構造のパリソンをブロー成形してチューブ容器の胴部を形成しているが、ブロー成形に限定するため使用する材料に限度がある。すなわち、特許文献1や特許文献2では、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体やポリアミド系樹脂などの酸素バリア層と、環状オレフィン系重合体や二軸延伸ポリプロピレンなどの水分バリア層とを積層しているが、最もガスバリア性に優れるアルミニウム箔などの金属箔を積層することができない。このため、上記構成のチューブは反発性が高く、内容物を絞り出す操作に起因して空気が容器内に流入する場合があります、内容物を劣化させる一因となる。特許文献1では、このような空気の流入を防止するため、容器の一端に形成された注出ノズルに逆止弁機構を取り付けているが、このような逆止弁は別個の製造工程が必要となり、チューブの層構成によって内容物を絞り出す際の空気の流入を防止できることが、より好ましい。

20

【0010】

一方、チューブの反発性を緩和するには、チューブ容器の胴部にアルミニウム箔などの金属層を積層すればよいが、端面が内容物と接触し、特に、積層シートに含まれる金属が酸化染料と反応すると積層構造が破壊され、層間剥離の一因となり、または変色の一因となる。特許文献3では、積層フィルムを合掌状に熱シールして第一の熱シール部を形成し、更に第一の熱シール部を横倒して胴部の表面樹脂層と熱シールすることで第2の熱シール部を形成しているが、熱シールを2度行う必要がある。また、第2シール部では積層シートが4枚積層されるため、チューブ外観を損なう場合がある。従って、積層フィルムの表面と裏面とを溶着する、いわゆる封筒貼りで筒状胴部を形成でき、かつ端部に変色が発生しないラミネートチューブの開発が好ましい。

30

【0011】

一方、特許文献4では、積層シートの左、右の側辺部同士の端面を突き合わせ、この突き合わせ部の内周面側からプラスチック製のシールテープを貼着するものであり、チューブ容器胴部を形成している積層シートの端面がチューブ容器内に露出することが無いため内填物の品質保持特性に対して優れ、かつ接合部も嵩張らず外観に優れるが、プラスチック製のシールテープを貼着するものであり、ガスバリア性が十分でない。

40

【0012】

また、一般にラミネートチューブには、商品名、製造会社名などの記載の他、有効期限やロット番号など、各ロット毎の情報を開示する必要がある。このような情報をラミネートチューブに記載できれば便利である。

【0013】

50

更に、筒状胴部に連設される頭部に、ロンデル成形体を一体化成形する場合も、ロンデル成形体を構成する積層体によっては、内容物に含まれる浸透性の大きなアルコール成分や精油成分等の成分によって、長期に保存するような場合に層間剥離が発生する場合がある。また、金属箔層にシーラント層をドライラミネーション法で貼り合わせて製造した場合は、有機系極性溶剤等の高浸透性物質を含有する内容物を充填すると、ドライラミネート用の接着剤層面に高浸透性物質が到達するためロンデル成形体に層間剥離が発生しやすい。一方、層間の接合、特に金属箔層よりも内容物側となるシーラント層等の接着方法には制約があり、ウレタン系接着剤やエポキシ系接着剤等の熱硬化性接着剤をドライラミネート用接着剤に用いると、熱硬化後においてもなお残存する未縮合の単量体がシーラント層を通して内容物に移行して変質したり変色する場合がある。

10

【0014】

更に、アルミニウム箔の両面にポリオレフィン系樹脂フィルムを貼り合せた複合シートなどを深絞りしてロンデル成形を得る場合、深絞り加工に対する追従性が悪いとロンデル成形体に層間剥離が発生しやすくなる。このような層間剥離によって内容物の保存性が低下するばかりでなく、突き刺し開封性が悪くなる場合がある。

【0015】

上記現状を鑑みて、本発明は、押出し適性に優れ、内容物を絞り出した後に空気が容器内に流入せず、酸化染料の保存性に優れるラミネートチューブを提供することを目的とする。

【0016】

また、本発明は、酸化染料を含有する場合でも層間剥離を防止できる、ラミネートチューブを提供することを目的とする。

また、本発明は、商品情報を簡便に表印刷できるラミネートチューブを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明等は、金属薄膜層を含むラミネートチューブの胴部用積層フィルムについて詳細に検討した結果、ガスバリア性フィルム、金属薄膜を熱融着性樹脂の溶融押し出しによって積層することで、金属薄膜を積層する積層フィルムの端部が内容物と接触した場合でも層間剥離を防止できること、金属薄膜の厚さを $15 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることで、前記溶融押し出し層で積層の積層による弾性を緩和して内容物を押出した後の空気の吸い込みを抑制することができること、金属薄膜と共にガスバリア性フィルムを積層することで包装材の耐内容物性を向上させうること、金属薄膜より外層にヒートシール性樹脂層を積層するとこれに表印刷を行うことができること、この積層フィルムは、封筒貼りして筒状に成形した場合でも、所定の重複幅で接着部を形成すると積層フィルムの端部の変色を回避できること、所定のロンデル成形体用積層体で頭部を構成すると、ガスバリア性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

20

30

【0018】

即ち、本発明は、胴部用積層フィルムの1側辺部上に他側辺部を重ねた重ね部がべたに熱融着されて筒状に成形した胴部に、肩部と密封注出口部とからなる頭部が連設された、少なくともアルカリ剤が配合された二剤式染毛剤の第1剤の収納に使用されるラミネートチューブにおいて、前記胴部用積層フィルムは、最内層から順に少なくともヒートシール性フィルム(I)、ガスバリア性フィルム、金属薄膜およびヒートシール性フィルム(II)を含み、かつ各層が熱融着性樹脂の溶融押し出し層を介して隣接する層と積層され、かつ前記金属薄膜の厚さが $15 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、前記金属薄膜の両面の前記溶融押し出し層が厚さ $20 \mu\text{m}$ 以上の酸変性ポリオレフィン樹脂であり、前記胴部用積層フィルムにおける前記1側辺部と他側辺部との前記重ね部の重ね幅は、 $2 \sim 5 \text{mm}$ であり、前記溶融押し出し層は、前記金属薄膜の端部を被覆することを特徴とする、ラミネートチューブを提供するものである。

40

【発明の効果】

50

【0020】

本発明のラミネートチューブは、端部を所定の重ね幅で積層した後に熱シールするだけで積層フィルムの重ね部の変色を防止でき、製造が容易であり、かつ外観形状に優れる。

本発明のラミネートチューブは、ガスバリア性フィルム、金属薄膜を熱融着性樹脂の溶融押し出しによって積層した積層フィルムを使用することでガスバリア性を有し層間剥離を防止することができるため、溶剤を含むラミネート用接着剤の使用を回避することができる。

更に、本発明のラミネートチューブは、溶融押し出し層が、金属薄膜の端部を被覆することによって、金属薄膜と内容物との接触を回避することができるため、二剤式染毛剤の第1剤を充填し、長期保存しても、フィルム端部の変色や層間剥離を抑制することができる

10

更に、本発明のラミネートチューブは、ガスバリア性フィルムの両面、及び金属薄膜の両面のそれぞれに溶融押し出し層が設けられるように構成されるので、各層の接着を安定化させることができ、優れた接着性を確保することができる。

【0021】

本発明のラミネートチューブは、金属薄膜を積層するため、変形後の戻り量が適度に抑制され、内容物の押し出し後に空気の流入を抑制することができ、易酸化物質の保存に好適である。

【0022】

本発明のラミネートチューブは、PETなどの裏印刷のほか、表印刷を行うことができるため、内容物の表示などの変更が容易である。

20

本発明のラミネートチューブは、所定のロンデル成形体を使用することで深絞り成形を行っても層間剥離の発生を予防し、内容物保存性および優れた突き刺し開封性を確保することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の第一は、胴部用積層フィルムの1側辺部に他側辺部を重ねた重ね部がべたに熱融着されて筒状に成形した胴部に、肩部と密封注出口部とからなる頭部が連設された、少なくともアルカリ剤が配合された二剤式染毛剤の第1剤の収納に使用されるラミネートチューブにおいて、前記胴部用積層フィルムは、最内層から順に少なくともヒートシール性フィルム(I)、ガスバリア性フィルム、金属薄膜およびヒートシール性フィルム(II)を含み、かつ各層が熱融着性樹脂の溶融押し出し層を介して隣接する層と積層され、かつ前記金属薄膜の厚さが15～50μmであり、前記金属薄膜の両面の前記溶融押し出し層が厚さ20μm以上の酸変性ポリオレフィン樹脂であり、前記胴部用積層フィルムにおける前記1側辺部と他側辺部との前記重ね部の重ね幅は、2～5mmであり、前記溶融押し出し層は、前記金属薄膜の端部を被覆することの特徴とする、ラミネートチューブである。以下、本発明のラミネートチューブを詳細に説明する。

30

【0024】

(1) ラミネートチューブの構成

本発明のラミネートチューブの部分断面図を図1(a)に示す。本発明のラミネートチューブは、筒状胴部(A)と前記筒状胴部(A)に連設される頭部(B)とからなり、前記筒状胴部(A)は、胴部用積層フィルムの1側辺部と他側辺部との重ね部(A10)を有する。なお、図1(b)に、図1(a)のX-X'線の断面図を示すが、前記胴部用積層フィルムの1側辺部と他側辺部との重ね部(A10)は熱融着され、筒状胴部を形成する。

40

【0025】

また、前記頭部(B)は、肩部(B10)と、前記肩部に連設される密封注出口部(B20)とからなる。頭部(B)は、1以上の熱可塑性樹脂の射出成形によって成形したものであってもよく、高いガスバリア性を確保するため、熱可塑性樹脂部材とガスバリア性部材とを一体成形するコンプレッション成形法や射出成形法で形成したものであってもよ

50

い。例えば、図2に示すように、頭部(B)の内側に截頭円錐状部(Ra)と前記載頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部(Rb)とからなるロンデル成形体(100)と、その外周を被覆する外側成形樹脂(200)とを一体成形したものを例示することができる。胴部用積層フィルムで筒状胴部(A)を調製し、その開放端に、予め所定形状に成形したロンデル成形体(100)を挿入し、その有頂円筒状部(Rb)の外周を覆うように外側成形樹脂(200)をコンプレッション成形法または射出成形法で形成して頭部(B)と筒状胴部(A)とを一体化成形して、頭部(B)の形成ならびに頭部(B)と筒状胴部(A)との連設を行い、ラミネートチューブを製造することができる。頭部(B)を構成する有頂円筒状部(Rb)によって注出口(B20)が密封される。ラミネートチューブの筒状胴部の開放端から内容物を充填し、前記開放端を熱溶着してエンドシール部を形成すれば、内容物を充填包装したラミネートチューブからなる包装製品を製造することができる。

10

【0026】

このラミネートチューブは、前記頭部(B)に一体成形されたロンデル成形体(100)の有頂円筒状部(Rb)によって注出口(B20)が密封されているが、内容物を取り出す際には、前記密封注出口(B20)を構成する有頂円筒状部(Rb)を突起物によって破壊可能すればよい。

【0027】

本発明のラミネートチューブは、ガスバリア性に優れるため、酸化染毛剤などの空気酸化されやすい内容物の保存用に適する。二剤式染毛剤としては、酸化染毛剤、半永久染毛料、毛髪脱色剤等があり、酸化染毛剤の第1剤には酸化染料中間体や直接染料といった染料のほかアルカリ剤等が配合され、第2剤には酸化剤としての過酸化水素のほか安定剤やpH調整剤等が配合されている。また、半永久染毛料には、第1剤として前記酸化染毛剤の第1剤から酸化染料中間体を除いた直接染料のみを染料として配合したものが使用され、第2剤として前記酸化染毛剤の第2剤と同成分のものが使用される。また、毛髪脱色剤には、第1剤として前記酸化染毛剤の第1剤から染料を除いたものが使用され、第2剤として前記酸化染毛剤の第2剤と同成分のものが使用される。本発明のラミネートチューブは、優れたガスバリア性によって内容物の酸化劣化を防止し、所定の積層構造によって層間剥離を防止し、筒状胴部の重ね幅を所定範囲に限定することで押出し適性並びに変色を防止する点に特徴がある。従って、酸化染毛剤の第1剤に限定されず、ブリーチを含む髪色を変化させうるものを広く染毛剤と称した場合に、永久染毛剤、半永久染毛料や毛髪脱色剤などの二剤式染毛剤の第1剤の容器として好適に使用することができる。

20

30

【0028】

(2) 胴部用積層フィルムの構成

本発明で使用する胴部用積層フィルムとして、下記層構成の胴部用積層フィルムを好適に使用することができる。

【0029】

すなわち、最内層から順に少なくともヒートシール性フィルム(I)、ガスバリア性フィルム、金属薄膜およびヒートシール性フィルム(II)を含み、かつ各層がそれぞれ熱融着性樹脂の溶融押出し層を介して隣接する層と積層され、かつ前記金属薄膜の厚さが15~50μmである積層フィルムである。更に他の中間フィルムが積層され、それぞれ少なくとも1層の熱融着性樹脂の溶融押出し層を介して積層される態様であってもよい。

40

【0030】

(3) 胴部用積層フィルム

(i) 層構成

本発明の胴部用積層フィルムの好ましい態様を図3に示す。図3では、最内層から順にヒートシール性フィルム(I)(13)、熱融着性樹脂の溶融押出し層(71)、ガスバリア性フィルム(20)、熱融着性樹脂の溶融押出し層(73)、熱融着性樹脂の溶融押出し層(75)、金属薄膜(40)、熱融着性樹脂の溶融押出し層(77)、およびヒートシール性フィルム(II)(15)とが積層されている。金属薄膜(40)が、熱融着性樹脂の

50

溶融押出層（７５）と熱融着性樹脂の溶融押出層（７７）とによって積層され、更にガスバリア性フィルム（２０）が熱融着性樹脂の溶融押出層（７３）を介して積層される態様である。ヒートシール性フィルム（Ｉ）（１３）、ヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）は、同一であってもよく異なっているとしてもよく、同様に、熱融着性樹脂の溶融押出層（７１）、（７３）、（７５）、（７７）も同一でも異なっているとしてもよい。上記態様としては、例えば、ヒートシール性フィルム（Ｉ）（１３）としてポリオレフィンフィルム、熱融着性樹脂の溶融押出層（７１）としてポリオレフィンの溶融押出層、ガスバリア性フィルム（２０）としてポリオレフィンとナイロンとの複合膜、熱融着性樹脂の溶融押出層（７３）としてポリオレフィンの溶融押出層、熱融着性樹脂の溶融押出層（７５）としてエチレン・メタクリル酸共重合体、金属薄膜（４０）としてアルミニウム箔、熱融着性樹脂の溶融押出層（７７）としてエチレン・メタクリル酸共重合体、およびヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）としてポリオレフィンフィルムを例示することができる。

10

【００３１】

本発明の胴部用積層フィルムは、図４に示すように、前記ヒートシール性フィルム（Ｉ）（１５）に、更にポリオレフィンの溶融押出層（７９）が積層されていてもよく、更に、ポリオレフィンの溶融押出層（７９）に印刷層（５０）が形成されていてもよい。熱融着性樹脂の溶融押出層（７７）および熱融着性樹脂の溶融押出層（７９）が透明樹脂からなる場合には、最外層から金属薄膜（４０）の金属光沢の意匠が表出され、かつ印刷層によって金属薄膜上に内容物や意匠の表示などを行うことができる。

【００３２】

20

また、胴部用積層フィルムとしては、最内層から順にヒートシール性フィルム（Ｉ）、ガスバリア性フィルム、金属薄膜、中間フィルム、ヒートシール性フィルム（ＩＩ）が、それぞれ少なくとも１層の熱融着性樹脂の溶融押出し層を介して積層された積層フィルムであってもよい。前記金属薄膜とヒートシール性フィルム（ＩＩ）との間に、更に中間フィルムを積層することで、機械的強度を向上させることができる。この態様の一例を図５に示す。図５では、最内層から順にヒートシール性フィルム（Ｉ）（１３）、熱融着性樹脂の溶融押出層（７１）、ガスバリア性フィルム（２０）、熱融着性樹脂の溶融押出層（７３）、熱融着性樹脂の溶融押出層（７５）、金属薄膜（４０）、熱融着性樹脂の溶融押出層（７７）、熱融着性樹脂の溶融押出層（７９）が積層され、更に、裏面に印刷層（５０）が形成された中間フィルム（６０）とヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）とが、熱融着性樹脂の溶融押出層（７８）を介して積層されたものが、前記熱融着性樹脂の溶融押出層（７９）と前記印刷層（５０）とが接するように積層された態様を示す。図３に示す層構成において、更に、金属薄膜（４０）とヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）との間に中間フィルム（６０）が積層され、金属薄膜（４０）と中間フィルム（６０）、および中間フィルム（６０）とヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）とが、ポリオレフィンの溶融押出層（７７、７９、７８）を介して積層される態様である。中間フィルム（６０）を積層することで、機械的強度を向上させることができる。この態様においても、ヒートシール性フィルム（Ｉ）（１３）、ヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）は、同一であってもよく異なっているとしてもよく、同様に、熱融着性樹脂の溶融押出層（７１）、（７３）、（７５）、（７７）、（７８）、（７９）も同一でも異なっているとしてもよい。上記層構成の具体的態様としては、例えば、ヒートシール性フィルム（Ｉ）（１３）としてポリオレフィンフィルム、熱融着性樹脂の溶融押出層（７１、７３、７８、７９）としてポリオレフィンの溶融押出層、ガスバリア性フィルム（２０）としてポリオレフィンとナイロンとの複合膜、熱融着性樹脂の溶融押出層（７５、７７）としてエチレン・メタクリル酸共重合体、金属薄膜（４０）としてアルミニウム箔、中間フィルム（６０）としてポリエチレンテレフタレートフィルム、およびヒートシール性フィルム（ＩＩ）（１５）としてポリオレフィンフィルムを例示することができる。

30

40

【００３３】

なお、図５と相違して、前記図４に示すように、前記ヒートシール性フィルム（Ｉ）（１５）に、更にポリオレフィンの溶融押出層が積層されていてもよく、このポリオレフ

50

インの溶融押出層に印刷層が形成される態様であってもよい。熱融着性樹脂の溶融押出層が透明樹脂からなる場合には、印刷層によって金属薄膜上に内容物や意匠の表示などを行うことができる。

【0034】

なお、胴部用積層フィルムには金属薄膜が積層されるため、積層フィルムの切断端とアルカリ性物質を含む酸化染毛剤などが接触すると、金属薄膜が酸化染毛剤中に溶出して内容物を変質させ、また、フィルムの層間剥離や変色を生じやすい。しかしながら上記胴部用積層フィルムを重ねて筒状に熱融着し、アルカリ性物質を含有する酸化染毛剤を充填し、長期保存しても、フィルム端部の変色や層間剥離を生じないことが判明した。その理由は不明であるが、積層されるヒートシール性フィルム（I）、ガスバリア性フィルム、金属薄膜、中間フィルム、ヒートシール性フィルム（II）が、それぞれ熱融着性樹脂の溶融押出し層を介して積層されるため、フィルム端部を重ねて筒状に熱融着すると、熱融着性樹脂の溶融押出し層が端部に押出されて金属薄膜の端部を被覆し、これによって金属薄膜と内容物との接触を回避したと考えられる。

【0035】

（ii）金属薄膜

胴部用積層フィルムで使用する金属薄膜は、ラミネートチューブに適度の剛性を付与し、バリヤー性を発揮しうるものである。剛性によって、ラミネートチューブを押して内容物を押出す際にチューブの戻りを抑制し、空気の流入を防止することができる。これにより、内容物を小分けして使用する場合にも内容物の保存性を高く維持することができる。

【0036】

このような金属薄膜として、例えば、アルミニウム、スズ、鉛、銅、鉄、ニッケル、またはこれらの合金等が例示される。金属薄膜は、ラミネートチューブに金属光沢の外観を表出させることもできる。金属薄膜の厚さは、15～50 μmであることが好ましく、より好ましくは20～50 μmである。15 μmを下回ると剛性の付与が十分でなく、一方、50 μmを超えるとラミネートチューブのカットが困難となり、剛性が高くなりすぎるためにラミネートチューブ製造時の変形などが困難となり、またラミネートチューブ製造時のヒートシール熱量が上昇するため、不経済となる場合がある。

【0037】

（iii）ガスバリア性フィルム

胴部用積層フィルムで使用するバリヤー性フィルムは、最内層と金属薄膜との間に形成され、ラミネートチューブの内容物が高浸透性物質である場合に、最内層を浸透した後に金属薄膜に到達することを防止し、耐内容物性を向上させる目的で形成される。したがって、ガスバリア性は、内容物の浸透性によって適宜選択することができるが、一般には、 $30.0 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （40℃、90%RH）以下の水蒸気透過度と $30.0 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （1atm、20℃、dry）以下の酸素透過度との少なくともいずれかを満足する多層共押出し樹脂層を好適に使用することができる。

【0038】

例えば、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（LLDPE）、高密度ポリエチレン系フィルム（HDPE）、中密度ポリエチレンフィルム、低密度ポリエチレンフィルム（LDPE）、ポリプロピレン系フィルム（PP）、ポリブテンフィルム、ポリプロピレンフィルム、高密度ポリプロピレンフィルム、中密度ポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート系（含変性）フィルム（PETなど）、ポリブチレンテレフタレート系（含変性）フィルム（PBTなど）などのポリエステルフィルム、ナイロン6フィルム、ナイロン66フィルム、ナイロン12フィルム、ナイロンMXD6フィルム、Cナイロン、MXD6ナイロン（NY）などのポリアミドフィルム、エチレン-α・β不飽和カルボン酸及びそのエステル化合物共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）などの酸変性ポリオレフィン系フィルム、エチレン-ビニルアルコール（EVOH）フィルム、塩化ビニリデン-メチルアクリレート共重合体（PVDC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、塩化ビニリデン樹脂コート未延伸フィルムや2軸延伸

フィルム、PVAコート未延伸フィルムや2軸延伸フィルム、未延伸または2軸延伸PVAフィルム、塩化ビニリデン樹脂フィルム、未延伸または2軸延伸熱可塑性樹脂フィルムと塩化ビニリデン樹脂フィルムやPVAフィルムとの複合フィルム、無機系酸化物や両性金属類の酸化物等の薄膜層を有する2軸延伸熱可塑性樹脂フィルム等がある。

【0039】

なお、無機系酸化物や両性金属類の酸化物等の薄膜層を有する2軸延伸熱可塑性樹脂フィルムは、例えば、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン等の厚さ10～50μ程度の2軸延伸フィルム等からなる熱可塑性樹脂フィルムに対して、酸化錫、酸化亜鉛、酸化珪素、酸化インジウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等による厚さ100～2000Å好ましくは400～1000Å程度の薄膜層を、真空蒸着、スパッタリング、イオンブレーティング等によって形成したり、あるいは、前記2軸延伸フィルム等からなる熱可塑性樹脂フィルムに対してコーティングした後に酸性ガスによる酸化処理を行なう等によって形成される。なお、無機酸化物の薄膜層としては、酸化珪素による場合が着色が極めて少なくしかも良好なバリアー性能が得られる。

10

【0040】

また、胴部用積層フィルムで使用できるガスバリア性フィルムとしては、上記樹脂の1種からなる単層に限られず、2種以上の樹脂を共押出した多層フィルムであってもよい。このような多層フィルムとしては、バリアーONY(MXD6)を共押出した2軸延伸ナイロンフィルムやEVOHを共押出した2軸延伸ナイロンフィルム、LLDPE/ナイロン/LLDPE、LLDPE/ナイロン/EVOH/ナイロン/LLDPEなどがある。これらは、市販品を使用することもできる。

20

【0041】

上記樹脂は、上記樹脂の1種または2種以上を使用し、押し出し法、キャスト成形法、Tダイ法、切削法、インフレーション法、その他等の製膜化法を用いて単層で製膜化したもの、または2種以上の樹脂を使用して共押し出しなどで多層製膜したもの、または2種以上の樹脂を混合使用して製膜し、テンター方式やチューブラー方式等で1軸ないし2軸方向に延伸してなる各種の樹脂フィルムを使用することができる。

【0042】

なお、上記樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、その製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度、その他等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、極く微量から数10%まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。

30

【0043】

上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、染料、顔料等の着色剤、その他等を任意に使用することができ、更には、改質用樹脂等も使用することができる。

【0044】

本発明において、ガスバリア性フィルムの厚さとしては、10～100μmである。

40

(iv) ヒートシール性フィルム

胴部用積層フィルムにおいて、ヒートシール性フィルム(I)、(II)を構成する材料は、熱によって熔融し相互に融着し得るものであればよく、例えば、低密度ポリエチレンフィルム(LLDPE)、中密度ポリエチレンフィルム(MDPE)、高密度ポリエチレンフィルム(HDPE)、直鎖状(線状)低密度ポリエチレンフィルム(LLDPE)、ポリプロピレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン-アクリル酸エチル共重合体フィルム、エチレン-アクリル酸共重合体フィルム、エチレン-メタクリル酸共重合体フィルム、エチレン-プロピレン共重合体フィルム、メチルペンテンポリマーフィルム、ポリエチレン若しくはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマー

50

ル酸、イタコン酸、その他等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリ酢酸ビニル系樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリスチレン系樹脂フィルム、ポリアクリロニトリル、飽和ポリエステル、ポリビニルアルコール等その他等の樹脂の1種ないしそれ以上からなるフィルムを使用することができる。

【0045】

本発明において、上記のヒートシール性フィルム（I）、（II）としては、例えば、上記の樹脂の1種ないし2種以上を主成分とし、これに、所望の添加剤を任意に添加して樹脂組成物を調製し、次いで、上記で調製した樹脂組成物を使用し、例えば、Tダイ法、インフレーション法、その他等の成形法を用いてフィルムないしシートを成形し、上記の裏面ポリオレフィン系樹脂層を構成することができる。

10

【0046】

なお、本発明においてヒートシール性フィルム（I）、（II）の膜厚としては、30～100 μm が好ましい。

なお、本発明においては、上記したヒートシール性フィルム（I）、（II）には、例えば、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド等）、難燃化剤、無機ないし有機充填剤、染料、顔料等を任意に添加して使用することができる。

【0047】

（v）中間フィルム

本発明では、中間フィルムとして、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリアミド系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルムなどを好適に使用することができる。これらは、延伸フィルムであっても未延伸フィルムであってもよい。

20

【0048】

本発明において中間フィルムの膜厚としては、10～30 μm が好ましい。

中間フィルムを積層することで、胴部用積層フィルムのガスバリア性、機械的強度、剛性を向上させ、または頭部との接着性を向上させるために胴部用積層フィルムを厚くすることができる。

【0049】

（vi）熱融着性樹脂の溶融押出層

本発明では、上記金属薄膜、ガスバリア性フィルム、ヒートシール性フィルム（I）、（II）を熱融着性樹脂の溶融押出層を介して積層する。

30

【0050】

熱融着性樹脂としては、接着するフィルム樹脂によって適宜選択することができ、例えばガスバリア性フィルムを接着させる場合には、ガスバリア性フィルムと同一系統の樹脂を使用することが好ましい。

【0051】

例えば、ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、アイオノマー、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂等を好適に使用することができる。

【0052】

熱融着性樹脂の溶融押出層の厚さは、15～60 μm であれば接着性に優れる。

40

前記胴部用積層フィルムでは、金属薄膜、ヒートシール性フィルム（I）、（II）、ガスバリア性フィルムを、熱融着性樹脂の溶融押出層を介して接着するが、熱融着性樹脂の溶融押出層は一層に限定されるものでなく、例えば図3～図5において、熱融着性樹脂の溶融押出層（73）と熱融着性樹脂の溶融押出層（75）とが隣接して積層されるように、熱融着性樹脂の溶融押出層が2層以上が積層されてもよい。これにより、優れた接着性を確保することができる。例えば、金属薄膜層との積層に際しては、金属薄膜にエチレンーメタクリル酸共重合体やエチレンーアクリル酸共重合体等の酸変性ポリオレフィン樹脂を積層し、ついで、ポリエチレンの溶融押出し層を介してガスバリア性フィルムを接着することができる。前記酸変性ポリオレフィン樹脂の積層によって接着を安定化させることができる。

50

【0053】

(vii) 印刷層

胴部用積層フィルムを構成するいずれかの層に印刷層を形成することができる。絵柄等の印刷層は、ラミネートチューブの外側から見える位置であれば特に限定はなく、胴部用積層フィルムのヒートシール性フィルム(II)の表面やヒートシール性フィルム(II)の外側に形成される熱融着性樹脂の溶融押出し層に表印刷によって形成することが好ましい。例えば、図4に示す層構成では、熱融着性樹脂の溶融押出し層(79)の上に印刷層(50)を形成している。表印刷によって内容物を表示できるため、記載内容の変更などを容易に行うことができる。なお、中間フィルムが積層される場合には、図5に示すように、中間フィルムに裏面印刷し、または表印刷を行ったものを使用することもできる。

10

【0054】

印刷層としては、通常のインキビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、必要ならば、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、帯電防止剤、充填剤、その他等の添加剤の1種ないし2種以上を任意に添加し、更に、染料・顔料等の着色剤を添加し、溶媒、希釈剤等で充分に混練してインキ組成物を調整して得たインキ組成物を使用することができる。このようなインキビヒクルとしては、公知のもの、例えば、あまに油、きり油、大豆油、炭化水素油、ロジン、ロジンエステル、ロジン変性樹脂、シェラック、アルキッド樹脂、フェノール系樹脂、マレイン酸樹脂、天然樹脂、炭化水素樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリルまたはメタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノアルキッド系樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ゴム、環化ゴム、その他などの1種または2種以上を併用することができる。

20

【0055】

印刷方法は、グラビア印刷のほか、凸版印刷、スクリーン印刷、転写印刷、フレキソ印刷、その他等の印刷方式であってもよい。

(viii) アンカーコート剤

胴部用積層フィルムでは、熱融着性樹脂の溶融押出し層を形成する際に、アンカーコート剤を介して熱融着性樹脂の溶融押出し層を形成することができる。使用するアンカーコート剤としては、イソシアネート系(ウレタン系)、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系、その他のアンカーコーティング剤が例示できる。より好ましくは、例えば、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートなどの芳香族ポリイソシアナート、またはヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナートなどの脂肪族ポリイソシアナート等の多官能イソシアナートと、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリアクリレートポリオール、その他のヒドロキシル基含有化合物との反応によって得られるポリエーテルポリウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン系樹脂、ポリアクリレートポリウレタン系樹脂を主成分とするものである。これらによれば、柔軟性と屈曲性に富む薄膜を形成することができ、その引っ張り伸長度を向上させ、上記した薄膜膜に対し、柔軟性、屈曲性などを有する被膜として作用し、ラミネート加工、印刷加工などの加工適性を向上させ、薄膜層へのクラックなどの発生を回避することができ、上記した薄膜膜のクラックの発生を防止し、ラミネート強度を向上させることができる。

30

40

【0056】

上記アンカーコート剤は、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、その他等のコート法、あるいは、印刷法等によって施すことができる。なお、アンカーコート剤の使用量には特に限定はないが、一般には、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)である。

【0057】

(ix) 胴部用積層フィルムの製造方法

胴部用積層フィルムは、各層の溶融押出しラミネートによって製造することができる。

50

例えば、図4に示す層構成の場合、まず、ヒートシール性フィルム（I I）（15）と金属薄膜（40）とを熱融着性樹脂の溶融押出層（77）によってラミネートし、更に金属薄膜（40）の裏面に熱融着性樹脂の溶融押出層（75）を押出す。これをEC第1工程と称する。

【0058】

次いで、EC第1工程で得た積層体の熱融着性樹脂の溶融押出層（75）とガスバリア性フィルム（20）とを熱融着性樹脂の溶融押出層（73）の押し出しラミネートで積層し、更にガスバリア性フィルム（20）の裏面に熱融着性樹脂の溶融押出層（71）を介してヒートシール性フィルム（I）（13）を積層する。これをEC第2工程と称する。

【0059】

次いで、EC第2工程で得た積層体のヒートシール性フィルム（I I）（15）に熱融着性樹脂の溶融押出層（79）を押出す。これをEC第3工程と称する。

胴部用積層フィルムに印刷層を形成する場合には、前記EC第3工程で得た積層体の熱融着性樹脂の溶融押出層（79）上にグラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、フレキソ印刷方式等を使用して所望の印刷などによって表印刷を行うことができる。

【0060】

また、例えば、以下に図5に示す層構成が、PEF（15：ヒートシール性フィルム（I I））／PE（78：熱融着性樹脂の溶融押出層）／PET（60：中間フィルム）／印刷（50）／PE（79：熱融着性樹脂の溶融押出層）／EMAA（77：熱融着性樹脂の溶融押出層）／AL（40：金属薄膜）／EMAA（75：熱融着性樹脂の溶融押出層）／PE（73：熱融着性樹脂の溶融押出層）／複合NY（20：ガスバリア性フィルム）／PE（71：熱融着性樹脂の溶融押出層）／PEF（13：ヒートシール性フィルム（I））である胴部用積層フィルムを製造する場合には、以下の方法で製造することができる。

【0061】

まず、PET（60）の裏面にグラビア印刷を行う。次いで、PET（60）の印刷面（50）に、押し出しコートによりPE（79）を溶融押し出し積層する。次いで、このPE面（79）に、押し出しコートによりEMAA（77）を積層し、そこにAL（40）を積層し、さらに押し出しコートにより、EMAA（75）を積層する。次いで、前記EMAA面（75）に、押し出しコートによりPE（73）を押し出し、そこに複合NY（20）を積層し、さらに押し出しコートによりPE（71）を押し出し、そこにPEフィルム（13）を積層する。前記積層フィルムのPET面（60）に、押し出しコートによりPE（78）を押し出し、そこにPEフィルム（15）を積層する。

【0062】

上記によって調製された胴部用積層フィルムは、厚さが200～450μm、より好ましくは250～400μmである。

（5）頭部

前記頭部は、肩部と密封注出口部とを有すれば、その構成に特に限定はない。ただし、高いガスバリア性を確保するために、前記図2に示す、頭部の内側に截頭円錐状部と前記截頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とからなるロンデル成形体（100）が装着され、その外周を外側成形樹脂（200）で一体成形されたものを好適に使用することができる。

【0063】

（i）ロンデル成形体

本発明で使用するロンデル成形体は、所定のロンデル成形体用積層体を、截頭円錐状部と前記載頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とに深絞り成形して製造することができる。具体的には、図6に示すように、工程（1）で、所定のロンデル成形体用積層体から、打ち抜きにより所定の寸法の円形で偏平な積層体（10）を作製し、次いで、工程（2）で、前記円形の積層体（10）を、第1の雌雄の成形型を用いて常温でプレス成形

10

20

30

40

50

により、外縁部を傾斜を付けた截頭円錐状（３）に成形すると同時に、中心部を筒部（２）と頂部（１）からなる有頂円筒状部に成形した第１の成形体（ａ）を作製する。この工程で作製された成形体（ａ）は、工程（６）に示した第５の成形体（ｅ）と比較して、特に筒部（２）の径が大幅に大きく、高さも低いものである。工程（３）では、前記第１の成形体（ａ）を、第２の雌雄の成形型を用いて常温でプレス成形により、筒部（２）の径を小さくしながら截頭円錐状（３）の面積を増大させるように成形し、第２の成形体（ｂ）を作製し、工程（４）では、前記第２の成形体（ｂ）を、第３の雌雄の成形型を用いて常温でプレス成形により、更に筒部（２）の径を小さくしながら截頭円錐状（３）の面積を増大させるように成形して第３の成形体（ｃ）を作製し、次いで、工程（５）では、最終形状の上部部材に近づけるため、前記第３の成形体（ｃ）を、第４の雌雄の成形型を用いて常温でプレス成形により、更に筒部（２）の径を小さくして所定の径に成形すると同時に、筒部（２）の長さを増大させて所定の長さに成形し、且つ截頭円錐状（３）の面積を更に増大させるように成形して、截頭円錐状部と前記截頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とからなる第４の成形体（ｄ）を作製する。

10

【００６４】

本発明で使用するロンデル成形体は、工程（６）において、前記第４の成形体（ｄ）を、第５の雌雄の成形型を用いて常温でプレス成形し、筒部（２）の頂部（１）の上端の角部に傾斜を付けてもよく、また、截頭円錐状（３）の周縁部の形状を、一端傾斜を大きくした後に、その下端に略水平な部分を有する形状に成形し、第５の成形体（ｅ）を作製してもよい。次いで、前記成形体を、所定の外周寸法になるように外周をトリミングして、ロンデル成形体とする。頭部の内側に前記ロンデル成形体を配置することで、外気と内容物を完全に遮断して高い気密性を発揮できる。

20

【００６５】

（ｉｉ）外側成形樹脂

外側成形樹脂（２００）としては、コンプレッション成形や射出成形の成形性と共に、筒状胴部を構成するヒートシール性フィルム（Ｉ）、ヒートシール性フィルム（ＩＩ）や、ロンデル成形体（１００）の原材料である後記するロンデル成形体用積層体を構成する未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）との熱溶着性を有し、更に、ラミネートチューブの肩部とそれに連設される密封注出口部に適度の硬さを付与できるものを好適に使用することができ、前記筒状胴部（Ａ）を構成するヒートシール性フィルム（Ｉ）、ヒートシール性フィルム（ＩＩ）や、ロンデル成形体（１００）に用いた未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）と同様の樹脂を使用することができる。

30

【００６６】

なお、本発明のラミネートチューブは、前記頭部のコンプレッション成形や射出成形の際に、加熱溶融された外側成形樹脂（２００）の熱を利用して筒状胴部（Ａ）を一体化し、全体として熱エネルギーを効率的に利用することができる。このような熱効率を考慮すれば、前記外側成形樹脂（２００）としては、溶融温度の高いポリオレフィン系樹脂を使用することが好ましく、前記必要性能を兼備させるためには、中密度ポリエチレンまたは高密度ポリエチレンを使用することがより好ましい。

【００６７】

（６）ロンデル成形体用積層体

ロンデル成形体は、ガスバリア性を有し、深絞り成形により成形することができ、内容物の組成に係わらず層間剥離が回避でき、かつ頭部との一体成形性に優れるなどの諸特性を有する必要がある、下記層構成のロンデル成形体用積層体（Ｉ）やロンデル成形体用積層体（ＩＩ）を好適に使用することができる。

40

【００６８】

ロンデル成形体用積層体（Ｉ）：少なくとも、外側から未延伸熱可塑性樹脂層、金属箔保護層、金属箔層、接着樹脂層、及び熱可塑性樹脂層からなる積層体。

ロンデル成形体用積層体（ＩＩ）：少なくとも、外側から未延伸熱可塑性樹脂層、金属箔保護層、金属箔層、アンカーコート層、及び熱可塑性樹脂層からなり、前記アンカーコ

50

ート層が、不飽和カルボン酸、又はその無水物を0.01～5質量%の範囲で含有し、かつ、数平均粒子径が1 μm以下のポリオレフィン共重合樹脂粒子を分散し、不揮発性水性化助剤を実質的に含まない水性分散液を塗布、乾燥して形成されている積層体。

【0069】

(i) ロンデル成形体用積層体 (I)

図7に、ロンデル成形体用積層体 (I) の層構成を示す。ラミネートチューブを作製した際の外側となる側から順に、未延伸熱可塑性樹脂層 (120) / 金属箔保護層 (130) / 金属箔層 (140) / 接着樹脂層 (150) / 熱可塑性樹脂層 (160) で構成される。この層構成により、金属箔層 (140) の変形に対して金属箔保護層 (130) の追随性が良好であり、層間剥離の発生やピンホールの発生を防止することができる。

10

【0070】

未延伸熱可塑性樹脂層 (120) としては、筒状胴部にロンデル成形体を装着し、ロンデル成形体の外周に外側成形樹脂 (200) によって筒状胴部と頭部とを一体化成形する際に、外側成形樹脂 (200) とロンデル成形体 (100) との間を強固に熱溶着させることができる樹脂が使用され、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン (ホモポリプロピレン、ブロック状ポリプロピレン、ランダムポリプロピレンなど) 等のポリオレフィン樹脂、あるいはオレフィンとビニル系モノマー、アクリル系モノマー、不飽和カルボン酸などの共重合性モノマーとの共重合体あるいはそれらのブレンド組成物など、ポリオレフィン系樹脂が主として使用される。未延伸熱可塑性樹脂層の厚みとしては、30 μmないし200 μm位、好ましくは、40 μmないし150 μm位が望ましい。

20

【0071】

ロンデル成形体用積層体 (I) の最外層に上記の未延伸熱可塑性樹脂層 (120) を用いることで、頭部 (B) を構成する外側成形樹脂 (200) との密着性が向上し、内容物を充填し保存した後も剥離しない。

【0072】

金属箔保護層 (130) としては、深絞り成形加工に対する追随性が良好となるような、フィルム伸び率の高いフィルムを用いることが好ましく、例えば、ナイロン、非晶質ポリエチレンテレフタレートシート等が使用される。金属箔保護層 (130) は、前記フィルムを用いて1層からなるものでもよく、または、1種もしくは複数種のフィルムを用いて少なくとも2層以上の複数層からなるものであってもよい。金属箔保護層 (130) の厚みとしては、10 μm～50 μmが好ましく、10 μm以下だと深絞り成形加工時に金属箔層が破れやすく、成形が困難であり、50 μm以上であると積層体の伸びが悪くなり、成形が困難となる他、密封注出口の突き刺し開封性が悪くなる。

30

【0073】

金属箔保護層 (130) にフィルム伸び率の高いフィルムを用いて金属箔層表面を保護することで、深絞り成形加工に対する追随性が良好となり、層間剥離やピンホールの発生を防ぐことができる。金属箔保護層を少なくとも2層とした場合は、1層である場合よりも金属箔層の保護性が高くなることで、さらに深絞り成形時の成形性が向上し、金属箔層の切れやピンホールが生じてバリア性が低下するのを防ぐことができる。

40

【0074】

金属箔層 (140) としては、アルミニウム箔などの金属箔を使用できる。金属箔層 (140) の厚みとしては、30 μm～100 μmが好ましく、30 μm以下だと深絞り成形時にピンホールが発生し、100 μm以上であると金属箔層の腰が強くなりすぎてしまうために、成形時の伸びが悪く、破れやピンホールが生じ、成形加工適性が悪化するようになる。ロンデル成形体用積層体 (I) に、ガスバリア性を有する金属箔層 (140) を設けることにより、ガス及び水分に対するバリア作用を具備させることができる。

【0075】

接着樹脂層 (150) は、例えばエチレンメタクリル酸、エチレンメタクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、アイオノマー、酸変性ポリプロピレンなどの接着樹脂

50

を用いることができ、例えば、三井デュポンポリケミカル（株）ニユクレルとして市販されるものが例示される。接着樹脂層（１５０）の厚みは２０～５０μmが好ましく、層間剥離が起こることなく、金属箔層（１４０）との接着性に優れると共に熱可塑性樹脂層との接着性にも優れるものとできる。また、押出チューブ容器として、アルコールや精油等の芳香成分を含有する歯磨き材、食品、薬剤等を収納しても、接着樹脂層（１５０）がこれらの成分に対する耐性に優れるため、金属箔層（１４０）と熱可塑性樹脂層（１６０）との層間剥離を生じることがなく、内容物の保存性に優れるチューブ用容器とすることができる。

【００７６】

熱可塑性樹脂層（１６０）は、例えば、線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンホモポリマー、ポリプロピレンコポリマー、アクリルニトリル系ポリマー、ポリエステル、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、不飽和カルボン酸とオレフィンとの共重合体からなる酸コポリマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体等による単独樹脂あるいはこれらの２種以上の混合樹脂等が利用される。

【００７７】

中でも、前記接着樹脂層（１５０）と熱可塑性樹脂層（１６０）との接着性が高い低密度ポリエチレンを用いることが好ましく、筒状胴部の密封注出口２０の開封の際に優れた突き刺し開封性を有するロンデル成形体用積層体（Ｉ）を作製できる。厚みとしては、３０μmないし１００μm位、好ましくは、４０μmないし６０μm位が望ましい。

【００７８】

図７のようなロンデル成形体用積層体（Ｉ）を製造する工程としては、まず、金属箔保護層（１３０）の一方の面に、接着剤を介して未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）を貼り合わせ、未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）／金属箔保護層（１３０）からなる第一の積層体（１７０）を形成する。貼り合わせ方法としては、ドライラミネート法、熱ラミネート法、サンドイッチラミネート法等を積層してもよいし、また、未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）に金属箔保護層（１３０）を押出しラミネートしてもよい。接着剤としては、たとえば変性ポリオレフィン系樹脂、２液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

【００７９】

金属箔保護層（１３０）が、２層、もしくはそれ以上の複数層からなる場合は、未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）上へ接着剤を介して２層目以上を積層し、これを第一の積層体（１７０）とする。

【００８０】

次いで、熱可塑性樹脂層（１６０）上に、押し出しラミネーション法等により接着樹脂（１５０）を押し出し、さらに金属箔層（１４０）をラミネートし、金属箔層（１４０）／接着樹脂層（１５０）／熱可塑性樹脂層（１６０）からなる第二の積層体（１８０）を形成する。Ｔダイ共押し出し法により、接着樹脂層（１５０）と熱可塑性樹脂層（１６０）を形成してもよい。

【００８１】

次に、上記の第二の積層体（１８０）を熱処理し、更に冷却処理する。熱処理および冷却処理は、具体的には、上記の第二の積層体（１８０）を熱ローラーに送って、金属箔層（１４０）側に熱ロールを接するようにして熱処理し、上記第二の積層体（１８０）の各層を溶融し、該溶融状態を一定期間保持した後、冷却ロールに送って急冷して溶融層全体を固化させる。

【００８２】

熱処理は、通常、１６０℃以上、好ましくは１８０℃～２２０℃で行われるが、第二の

10

20

30

40

50

積層体（１８０）の溶融状態を、冷却ロールまでの間、少なくとも一定期間、好ましくは１秒～３秒の間保持することが好ましい。溶融状態の保持時間が短すぎたり、また、溶融状態に達しないと、形成される金属箔層（１４０）、接着樹脂層（１５０）、熱可塑性樹脂層（１６０）の各層間の接着が不十分となり、最終的に形成されるロンデル成形体用積層体（Ｉ）又は深絞り成形により形成されたラミネートチューブ用頭部にピンホールの発生や、デラミによる浮き（層間剥離）が生起することがある。熱処理する方法としては、場合によっては、熱オープン、赤外線ヒーター等を活用することもできる。

【００８３】

熱処理することにより、金属箔層（１４０）と接着樹脂層（１５０）、熱可塑性樹脂層（１６０）との相溶性が向上して各層間の接着強度が向上する。

10

次いで、第二の積層体（１８０）は、急冷されて各層間に強固な溶着層が形成される。この場合、冷却速度８０℃／秒以上１０００℃／秒以下、好ましくは８０℃／秒以上５００℃／秒以下で、第二の積層体（１８０）の温度を７０℃～０℃、好ましくは４０℃～１０℃に急冷することが好ましい。

【００８４】

層間強度を向上させることにより、ロンデル成形体用積層体（Ｉ）を深絞り成形してラミネートチューブ用頭部を作製する際に、層間剥離が起こることなく成形性に優れ、ラミネートチューブの注出口の開封性低下や開封不良を防ぐことができる。

【００８５】

上記したように、接着樹脂層（１５０）を使用する場合は、熱可塑性樹脂層（１６０）の一方の面に接着樹脂層（１５０）を形成し、その上に金属箔層（１４０）を形成した後、上記熱処理及び冷却処理を施すため、上記の熱ロール及び冷却ロールを直接金属箔層（１４０）に接させることができる。このため、金属箔層（１４０）への熱の伝導性に優れ、金属箔層（１４０）、接着樹脂層（１５０）、熱可塑性樹脂層（１６０）の各層間の相溶性が向上して各層間の接着強度が強固なものとなる。金属箔保護層（１３０）が１層もしくは２層以上となることにかかわらず、上記熱処理及び冷却処理を安定して施すことができる。

20

【００８６】

熱処理および冷却処理後、第二の積層体（１８０）の金属箔層（１４０）上に、接着剤を介して、第一の積層体（１７０）を金属箔保護層（１３０）が接するように貼り合わせ、ロンデル成形体用積層体（Ｉ）を作製する。貼り合わせ方法としては、ドライラミネート法、熱ラミネート法、サンドイッチラミネート法等を積層してもよい。接着剤としては、たとえば変性ポリオレフィン系樹脂、２液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

30

【００８７】

前記ロンデル成形体用積層体（Ｉ）において、金属箔層（１４０）より内容物側に接着剤を使用しないため、ロンデル成形体用積層体（Ｉ）を深絞り成形してラミネートチューブ用頭部を作製する際に、接着剤の接着強度不足によって、層間剥離やピンホールが生じることがなく、ラミネートチューブ内の内容物の保存性能が低下するといったことを防ぐことができる。また、ラミネートチューブに内容物を充填後、内容物のアルカリ成分や高浸透性物質によって、ロンデル成形体の熱可塑性樹脂層（１６０）と金属箔層（１４０）の界面の接着剤の耐性が不足し、長時間の保存の後に層間強度の低下や、層間剥離現象が発生することによる筒状胴部の注出口の開封性低下や開封不良を防ぐことができる。また、接着剤中の未縮合の単量体が内容物に移行して変質したり変色することを防ぐことができる。

40

【００８８】

（ｉｉ）ロンデル成形体用積層体（ＩＩ）

図８にロンデル成形体用積層体（ＩＩ）の構成を示す。ラミネートチューブの外側から

50

順に、未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）／金属箔保護層（１３０）／金属箔層（１４０）／アンカーコート層（１５５）／熱可塑性樹脂層（１６０）で構成される。

【００８９】

ロンデル成形体用積層体（Ⅰ）との相違は、金属箔層（１４０）と熱可塑性樹脂層（１６０）との接着がアンカーコート層（１５５）を介して行われる点にある。従って、ロンデル成形体用積層体（ⅠⅠ）を構成する未延伸熱可塑性樹脂層（１２０）、金属箔保護層（１３０）、金属箔層（１４０）、熱可塑性樹脂層（１６０）は、前記ロンデル成形体用積層体（Ⅰ）と同様のものを使用することができる。ただし、熱可塑性樹脂層（１６０）としては、前記アンカーコート層（１５５）と熱可塑性樹脂層（１６０）との接着性が高い低密度ポリエチレンを用いることが好ましい。これにより、ラミネートチューブの密封注出口（Ｂ２０）の開封の際に優れた突き刺し開封性を有するロンデル成形体用積層体（ⅠⅠ）を作製することができる。

10

【００９０】

一方、アンカーコート層（１５５）は、不飽和カルボン酸、又はその無水物を０．０１～５質量％の範囲で含有し、かつ、数平均粒子径が１μm以下、例えば５０nm～２００nmのポリオレフィン樹脂粒子からなり、乳化剤等の不揮発性水性化助剤を実質的に含まない水性分散体を塗布、乾燥したものである。この水性分散液は、特開２００４－９５０４号公報に記載されるものであり、不飽和カルボン酸又はその無水物とオレフィン化合物と（メタ）アクリル酸エステルとから構成されるポリオレフィン樹脂（Ａ）の水性分散体と陰イオン性基が２０～７００（当量／１０６g）のポリエステル樹脂（Ｂ）の水性分散体とを、それぞれの水性分散体中の樹脂分の質量比が（Ａ）／（Ｂ）＝９０／１０～２０／８０となるように混合して製造されるもので、ユニチカ（株）からアローベースＳＡ－１２００、ＳＢ－１２００、ＳＥ－１２００、ＴＢ－２０１０等として市販されるものが例示される。

20

【００９１】

アンカーコート層（１５５）は、乾燥時の厚みが０．１～２μmとなるように薄く塗布することにより、アルミニウム箔等の金属箔層（１４０）を塗布面とし、熱可塑性樹脂層（１６０）等に対しての接着性に優れるものとできる。

【００９２】

乳化剤等の不揮発性水性化助剤は、乾燥後も塗膜中に残存し、たとえ少量であっても接着界面に大きな影響を与え、接着性や耐水性を低下させるが、上記のアンカーコート層（１５５）にあっては、水性分散体の製造工程において水性化促進や水性分散体の安定化の目的で乳化剤等の不揮発性水性化助剤は添加されていない。このため、層間剥離が起こることなく、金属箔層（１４０）との接着性に優れると共に熱可塑性樹脂層（１６０）との接着性にも優れるものとできる。また、押出ラミネートチューブとして、アルコールや精油等の芳香成分を含有する歯磨き材、食品、薬剤等を収納しても、アンカーコート層（１５５）がこれらの成分に対する耐性に優れるため、金属箔層（１４０）と熱可塑性樹脂層（１６０）との層間剥離を生じることがなく、内容物の保存性に優れるラミネートチューブとすることができる。

30

【００９３】

図８のようなロンデル成形体用積層体（ⅠⅠ）を製造する工程としては、まず、金属箔保護層（１３０）の一方の面に、接着剤を介して金属箔層（１４０）を貼り合わせる。貼り合わせ方法としては、ドライラミネート法、熱ラミネート法、サンドイッチラミネート法等を積層してもよいし、また、金属箔層（１４０）に押出しラミネートしてもよい。接着剤としては、たとえば変性ポリオレフィン系樹脂、２液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

40

【００９４】

金属箔保護層（１３０）が少なくとも２層からなる場合は、１層目のみを金属箔層（１

50

40)と貼り合わせ、2層目以上を未延伸熱可塑性樹脂層(120)へ接着剤を介して積層しておき、最終工程で貼り合わせて一体化し、ロンデル成形体用積層体(II)を作製する。または、金属箔層(140)上に、あらかじめ接着剤を介して複数層の金属箔保護層(130)を形成しておいてもよい。

【0095】

次いで、金属箔層(140)上に、アンカーコート液をコーティングし、乾燥させてアンカーコート層(155)を形成する。コーティング方法としては、グラビアコート法等、通常のコーティング方法を用いることができる。

【0096】

さらに、アンカーコート層(155)上に、押し出しラミネーション法、Tダイ共押し出しコート法等により熱可塑性樹脂を積層して熱可塑性樹脂層(160)を形成し、積層体(190)を作製する。

10

【0097】

次に、上記の積層体(190)を熱処理し、更に冷却処理する。熱処理および冷却処理は、具体的には、上記の積層体(190)を熱ローラーに送って、金属箔保護層(130)側に熱ロールを接して熱処理し、上記積層体(190)の各層を溶融し、該溶融状態を一定期間保持した後、冷却ロールに送って急冷して溶融層全体を固化させる。

【0098】

熱処理は、通常、160℃以上、好ましくは180℃～220℃で行われるが、積層体(190)の溶融状態を、冷却ロールまでの間、少なくとも一定期間、好ましくは1秒～3秒の間保持することが好ましい。溶融状態の保持時間が短すぎたり、また、溶融状態に達しないと、形成される金属箔保護層(130)と金属箔層(140)、アンカーコート層(155)、熱可塑性樹脂層(160)の各層間の接着が不十分となり、最終的に形成されるロンデル成形体用積層体(II)又は深絞り成形により形成されたロンデル成形体(100)にピンホールの発生や、デラミによる浮き(層間剥離)が生起することがある。熱処理する方法としては、場合によっては、熱オープン、赤外線ヒーター等を活用することもできる。熱処理することにより、金属箔保護層(130)と金属箔層(140)、アンカーコート層(155)、熱可塑性樹脂層(160)との相溶性が向上して各層間の接着強度が向上する。

20

【0099】

次いで、積層体(190)は、急冷されて各層間、特に金属箔層(140)とアンカーコート層(155)間に強固な溶着層が形成される。この場合、冷却速度80℃/秒以上1000℃/秒以下、好ましくは80℃/秒以上500℃/秒以下で、積層体(190)の温度を70℃～0℃、好ましくは40℃～10℃に急冷することが好ましい。

30

【0100】

層間強度を向上させることにより、ロンデル成形体用積層体(II)を深絞り成形してロンデル成形体(100)を作製する際に、層間剥離が起こることなく成形性に優れ、ラミネートチューブの注出口の開封性低下や開封不良を防ぐことができる。

【0101】

熱処理および冷却処理後、積層体(190)の金属箔保護層(130)上に、接着剤を介して未延伸熱可塑性樹脂層(120)を貼り合わせ、ロンデル成形体用積層体(II)を作製する。金属箔保護層が少なくとも2層からなる場合は、積層体(190)側の1層目の金属箔保護層上に、未延伸熱可塑性樹脂層(120)側に積層した2層目以上の金属箔保護層面を貼り合わせてロンデル成形体用積層体(II)を作製する。もしくは、積層体(190)の金属箔層(140)上にあらかじめ接着剤を介して複数層の金属箔保護層(130)を積層しておき、接着剤を介して未延伸熱可塑性樹脂層(120)を貼り合わせ、ロンデル成形体用積層体(II)を作製してもよい。貼り合わせ方法としては、ドライラミネート法、熱ラミネート法、サンドイッチラミネート法等を積層してもよいし、また、金属箔保護層に押出しラミネートしてもよい。接着剤としては、たとえば変性ポリオレフィン系樹脂、2液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエ

40

50

ーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

【0102】

前記ロンデル成形体用積層体（I I）もロンデル成形体用積層体（I）と同様に、金属箔層（140）より内容物側に接着剤を使用しないため、ロンデル成形体用積層体（I I）を深絞り成形してロンデル成形体（100）を作製する際に、接着剤の接着強度不足によって、層間剥離やピンホールが生じることがなく、ラミネートチューブ内の内容物の保存性能が低下するといったことを防ぐことができる。また、ロンデル成形体（100）を用いたラミネートチューブに内容物を充填後、内容物の高浸透性物質によって、ロンデル成形体（100）の熱可塑性樹脂層（160）と金属箔層（140）との界面の接着剤の耐性が不足し、長時間の保存の後に層間強度の低下や、層間剥離現象が発生することによるラミネートチューブの密封注出口部（B20）の開封性低下や開封不良を防ぐことができる。また、接着剤中の未縮合の単量体が内容物に移行して変質したり変色するのを防ぐことができる。

10

【0103】

なお、ロンデル成形体用積層体（I I）は、金属箔保護層（130）、金属箔層（140）、アンカーコート層（155）、熱可塑性樹脂層（160）が積層された積層体（190）を熱ロール及び冷却ロールを接して熱処理及び冷却処理を施すものであり、上記特定のアンカーコート層（155）を介して金属箔層（140）と熱可塑性樹脂層（160）とが積層されるため、金属箔保護層／金属箔層／アンカーコート層／熱可塑性樹脂層との接着性に優れ、このため熱処理及び冷却処理の効果に優れ、たとえ、内容物のアルカリ成分や高浸透性物質や酸化染毛剤を充填した場合でも熱可塑性樹脂層（160）と金属箔層（140）との界面の接着剤の耐性を確保することができる。

20

【0104】

（7）ラミネートチューブの製造方法

本発明のラミネートチューブは、上記胴部用積層フィルムの1側辺部上に他側辺部を2～5mm、より好ましくは2.5～4mmに重ねて筒状胴部を形成する。従来と同様に、重ね幅が1.8mmの場合には、酸化染毛剤の充填によって前記重ね部が変色する場合があったが、重ね幅を2～5mmに広げて熱融着すると、前記変色を回避しうることが判明したのである。変色を回避できた理由は不明であるが、重ね部以外には変色が発生しないことから、重ね幅を広げることでフィルム間の熱融着強度、ガスバリア性などが向上し、酸素の供給によって発生する着色を防止でき、重ね部の変色が回避されたと推察される。2mmを下回ると、内容物によっては、胴部用積層フィルムの重ね部が変色する場合があり、一方、5mmを超えると筒状胴部の断面が偏平となり、または広幅の重ね部によって剛性が増し、押出しが困難となる場合がある。

30

【0105】

上記筒状胴部は、胴部用積層フィルムの端部を熱融着して形成することができる。筒状胴部を形成する際の熱融着方法としては、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール、火炎シール等の既知の方法で行うことができる。

40

【0106】

次いで、この筒状胴部に肩部と密封注出口部とからなる頭部を連設し、ラミネートチューブを製造することができる。筒状胴部（A）の開放端に、予め所定形状に成形したロンデル成形体（100）を挿入し、その有頂円筒状部（Rb）の外周を覆うように外側成形樹脂（200）をコンプレッション成形法または射出成形法で形成すると、頭部（B）と筒状胴部（A）とが一体化成形され、同時に筒状胴部（A）の開放端と前記頭部（B）とが液密、かつ高いガスバリア性を確保して連設される。

【0107】

なお、前記頭部（B）を構成する外側成形樹脂（200）に覆われていない有頂円筒状

50

部（Rb）によって密封注出口（B20）が形成される。

次いで、密封注出口部にキャップを取り付けて、筒状胴部（A）の開放端から酸化染毛剤などを所定量充填し、前記開放端を熱溶着してエンドシール部を形成すれば、内容物を充填したラミネートチューブを得ることができる。密封注出口（B20）にキャップ（C）を装着したラミネートチューブに内容物が充填され、筒状胴部の開放端がエンドシールされた部分断面図を図10に示す。

【0108】

頭部にロンデル成形体を配設したラミネートチューブは、酸素ガスや水蒸気ガスなどのガスバリア性に優れており、かつ密封注出口部によって外気と内容物を完全に遮断できるため、ラミネートチューブ内の内容物を安定して保存でき、特に空気（酸素）の存在により変質する内容物等に好適に用いることができる。

10

【実施例】

【0109】

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は何ら本発明を制限するものではない。

（製造例1）

以下に従って、胴部用積層フィルムを製造した。

【0110】

片面がコロナ放電処理された厚み70 μ mの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（（株）DNPテクノフィルム社製、商品名「SR-WN」）の前記処理面側に、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤を乾燥時の塗工量が0.1～0.5g/cm²となるように塗布し、厚さ20 μ mの酸変性ポリオレフィン樹脂（三井デュポンポリケミカル株式会社製：商品名「ニユクレルN-0908C」）の押出し樹脂層を介して厚さ30 μ mの軟質アルミニウム箔を積層し、更にそのアルミニウム箔の裏面に厚さ40 μ mの酸変性ポリオレフィン樹脂（三井デュポンポリケミカル株式会社製：商品名「ニユクレルN-0908C」）を積層した。

20

【0111】

次いで、前記積層体の酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層に、直鎖状ポリエチレン／ナイロン／直鎖状ポリエチレンによる3層構成の厚さ20 μ m（グンゼ（株）社製、商品名「ヘプタックスB」）の複合ナイロンフィルムを厚さ20 μ mの低密度ポリエチレンの押出し樹脂層を介して積層し、更に3層構成複合ナイロンフィルムの上に、厚さ70 μ mの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（（株）DNPテクノフィルム社製、商品名「SR-WN」）を厚さ30 μ mの低密度ポリエチレンの押出し樹脂層を介して積層した。

30

【0112】

次いで、前記ラミネート積層体の表面側透明ポリエチレンフィルムの上に厚さ20 μ mの低密度ポリエチレンの押出し樹脂層を積層し、表印刷に適した胴部用積層フィルム（I）を得た。

【0113】

この胴部用積層フィルム（I）の層構成は、低密度ポリエチレン押出樹脂層20 μ m／直鎖状低密度ポリエチレンフィルム70 μ m／酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層20 μ m／アルミニウム箔30 μ m／酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層40 μ m／低密度ポリエチレン押出樹脂層20 μ m／複合ナイロンフィルム20 μ m／低密度ポリエチレン押出樹脂層30 μ m／直鎖状低密度ポリエチレンフィルム70 μ mである。

40

【0114】

この胴部用積層フィルム（I）のコシ強度と荷重負荷による戻りとを下記方法で測定した。結果を表1、表2に示す。

（測定方法）

（1）コシ強度の評価

（i） 製造例1の胴部用積層フィルムを縦方向（MD）、横方向（TD）、それぞれ30mm幅×10cmの短冊形に切断し、ループ間距離が7cm、貼り合わせ部が1.5

50

c mとなるように両端を貼り合わせた(参照、図9の荷重前)。

【0115】

(i i) 貼り合わせ部分を引張り試験機に挟み、ループの上側から一定の速度で荷重をかけ、1.5 cm高さになるまで荷重を負荷した(参照、図9の荷重中)。

(i i i) 1.5 cmまで押し込んだ際の荷重(反発力)を測定し、その数値を胴部用積層フィルムのコシ強度とした。結果を、表1に示す。

【0116】

(2) 荷重前後の差の評価

(i v) 荷重前のループ高さ(h)を測定しておき、1.5 cmまで荷重をかけたあと、ゆっくりと荷重を開放しループ高さを測定した。荷重前から荷重解放後のループ高さを引き、「差」を算出した。

【0117】

(3) 荷重による戻り量の評価

(v) 荷重解放後のループ高さから1.5 cmを引いた数値を戻り量とした。更に、測定前のループ高さに対する測定後のループ高さの百分率を復元率として算出した。結果を表2に示す。

【0118】

(製造例2)

まず、厚さ12 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡社製、商品名「E5200」)の裏面にグラビア印刷を行った。

【0119】

次いで、このポリエチレンテレフタレートフィルムの印刷面に、低密度ポリエチレンの押出し樹脂層を厚さ20 μm に溶融押出し積層した。次いで、この低密度ポリエチレン面に、厚さ20 μm の酸変性ポリオレフィン樹脂(三井デュポンポリケミカル株式会社製：商品名「ニュクレルN-0908C」)を溶融押出し積層し、そこに厚さ20 μm の軟質アルミニウム箔を積層し、さらに厚さ30 μm の酸変性ポリオレフィン樹脂(三井デュポンポリケミカル株式会社製：商品名「ニュクレルN-0908C」)を溶融押出し積層した。

【0120】

次いで、前記酸変性ポリオレフィン樹脂面に、低密度ポリエチレンを厚さ20 μm に溶融押出し積層し、そこに直鎖状ポリエチレン/ナイロン/直鎖状ポリエチレンによる3層構成の厚さ20 μm (グンゼ(株)社製、商品名「ヘプタックスB」)の複合ナイロンフィルムを積層し、さらに低密度ポリエチレンを厚さ20 μm に溶融押出し積層して、厚さ50 μm の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム((株)DNPテクノフィルム社製、商品名「SR-WN」)を積層した。

【0121】

次いで、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムに、厚さ20 μm の低密度ポリエチレンの押出し樹脂層を介して、片面がコロナ放電処理された厚さ80 μm の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム((株)DNPテクノフィルム社製、商品名「SR-WN」)の前記処理面側を積層し、胴部用積層フィルム(II)を製造した。

【0122】

上記によって調製された胴部用積層フィルム(II)の層構成は、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム80/低密度ポリエチレン押出し樹脂層20 μm /ポリエチレンテレフタレートフィルム12 μm /印刷/低密度ポリエチレン押出し樹脂層20 μm /酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層20 μm /アルミニウム箔20 μm /酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層30 μm /低密度ポリエチレン押出し樹脂層20 μm /複合ナイロンフィルム20 μm /低密度ポリエチレン押出し樹脂層20 μm /直鎖状低密度ポリエチレンフィルム50 μm である。

【0123】

製造例1と同様にして、この胴部用積層フィルム(II)のコシの強さと荷重負荷によ

10

20

30

40

50

る戻り量とを測定した。結果を表1、表3に示す。

(比較例1)

片面がコロナ放電処理された厚さ12 μm の2軸延伸ポリエステルフィルムのコロナ放電処理に、印刷層を形成し、この印刷層に、厚さ25 μm の酸変性ポリオレフィン樹脂(三井デュボンポリケミカル株式会社製:商品名「ニユクレルN-0908C」)の押出し樹脂層を介して、厚さ15 μm の軟質アルミニウム箔を積層した。次いで、前記軟質アルミニウム箔面に、直鎖状低密度ポリエチレンA/ナイロンB/直鎖状低密度ポリエチレンCによる3層構成の厚さ50 μm の複合ナイロンフィルム(グンゼ株式会社製、商品名「BGL」)を、前記軟質アルミニウム箔との間に、厚さ30 μm の酸変性ポリオレフィン樹脂(三井デュボンポリケミカル株式会社製:商品名「ニユクレルN-0908C」)の押出し樹脂層を介して積層し、続いて、厚さ60 μm の低密度ポリエチレン樹脂層を押出しラミネートした。

10

【0124】

次いで、前記2軸延伸ポリエステルフィルム上に、ウレタン系アンカーコート剤をロールコートした後、該アンカーコート剤面に対して、厚さ60 μm の低密度ポリエチレン樹脂層を押出しラミネートした。

【0125】

この比較積層フィルムの層構成は、低密度ポリエチレン樹脂層60 μm /2軸延伸ポリエステルフィルム12 μm /印刷層/酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層25 μm /アルミニウム箔15 μm /酸変性ポリオレフィン押出し樹脂層30 μm /3層複合ナイロンフィルム50 μm /低密度ポリエチレン樹脂層60 μm である。

20

【0126】

製造例1と同様にして、この比較積層フィルムのコシの強さと荷重負荷による戻りとを測定した。結果を表1、表4に示す。

(製造例3)

(1) 以下の手順によりロンデル成形体用積層体(a)を作製した。

【0127】

厚さ15 μm の易接着ナイロン基材(ON)(ユニチカ(株)ONM-BRT)の易接着処理面に、ウレタン系接着剤(ロックペイント(株)RU004)をコーティングし、その上に厚さ50 μm のアルミニウム箔(AL)(東洋アルミ(株)8079)をドライラミネート法により積層した。

30

【0128】

上記アルミニウム箔面にアンカーコート剤として、無水マレイン酸2質量%を含有するポリオレフィン共重合体樹脂の水分散体であって、数平均粒子系0.6 μm の粒子を分散した、乳化剤を含まない水性分散液(ユニチカ(株)「アローベースSE-1200」)を、乾燥膜厚0.5 μm となるように塗布し、加熱乾燥してアンカーコート層(AC)を形成した。次いで、アンカーコート層上に、低密度ポリエチレン(PE)を厚さ50 μm となるように、押出ラミネート法により積層して、構成が、ON(15 μm)/AL(50 μm)/AC(0.5 μm)/PE(50 μm)である、積層体Aを作製した。

【0129】

40

(2) 積層体A、熱ロールと冷却ロールを設置したドライラミネーターの繰り出しローラーに送り、上記積層体Aの易接着ナイロン基材面が熱ロールおよび冷却ロールに接するようにセットした。熱処理設定温度の熱ロールの表面温度は190℃、冷却ロールの表面温度は20℃とした。搬送スピード50m/minにて積層体Aを搬送し、加熱処理および冷却処理を施した。

【0130】

その後、上記積層体Aの易接着ナイロン基材面上に、ウレタン接着剤(ロックペイント(株)RU004)をコーティングし、乾燥後、厚さ50 μm のポリエチレンフィルム(PEF)(タマポリ(株)UB-3)をドライラミネート法により積層し、層構成が、PEF(50 μm)/ON(15 μm)/AL(50 μm)/AC(0.5 μm)/PE(

50

50 μm)であるロンデル成形体用積層体(a)を作製した。

【0131】

(3) 前記ロンデル成形体用積層体を用いて、深絞り成形により、截頭円錐状部と前記載頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とからなる、高さ12mm、外径10mmのロンデル成形体(a)を作製した。

【0132】

(製造例4)

(1) 以下の手順によりロンデル成形体用積層体(b)を作製した。

厚さ50 μm のポリエチレンフィルム(PEF)(タマポリ(株)UB-3)のコロナ処理面に、ウレタン系接着剤(ロックペイント(株)RU004)をコーティングし、乾燥後、その上に厚さ16 μm のA-PET(東レフィルム加工(株)F865)をドライラミネートして積層体Bを作製した。

10

【0133】

上記とは別の、厚さ50 μm のポリエチレンフィルム(PEF)(タマポリ(株)UB-3)のコロナ処理面に、押出ラミネート法により、酸変性ポリオレフィン樹脂(EMAA)(三井デュポンポリケミカル(株)ニユクレルN0908C)を厚さ30 μm となるように積層し、さらにEMAA上に厚さ50 μm のアルミニウム箔(AL)(東洋アルミ(株)8079)をラミネートして積層体Cを作製した。

【0134】

(2) 積層体Bを、熱ロールと冷却ロールを設置したドライラミネーターの繰り出しローラーに送り、上記積層体CのAL面が熱ロールおよび冷却ロールに接するようにセットした。熱処理設定温度の熱ロールの表面温度は190 $^{\circ}\text{C}$ 、冷却ロールの表面温度は20 $^{\circ}\text{C}$ とした。搬送スピード50m/minにて積層体を搬送し、熱処理および冷却処理を施した。

20

【0135】

その後、積層体CのAL面上に、ウレタン接着剤(ロックペイント(株)RU004)をコーティングし、乾燥後、積層体BのA-PET面が接着剤面と接するように、積層体Bと積層体Cとをラミネートし、層構成が、PEF(50 μm)/A-PET(16 μm)/AL(50 μm)/EMAA(30 μm)/LDPEF(50 μm)である、ロンデル成形体用積層体(b)を作製した。

30

【0136】

(3) 前記ロンデル成形体用積層体(b)を用いて、深絞り成形により、截頭円錐状部と前記載頭円錐状部の中央に配設される有頂円筒状部とからなる、高さ12mm、外径10mmのロンデル成形体(b)を作製した。

【0137】

(実施例1)

(1) 製造例1で得た胴部用積層フィルム(I)の85mm幅のロール原反を用いて筒貼り機にて原反の両サイドを重ね幅3mmで溶着し、筒状胴部を作製した。

【0138】

(2) 頭部用の射出成形装置に製造例3で得たロンデル成形体(a)と、前記筒状胴部とを装着し、ポリエチレン樹脂を用いたコンプレッション成形法によりラミネートチューブを製造した。

40

【0139】

(3) このラミネートチューブに、酸化染毛剤としてホーユー株式会社製、商品名「メンズビゲンスピーディーII」の第1剤を40g充填し、50 $^{\circ}\text{C}$ または60 $^{\circ}\text{C}$ で保存し、サイドシーム部の外観の変色の有無を確認した。結果を表5に示す。なお、表5において、○は、変色なし、△は、若干変色あり、×は、濃い変色ありを示す。

【0140】

(実施例2)

(1) 製造例2で得た胴部用積層フィルム(II)の85mm幅のロール原反を用い

50

て筒貼り機にて原反の両サイドを重ね幅 3 mm で溶着し、筒状胴部を作製した。

【0141】

(2) 頭部用の射出成形装置に製造例 4 で得たロンデル成形体 (b) と、前記筒状胴部とを装着し、ポリエチレン樹脂を用いたコンプレッション成形法によりラミネートチューブを製造した。

【0142】

(3) このラミネートチューブに、酸化染毛剤としてホーユー株式会社製、商品名「メズビゲンスピーディー I I」の第 1 剤を 40 g 充填し、50℃または 60℃で保存し、サイドシーム部の外観の変色の有無を確認した。結果を表 5 に示す。

【0143】

(実施例 3)

原反の両サイドを重ね幅 5 mm に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作し、ラミネートチューブを製造し、実施例 1 と同様に酸化染毛剤を充填し、および保存し、サイドシーム部の外観の変色の有無を確認した。結果を表 5 に示す。

【0144】

(実施例 4)

原反の両サイドを重ね幅 5 mm に変更した以外は、実施例 2 と同様に操作し、ラミネートチューブを製造し、実施例 1 と同様に酸化染毛剤を充填し、および保存し、サイドシーム部の外観の変色の有無を確認した。結果を表 5 に示す。

【0145】

(比較例 1)

原反の両サイドを重ね幅 1.8 mm に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作し、ラミネートチューブを製造し、実施例 1 と同様に酸化染毛剤を充填し、および保存し、サイドシーム部の外観の変色の有無を確認した。結果を表 5 に示す。

【0146】

(比較例 2)

原反の両サイドを重ね幅 1.8 mm に変更した以外は、実施例 2 と同様に操作し、ラミネートチューブを製造し、実施例 1 と同様に酸化染毛剤を充填し、および保存し、サイドシーム部の外観の変色の有無を確認した。結果を表 5 に示す。

【0147】

【表 1】

	比較例 1		製造例 1		製造例 2	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD
1	135.2	143.4	199.92	233.58	200.3	220.5
2	141.8	144.8	208.08	236.64	202.2	225.7
3	138.2	146.0	208.08	232.56	203.7	223.6
平均	138.4	144.7	205.36	234.26	202.1	223.3

単位：g f

【0148】

【表 2】

製造例 1

	MD				TD			
	測定前	測定後	差	戻り量	測定前	測定後	差	戻り量
1	3.05	2.85	0.20	1.35	3.05	2.80	0.25	1.30
2	3.00	2.80	0.20	1.30	3.00	2.75	0.25	1.25
3	3.05	2.85	0.20	1.35	3.00	2.80	0.20	1.30
平均	3.03	2.83	0.20	1.33	3.02	2.78	0.23	1.28
	復元率 93%				復元率 92%			

単位：c m

10

【0 1 4 9】

【表 3】

製造例 2

	MD				TD			
	測定前	測定後	差	戻り量	測定前	測定後	差	戻り量
1	3.00	2.85	0.15	1.35	3.05	2.80	0.25	1.30
2	3.05	2.85	0.20	1.35	3.00	2.75	0.25	1.25
3	3.03	2.84	0.19	1.34	3.00	2.78	0.22	1.28
平均	3.03	2.85	0.18	1.35	3.02	2.78	0.24	1.28
	復元率 94%				復元率 92%			

単位：c m

20

【0 1 5 0】

【表 4】

比較例 1

	MD				TD			
	測定前	測定後	差	戻り量	測定前	測定後	差	戻り量
1	3.00	2.95	0.05	1.45	3.00	2.95	0.05	1.45
2	3.00	2.95	0.05	1.45	3.00	2.95	0.05	1.45
3	3.00	2.90	0.10	1.40	3.00	2.95	0.05	1.45
平均	3.00	2.93	0.07	1.43	3.00	2.95	0.05	1.45
	復元率 98%				復元率 98%			

単位：c m

30

【0 1 5 1】

【表 5】

	ラミネートチューブ 重ね部 (mm)		保存条件 (期間と保存温度)									
			胴部*	ロンデル成形 体用積層体	1 週間		2 週間		1 ヶ月		2 ヶ月	
					50℃	60℃	50℃	60℃	50℃	60℃	50℃	60℃
実施例 1	3	I	a		○	○	○	○	○	△	○	×
実施例 2		II	b		○	○	○	○	○	△	○	×
実施例 3	5	I	a		○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4		II	b		○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	1.8	I	a		○	○	○	○	△～×	×	×	×
比較例 2		II	b		○	○	○	○	△～×	×	×	×

* : I は、製造例 1 の胴部用積層フィルム I を使用、II は、製造例 2 の胴部用積層フィルム II を使用

(結果)

表 5 に示すように、一般的なラミネートチューブの重ね幅 1.8 mm では、50℃で 1 月間保存しただけで変色したが、重ね幅を 3 mm に広げると、変色を生じることなく 50℃ 2 月間保存することができ、重ね幅を 5 mm に広げると、60℃で 2 ヶ月間、変色を生じることなく保存することができた。

【0152】

また、表 2 と表 4 とを比較すると、製造例 1 で調製した胴部用積層フィルムの復元率は MD 93%、TD 92% であり、MD、TD が共に 98% の比較例 1 で調製した胴部用積

10

20

30

40

50

層フィルムの復元率より低く、チューブから内容物を絞りだす際に、胴部の変形後の戻りが小さいため空気の流入を防止でき、空気酸化による内容物の劣化を抑制しうる。これは、表3と表4との比較においても同様であった。即ち、製造例2で調製した胴部用積層フィルムの復元率はMD94%、TD92%であり、MD、TDが共に98%の比較例1で調製した胴部用積層フィルムの復元率より低く、チューブから内容物を絞りだす際に、胴部の変形後の戻りが小さいため空気の流入を防止でき、空気酸化による内容物の劣化を抑制しうる。

【産業上の利用可能性】

【0153】

本発明のラミネートチューブは、ガスバリア性および押し出し適正に優れ、酸化染毛剤などを充填した場合でも、筒状胴部の変色が回避でき、内容物の保存性に優れるラミネートチューブである。

【図面の簡単な説明】

【0154】

【図1】本発明のラミネートチューブの部分断面図である。

【図2】図2は、頭部の内側にロンデル成形体を装着し、筒状胴部とロンデル成形体、および頭部とが一体化成形されてなる、本発明のラミネートチューブの構成を説明する部分断面図である。

【図3】図3は、最内層から順にヒートシール性フィルム(I)(13)、熱融着性樹脂の溶融押出層(71)、ガスバリア性フィルム(20)、熱融着性樹脂の溶融押出層(73)、熱融着性樹脂の溶融押出層(75)、金属薄膜(40)、熱融着性樹脂の溶融押出層(77)、およびヒートシール性フィルム(II)(15)とが積層されている胴部用積層フィルムの層構成を説明する図である。

【図4】図4は、図3のシートのヒートシール性フィルム(II)(15)に、更にポリオレフィンの溶融押出層(79)が積層されていてもよく、更に、ポリオレフィンの溶融押出層(79)に印刷層(50)が形成される胴部用積層フィルムの層構成を説明する図である。

【図5】図5は、最内層から順にヒートシール性フィルム(I)(13)、熱融着性樹脂の溶融押出層(71)、ガスバリア性フィルム(20)、熱融着性樹脂の溶融押出層(73)、熱融着性樹脂の溶融押出層(75)、金属薄膜(40)、熱融着性樹脂の溶融押出層(77)、熱融着性樹脂の溶融押出層(79)が積層され、更に、熱融着性樹脂の溶融押出層(78)を介して裏面に印刷層(50)が形成された中間フィルム(60)とヒートシール性フィルム(II)(15)とが積層されたものが、前記熱融着性樹脂の溶融押出層(79)と前記印刷層(50)とが接するように積層された胴部用積層フィルムの層構成を説明する図である。

【図6】図6は、ロンデル成形体用積層体からロンデル成形体を製造する工程を説明する図である。

【図7】本発明で使用するロンデル成形体用積層体の層構成を説明する図である。

【図8】本発明で使用するロンデル成形体用積層体の層構成を説明する図である。

【図9】製造例1における胴部用積層フィルムのコシ、荷重負荷による戻り評価方法を説明する図である。

【図10】密封注出口(B20)にキャップ(C)を装着した本発明のラミネートチューブに、内容物が充填され、筒状胴部の開放端がエンドシールされた部分断面図である。

【符号の説明】

【0155】

- 13・・・ヒートシール性フィルム(I)、
- 15・・・ヒートシール性フィルム(II)、
- 20・・・ガスバリア性フィルム、
- 40・・・金属薄膜、
- 50・・・印刷層、

10

20

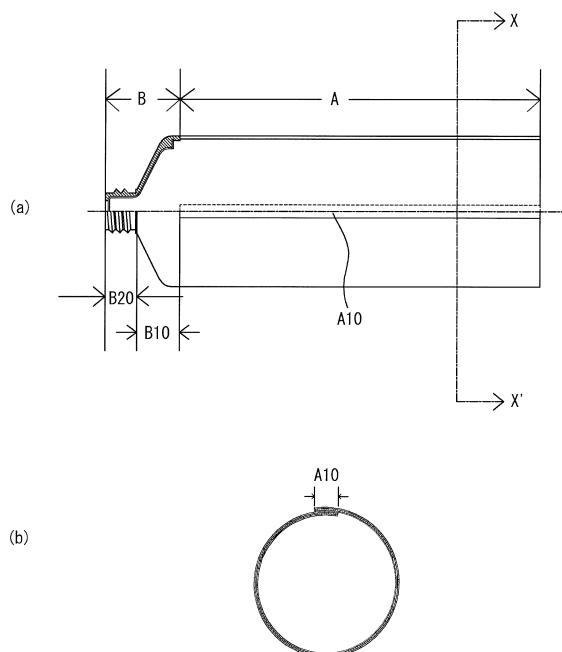
30

40

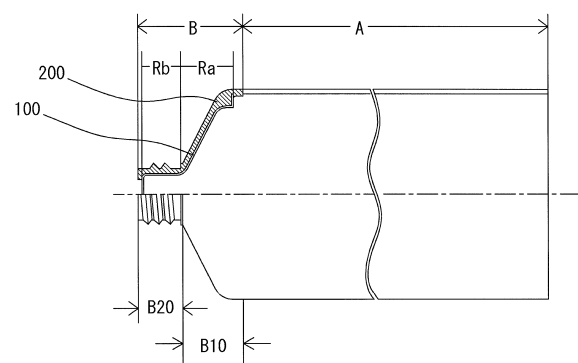
50

60・・・中間フィルム、
 71、73、75、77、78、79・・・熱融着性樹脂の溶融押出層、
 A・・・筒状胴部、
 B・・・頭部、
 C・・・キャップ

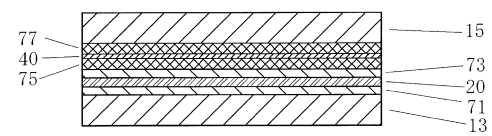
【図 1】



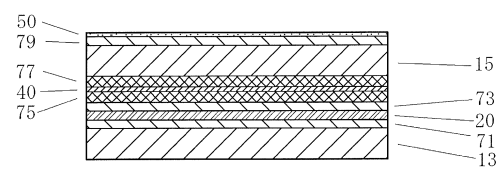
【図 2】



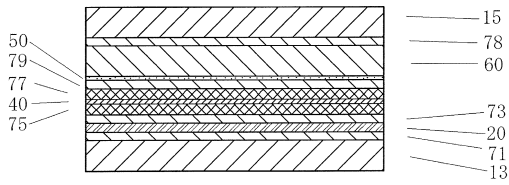
【図 3】



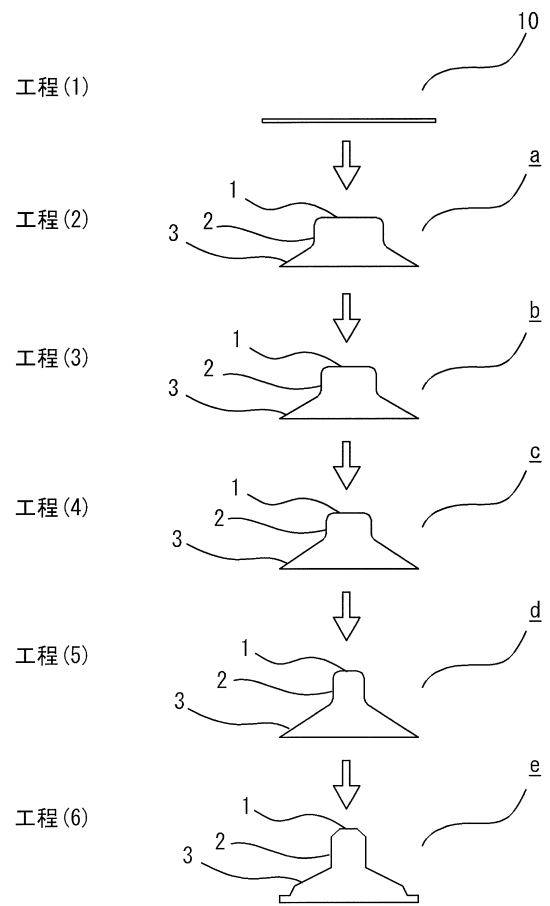
【図 4】



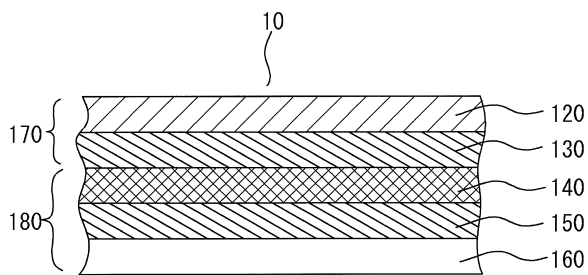
【図 5】



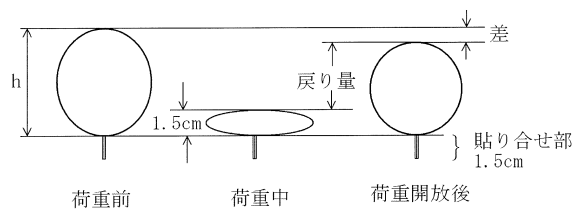
【図 6】



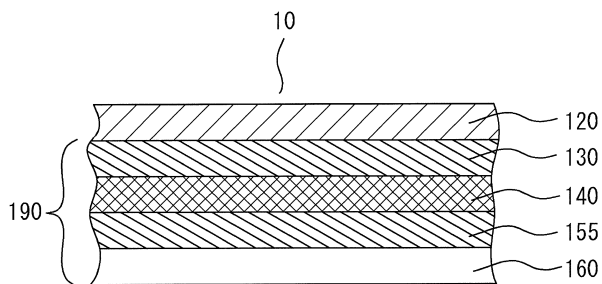
【図 7】



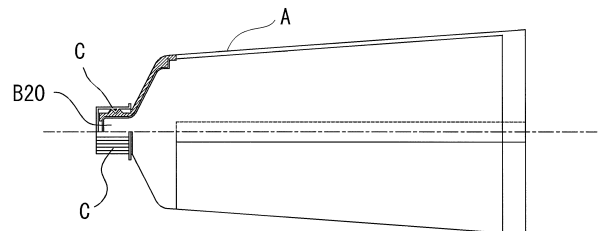
【図 9】



【図 8】



【図 10】



フロントページの続き

合議体

審判長 栗林 敏彦

審判官 千葉 成就

審判官 熊倉 強

- (56)参考文献 特開平5-77355 (JP, A)
特開平7-195610 (JP, A)
特開2001-206392 (JP, A)
特開平10-181755 (JP, A)
実開昭57-191526 (JP, U)
特開昭62-169636 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B65D35/10