

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-531602

(P2017-531602A)

(43) 公表日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D 81/24 (2006.01)	B 6 5 D 81/24	G 3 E 0 6 7
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D 3 E 0 8 6
B 3 2 B 23/04 (2006.01)	B 3 2 B 23/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	Z
B 3 2 B 15/085 (2006.01)	B 3 2 B 15/085	A
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-517652 (P2017-517652)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月2日 (2015.10.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月25日 (2017.4.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2015/057548
 (87) 国際公開番号 WO2016/051383
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016.4.7)
 (31) 優先権主張番号 MI2014A001722
 (32) 優先日 平成26年10月2日 (2014.10.2)
 (33) 優先権主張国 イタリア (IT)

(71) 出願人 512233329
 プロバイオティカル・ソシエタ・ペル・ア
 チオニ
 PROBIOTICAL S. P. A.
 イタリア、イー28100ノヴァーラ (ノ
 ヴァーラ)、ヴィア・エ・マッティ3番
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74) 代理人 100156144
 弁理士 落合 康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 食品、健康食品および化粧品、医療デバイスおよび医薬品を包装するための、吸収された自由水を吸収、保持でき、放出できない完全湿密多層材料

(57) 【要約】

本発明は、薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定な成分を含む製剤および/または発泡性および/または腐敗しやすい製剤に吸収された水分または自由水を吸収、保持でき、放出できない完全湿密多層材料であって；食品、健康食品および化粧品、医療デバイスおよび医薬品を包装するための、バッグ、封筒状袋および小袋を製造するのに有用な該材料に関する。本発明の多層材料は、例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および/またはビフィズス菌の形態で食品、健康食品および化粧品ならびに医療デバイスおよび医薬品の製剤と直接接触する、バッグ、封筒状袋、小袋およびスティックの形態で容器を製造するのに有用である多層材料である。

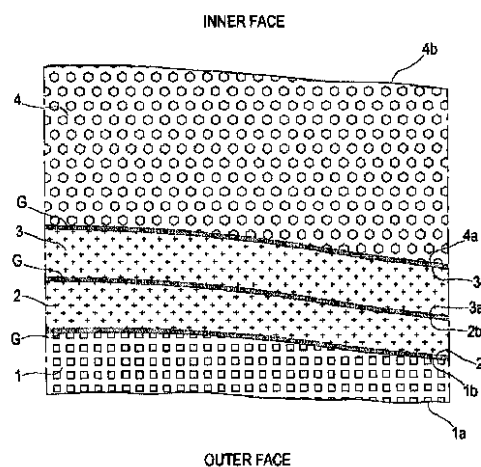


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薬理活性物質および / または生物学的活性を有する不安定なおよび / または腐敗しやすい成分を含む製剤に吸収された水分または自由水を吸収、保持でき、放出できない完全湿密多層材料であって、

- 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
- 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
- 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料の第2外層；

を含み、ここで、該第2外面1bは該第1外面2aと結合し、該第2外面3bは該第1外面4aと結合し、そして、該第1外面1aは1以上の原料、または薬理活性物質および / または生物学的活性を有する不安定なおよび / または腐敗しやすい成分を含む製剤と接触する、該多層材料。

【請求項 2】

第1外面5aおよび第2外面5bを有する吸湿材料5の層が、第1外面2aおよび第2外面3bを有する該アルミニウム多層2-3と第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレン材料の該層との間を結合することにより導入され、該結合が、該第2外面3bと該第1外面5aとの間および該外面5bと該内面4aとの間でなされる、請求項1に記載の多層包装材料。

【請求項 3】

第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングが、酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる該材料の該第1外面1a上にその末端6bで結合するかまたは配置される、請求項1または2に記載の材料。

【請求項 4】

該第1外面1aが、第1外面7aおよび第2外面7bを有するPET 7の層と結合し、その面7b上に、第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングが、該第2外面7b上にその末端6aで適用されるかまたは配置される、請求項1に記載の材料。

【請求項 5】

該第1外面1aが、第1面7aおよび第2外面7bを有するPET 7の層と結合し、その面7b上に、第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングが、該第2外面7b上にその末端6aで適用されるかまたは配置される、請求項2に記載の材料。

【請求項 6】

酢酸セルロース材料1の層が、平均厚さ5～50ミクロン、好ましくは10～30ミクロン、さらにより好ましくは15～20ミクロンを有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 7】

該酢酸セルロース材料が、厚さ13 μm および単位重量約18.34 g/m^2 を有するものから選択される、請求項6に記載の材料。

【請求項 8】

酢酸セルロース材料1の層が、1以上の単一層、好ましくは2～4層から構成される、請求項1～7のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 9】

該アルミニウム多層2-3が、少なくとも2つのアルミニウム層2および3を含み、各単一層が、厚さ5～40ミクロン、好ましくは8～20ミクロンを有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

吸湿材料5の該層が、平均厚さ5～1000ミクロン、好ましくは10～50ミクロンを有し；さらにより好ましくは厚さ15ミクロンおよび重量約21 g/sqmを有する、請求項2～3および5～9のいずれか一項に記載の材料。

【請求項11】

吸湿材料5が、ポリアミドまたはナイロン6を含むかまたはそれからなり、好ましくは該吸湿材料が、1以上の単一層、例えば2～4層から構成される、請求項10に記載の材料。

【請求項12】

薬理活性物質および／または生物学的活性を有する不安定なおよび／または腐敗しやすい成分を含む製剤および／または発泡性製剤を包装するための、バッグ、封筒状袋、小袋およびスティックの形態の容器を製造するための、請求項1～11のいずれか一項に記載の多層材料の使用。

10

【請求項13】

製剤が、乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌またはプロバイオティックビフィズス菌を含む、請求項12に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薬理活性物質および／または生物学的活性を有する不安定な成分を含む製剤および／または発泡性および／または腐敗しやすい製剤に吸収された水分または自由水を吸収、保持でき、放出できない完全湿密（fully moisture-tight）多層材料であって；食品、健康食品および化粧品（food, dietary and cosmetic products）、医療デバイスおよび医薬品を包装するための、バッグ、封筒状袋（envelope）、小袋（sachet）およびスティックを製造するのに有用な該材料に関する。

20

【発明の概要】

【0002】

本発明の多層材料は、例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および／またはビフィズス菌の形態で食品、健康食品および化粧品ならびに医療デバイスおよび医薬品の製剤と直接接触する、バッグ、封筒状袋、小袋およびスティックの形態で容器を製造するのに有用な多層材料である。

【0003】

30

例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌またはビフィズス菌の場合のような、薬理活性物質および／または生物学的活性を有する不安定な成分を含む製剤および／または発泡性および／または腐敗しやすい製剤を扱うとき、適切な包装材料を選択することの重要性が知られている。この必要性は、包装材料が、水分、水蒸気および酸素に絶対的密閉性を同時に保証すべきであり、さらに適切な安定性および保存期間を確保しなければならず、これが原料および完成した食品の両方、例えば、乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および／またはビフィズス菌を含む食品、健康食品および化粧品、医療デバイスおよび医薬品を販売するのに有用であるという事実から生じる。

【0004】

一次包装または多層包装材料は、医薬品、医療デバイス、食品、健康食品および化粧品の原料または製剤と直接接触する材料を意味する。

40

【0005】

例えば生存率、安定性および製剤の保存期間に本質的な役割を果たす自由水（細胞質水）のある値を有する乳酸菌およびビフィズス菌等のような、薬理活性物質および／または生物学的活性を有する不安定な成分を含む製剤および／または発泡性および／または腐敗しやすい製剤の場合、製剤と外部環境（水分、水蒸気、光および酸素）との間に完全に密閉性なバリアーを構築することができる多層包装材料を有することが必要である。

【0006】

現在、市場で利用可能な多層材料は、乳酸菌および／またはビフィズス菌の細胞生存率の消滅および損失を避けるのに適切で持続的なバリアー効果、ならびに十分な安定性を保

50

証できるとは考えられない。

【0007】

外部環境（水分、水蒸気、光および酸素）からくる因子は、製剤中に含まれる活性成分の不安定性および有効性の損失を生じる製剤の物理化学的パラメーターのいくつかを変更し得る。該因子は、酸化、加水分解、光化学および腐敗性反応速度を加速するのに特に重要であると分かっている。活性物質が微生物からなるかまたはそれを含む場合、該外部因子（水分、水蒸気、光および酸素）は、微生物代謝に極めて影響を及ぼし得て、その後細胞死を引き起こす有毒な代謝物を形成し得る。

【0008】

プロバイオティック、すなわち適切な量でおよび適切な回数食べられた場合消費者の健康に有益な効果を与えることができる微生物の分野において、微生物代謝が十分に不活化または低下されない場合、保存期間中の有効性は損なわれる。十分に不活化または低下された代謝は、プロバイオティック製品を製造するとき、極めて低い水分および自由水レベルを保証するだけでなく、製品の保存期間中、水分および酸素の増加を避けることで得られ得る。したがって、製品の保存期間中、該製品の外側から内側へ周囲の水分および／または酸素の侵入に対抗することが必要である。

10

【0009】

また、プロバイオティック微生物細菌に基づく製剤において、個々にあるレベルの水分または自由水を含む技術的添加物（technological additives）または製剤添加剤と混合される。これらの場合、存在する水分または自由水が高過ぎて、経時的にそれらの分解を加速するのに寄与するため、細菌はより好ましくなく不安定な環境にいる。

20

【0010】

乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の形態で乳酸菌および／またはビフィズス菌を含む製剤のその中に存在する水分または自由水を経時的に連続的および体系的な方法で吸収できる多層包装材料を有することは有用であり、一旦自由水が集められると貯蔵されもはや放出されない。

【0011】

したがって、プロバイオティック微生物に基づく製品のこのタイプにおいて、乾燥または凍結乾燥した細菌に存在する水分または自由水の含有量および用いられる技術的添加物または製剤添加剤に存在する水分または自由水の含有量を減少させることができるのは有用である。

30

【0012】

例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および／またはビフィズス菌の形態で、食品、健康食品および化粧品ならびに医療デバイスおよび医薬品の原料または製剤を含むバッグ、封筒状袋、小袋およびスティックを製造するために通常用いられるいくつかの多層包装材料の存在について市場において知られている。

【0013】

該公知多層包装材料は、当業者に公知な技術および装置によって一緒に結合され、それによりアルミニウム多層を得る2つのアルミニウム層からなる。該アルミニウム多層は、第1および第2外面を有する。そして、該アルミニウム多層は、一方の面でポリエステルPET層と、他方の面でポリエチレンPEおよび／またはポリ塩化ビニルPVC層と結合し、それにより、例えばタイプ[PET/Al-Al/PE]の多層材料を得る。これらのタイプの多層材料は、許容される機械的およびバリアー特性を有するが、特に、原料、例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の形態の乳酸菌および／またはビフィズス菌、ならびに最終製品、例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および／またはビフィズス菌を含む食品、健康食品および化粧品ならびに医療デバイスおよび医薬品の両方の販売目的で包装した後、完全な水分バリアーおよび同時に24/36ヵ月のより長い安定性および保存期間（温和な気候および熱帯気候の両方において）を保証することが必要であるとき、その使用を制限する欠点がないわけではない。

40

【0014】

50

したがって、それに含まれる活性物質または微生物のその後の腐敗を避けるのに完全湿密および持続的なバリアー効果ならびに十分な安定性を保証することができる多層包装材料を有することが必要とされている。

【0015】

乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および/またはビフィズス菌を含む、原料ならびに食品、健康食品および化粧品、医療デバイスおよび医薬品の包装から少なくとも24/36ヵ月の保存期間（温和な気候および熱帯気候の両方において）を保証する水、水分、水蒸気および酸素に完全に密閉性である多層包装材料を有することが望ましい。

【0016】

研究開発の長く深い活動の後、本願出願人は、原料、例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌および/またはビフィズス菌、および最終製品、例えば食品、健康食品および化粧品、医療デバイスおよび医薬品の両方を包装するための新規の多層材料を提供することにより上記要求を満たした。

10

【0017】

本発明の対象は、限定されない例として図1に開示されるように：

- 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
 - 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
 - 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料の第2外層、ここで該第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤と直接接触するものである
- を含む多層包装材料である。

20

【0018】

単純化のために、該多層材料（図1）を次の[AC/Al-Al/PE]のように概略化し得て、ここで：

- 記号「/」は、2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤を用いることにより当業者に公知な技術および設備に従ってなされる結合を示し、図1中Gと称され；
- ACは、酢酸セルロースを含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- Al-Alは、アルミニウム多層（2層）を示し；
- PEは、ポリエチレンを含むかまたはそれからなる材料の層を示す。

30

【0019】

本願出願人は、該多層材料[AC/Al-Al/PE]を試験した。表10に示すデータは、本発明による多層材料が、外側から内側への完全な水密性を保証することができ、実際、24ヵ月まで自由水Awの値が0.029未満、すなわち開始時の初期値と同様に維持することができ、一方、参照多層材料は、24ヵ月後0.029から0.050へ自由水が増加することを示す。

【0020】

本願出願人は、水分、自由水Aw、酸素および光への完全な密閉性が、酢酸セルロース（AC）を含むかまたはそれからなる材料の層を少なくとも2層のアルミニウム（Al-Al）を有するアルミニウム多層と結合することのみにより得られ得ることを見出した；

40

【0021】

本発明の別の対象は、限定されない例として図2に開示されるように：

- 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロース（AC）1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
- 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
- 第1外面5aおよび第2外面5bを有する吸湿材料、特にポリアミドPA 5を含むかまたはそれ

50

からなる材料の層；

- 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料の第2外層、ここで該第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤と直接接触するものである

を含む多層包装材料である。

【0022】

単純化のために、該多層材料（図2）を次の[AC/AI-AI/PA/PE]のように概略化し得て、ここで：

- 記号「/」は、2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤を用いることにより当業者に公知な技術および設備に従ってなされる結合を示し、図2中Gと称され；

- ACは、酢酸セルロースを含むかまたはそれからなる材料の層を示し；

- AI-AIは、アルミニウム多層（2層）を示し；

- PAは、ポリアミドまたはナイロン6（Opha）を含むかまたはそれからなる吸湿材料の層を示し；

- PEは、ポリエチレンを含むかまたはそれからなる材料の層を示す。

【0023】

図2に例として示される材料5の層は、吸湿材料から構成され得て、好ましくはポリアミドPAまたはナイロン6を含むかまたはそれからなる材料の層である。

本願出願人は、該多層材料[AC/AI-AI/PA/PE]を試験した。実験データは、図2のタイプの本発明による吸湿材料が、そこに含まれる製剤の高い安定性を有する外側から内側への完全な水密性（極めて低い自由水Aw値、表10参照）を組合わせることができ、これは、例えば乾燥または凍結乾燥した粉末または顆粒の乳酸菌またはビフィズス菌の場合、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤に存在する水分および自由水を吸収する（時間関数として水分および自由水をゆっくり「取り去る（stripping）」）多層材料の能力のおかげで長期に維持されることを示す。

【0024】

実際には、本願出願人は、ポリアミドPA、例えばナイロン6（Opa）を含むかまたはそれからなる可変の厚さを有する吸湿材料の層（層5）の導入が、約0.05の自由水Aw含有量に到達するいずれの場合にも強制的凍結乾燥工程の結果としても得られる凍結乾燥した細菌細胞に残る細胞質自由水を経時的に吸収する（取り去る）ことができることを観察した。最も有効な取り去る作用は包装後24/36ヵ月間極めてゆっくりで段階的に継続されるべきであり、それ故に、これ以外に他の試験多層材料で得られなかった安定性および保存期間を保証することを観察した。

【0025】

吸湿材料5が吸収された水または水分を不可逆的に結合する（不可逆的に取り去る）ため、可変の厚さを有する吸湿材料5の層（図2）により製剤の内側から取り去られた水分は、多層材料によってもはや放出されない。吸収された水または水分は、不可逆的で一方向的に取り去ることにより、すなわち外側から内側へ、酢酸セルロース材料1の層（図2）と結合したアルミニウム多層2-3を越え得ないため、多層材料の内側に単離され、もはや放出されない。

【0026】

本願出願人は、取り去られた自由水または水分が時間と共に吸湿材料の層の厚さに比例することを見出した。5~1000ミクロン、好ましくは10~50ミクロンの吸湿材料の厚さは、吸湿材料の1以上の層、例えばポリアミドPAまたはナイロン、例えばナイロン6（Opa）を含むかまたはそれからなる材料の1以上の層によって得られ得る。

【0027】

本願出願人は、25℃かつ75%湿度で $t_{1/2}$ を分析するために多層包装材料、例えばタイプ[PET/AI-AI/PE]（以下参照）のMM2と呼ばれる多層包装材料とタイプ[AC/AI-AI/PA/PE]（

10

20

30

40

50

図2)のタイプMM4の多層包装材料からなるものの安定性を試験した。材料MM2は約350日の $t_{1/2}$ を有し、一方、材料MM4は約1500日の $t_{1/2}$ を有し、細菌凍結乾燥物の充填量(CFU/g)および操作条件は同じである。

【0028】

本願出願人は、最終厚さが同じであり、少なくとも2つの単一アルミニウム層を有し、例えば各々厚さ $9\mu\text{m}$ であり、一緒に結合したアルミニウム多層が、とりわけ水分、水蒸気および酸素に関する限り、二重層(アルミニウム多層)と同じ最終厚さ、例えば $18\mu\text{m}$ を有する1つの単一アルミニウム層より極めて低い透過性を保証することを見出した。

【0029】

2つのアルミニウム層(アルミニウム多層)を有する材料は、最終厚さが同じである同じアルミニウム単一層材料に対していくつかの利点を有する(表9)。

本発明の多層材料は、当業者に公知の装置および技術を用いてアルミニウム層の外表面上に広げられ、加熱され得る適切な接着性化合物で接着することにより一緒に結合した、アルミニウム、好ましくはラミネートしたアルミニウムの少なくとも2つのシート/層を含む。

【0030】

また、本願出願人は、一方の面でアルミニウム多層2-3の外表面3bと、他方の面でポリエチレンPE材料4の層の第1外面4aと結合した吸湿材料、例えばポリアミドPA 5の少なくとも1つの層の挿入が、製剤に存在する水分または自由水を吸収および貯蔵することを可能にし、それにより、一方で、アルミニウム2-3の二重層によってもたらされる製剤の外側から内側へのバリアー効果があり、他方で、製剤中に存在する水分または自由水の不可逆的吸収の効果があるという二重効果を達成することを驚くべきことに見出した。実際には、例えば微生物または細菌に関するような、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤に、存在する水分または自由水は、多層包装材料によって経時的に吸収され、保持され、もはや放出されず、それ故に完全な密閉性を保証する。

【0031】

更なる実施態様において、本願出願人は、更なる実験的試験の後、グラフェン層またはコーティング(これは、酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる材料の該第1外層上に結合するかまたは配置される)を用いることが有用であり、有利であることを見出した。このような更なる実施態様の例を図3および5に示す。

【0032】

本発明の対象は、限定されない例として図3に開示されるように：

- 第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング；
- 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
- 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
- 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料の第2外層、ここで該第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤と直接接触するものであるを含む多層包装材料である。

【0033】

単純化のために、該多層材料(図3)を次の[GFN/AC/Al-Al/PE]のように概略化し得て、ここで：

- 記号「/」は、2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤を用いることにより当業者に公知な技術および設備に従ってなされる結合を示し、図3中Gと称され；

10

20

30

40

50

- GFNは、グラフェンを含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングを示し；
- ACは、酢酸セルロースを含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- Al-Alは、アルミニウム多層（2層）を示し；
- PEは、ポリエチレンを含むかまたはそれからなる材料の層を示す。

【0034】

本発明の別の対象は、限定されない例として図5に開示されるように：

- 第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング；
 - 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロース1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
 - 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
 - 第1外面5aおよび第2外面5bを有する吸湿材料、特にポリアミドPA 5を含むかまたはそれからなる材料の層；
 - 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料の第2外層、ここで該第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤と直接接触するものである
- を含む多層包装材料である。

10

20

【0035】

単純化のために、該多層材料（図5）を次の[GFN/AC/Al-Al/PA/PE]のように概略化し得て、ここで：

- 記号「/」は、2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤を用いることにより当業者に公知な技術および設備に従ってなされる結合を示し、図5中Gと称され；
- GFNは、グラフェンを含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングを示し；
- ACは、酢酸セルロースを含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- Al-Alは、アルミニウム多層（2層）を示し；
- PAは、ポリアミドまたはナイロン6（Opha）を含むかまたはそれからなる吸湿材料の層を示し；
- PEは、ポリエチレンを含むかまたはそれからなる材料の層を示す。

30

【0036】

更なる実施態様において、本願出願人は、更なる実験的試験の後、ポリエステルPET（ポリエチレンテレフタレート）を含むかまたはそれからなる材料の層（これは該グラフェンコーティング上に結合するかまたは配置され、後者は酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる材料の該第1外層上にその順に結合するかまたは配置される）を用いることが有用であり、有利であることを見出した。このような更なる実施態様の例を図4および6に示す。

【0037】

本発明の対象は、限定されない例として図4に開示されるように：

- 第1外面7aおよび第2外面7bを有するポリエステルPET（ポリエチレンテレフタレート）PET 7を含むかまたはそれからなる材料の層；
- 第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング；
- 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
- 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
- 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料

40

50

の第2外層、ここで該第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤と直接接触するものである
を含む多層包装材料である。

【0038】

単純化のために、該多層材料(図4)を次の[PET/GFN/AC/Al-Al/PE]のように概略化し得て、ここで：

- 記号「/」は、2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤を用いることにより当業者に公知な技術および設備に従ってなされる結合を示し、図4中Gと称され；
- PETは、ポリエステルPET(ポリエチレンテレフタレート)を含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- GFNは、グラフェンを含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングを示し；
- ACは、酢酸セルロースを含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- Al-Alは、アルミニウム多層(2層)を示し；
- PEは、ポリエチレンを含むかまたはそれからなる材料の層を示す。

10

【0039】

本発明の別の対象は、限定されない例として図6に開示されるように：

- 第1外面7aおよび第2外面7bを有するポリエステルPET(ポリエチレンテレフタレート)PET 7を含むかまたはそれからなる材料の層；
- 第1外面6aおよび第2外面6bを有するグラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング；
- 第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロース1を含むかまたはそれからなる材料の第1外層；
- 少なくとも、第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合したアルミニウムAl 2を含むかまたはそれからなる材料の第1層とアルミニウムAl 3を含むかまたはそれからなる材料の第2層；
- 第1外面5aおよび第2外面5bを有する吸湿材料、特にポリアミドPA 5を含むかまたはそれからなる材料の層；
- 第1外面4aおよび第2外面4bを有するポリエチレンPE 4を含むかまたはそれからなる材料の第2外層、ここで該第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定なおよび/または腐敗しやすい成分を含む製剤と直接接触するものである
を含む多層包装材料である。

20

30

【0040】

単純化のために、該多層材料(図6)を次の[PET/GFN/AC/Al-Al/PA/PE]のように概略化し得て、ここで：

- 記号「/」は、2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤を用いることにより当業者に公知な技術および設備に従ってなされる結合を示し、図6中Gと称され；
- PETは、ポリエステルPET(ポリエチレンテレフタレート)を含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- GFNは、グラフェンを含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティングを示し；
- ACは、酢酸セルロースを含むかまたはそれからなる材料の層を示し；
- Al-Alは、アルミニウム多層(2層)を示し；
- PAは、ポリアミドまたはナイロン6(Opha)を含むかまたはそれからなる吸湿材料の層を示し；
- PEは、ポリエチレンを含むかまたはそれからなる材料の層を示す。

40

【0041】

本発明に関連して、酢酸セルロースAC1を含むかまたはそれからなる該材料は、二酢酸セルロースまたはセロハン材料もその順に含み得る。

【0042】

50

本発明の別の対象は、請求項に示される特徴を有するバッグ、封筒状袋または小袋の形態で容器を製造するための、限定されない例として図1および2に示される該多層材料AまたはBの使用である。

【0043】

本発明の他の好ましい実施態様が以下の詳細な説明に記載され、これらの実施態様は従属請求項において請求される。

【0044】

本発明の好ましい実施態様は、多層材料MM、例えば：MM3（図1）、MM4（図2）、MM5（図3）、MM6（図4）、MM7（図5）およびMM8（図6）により表される。

【0045】

好ましい実施態様において、本発明の多層材料MMは、2~4の複数のアルミニウムシート/層を含む。すべての単一アルミニウムシート/層の厚さは5~40 μm である。好ましい実施態様において、すべての単一アルミニウムシート/層の厚さ8~20 μm はである。別の好ましい実施態様において、すべての単一アルミニウムシート/層の厚さは8~20 μm 、好ましくは9または18 μm である。当業者は、厚さに関する上記値は $\pm 2\% \sim \pm 8\%$ 、通常 $\pm 4\% \sim \pm 6\%$ の許容誤差のため変動を受けることを認識する。

【0046】

用いられるアルミニウムシート/層の重量はシート厚さに依存する。例えば、厚さ20 μm のアルミニウムシート/層は、45~60 g/m^2 、好ましくは50~55 g/m^2 、例えば54 g/m^2 の重量を有する。例えば、厚さ9 μm のアルミニウムシート/層は、20~30 g/m^2 、好ましくは22~26 g/m^2 、例えば24.30 g/m^2 の重量を有する。当業者は、単一シート/層の重量に関する上記値は $\pm 2\% \sim \pm 8\%$ 、通常 $\pm 4\% \sim \pm 6\%$ であり得る許容誤差のため変動を受けることを認識する。

【0047】

好ましい実施態様において、本発明の多層材料MMは、厚さ5~20 μm 、例えば9 μm を各々有する第1および第2シートから構成される。例えば、厚さ9 μm （ミクロン）を各々有する2つのシート、または厚さ9 μm を有する一のシートもしくは層と厚さ12 μm 、18 μm もしくは24 μm を有する別のものを用い得る。単一シートは、当業者に公知な装置および技術で結合される。

【0048】

高分子材料の透過性は多くの材料で公知である。12 μm のPETを含む複合フィルムの酸素透過度OTR ($\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 、23、50%RH) および水蒸気透過度WVTR ($\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ 、23、75%RH) は公知である。ラミネートしたアルミニウムの単一シート/層は、水蒸気透過率値0.1 g/m^2 /日および酸素透過率値0.1 g/m^2 /日未満を有する。

【0049】

本発明の多層材料の一実施態様は、図1に示されており：第1外面2aおよび第2外面3bを有するアルミニウム多層2-3を得るように互いに結合した、アルミニウム2の第1層とアルミニウム3の第2層を少なくとも含む。該アルミニウム多層2-3は、第1外面2aおよび第2外面2bを有する該第1層2を、第1外面3aおよび第2外面3bを有する該第2層と結合することにより得られる。溶媒ベースの2成分ポリウレタン接着材料、例えば触媒CA-350 -COIM DEUTSCHLAND GmbHを有するNOVACOTE NC-250-Aを用いて、当業者に公知の技術および設備で結合はなされる。用いられ得る溶媒は、ウレタングレードの酢酸エチルまたはアセトン（含水量0.1%未満）である。当該層は、上記の2成分ポリウレタン接着材料を用いて単一層と一緒に結合することによる公知のラミネート法で組み立てられる。

【0050】

第1外面（2a）および第2外面（3b）を有する該アルミニウム多層（2-3）は、第1外面4aおよび第2外面4bを有する少なくとも1のポリエチレン材料4の層と結合し；該第2外面3bは該第1外面4aと結合する。溶媒ベースの2成分ポリウレタン接着材料、例えば触媒CA-350 -COIM DEUTSCHLAND GmbHを有するNOVACOTE NC-250-Aを用いて、当業者に公知の技術および設備で結合はなされる。用いられ得る溶媒は、ウレタングレードの酢酸エチルまたはアセ

10

20

30

40

50

トン（含水量0.1%未満）である。当該層は、上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料を用いて単一層と一緒に結合することによる公知のラミネート法で組み立てられる。

【0051】

該第1外層2aは、第1外面1aおよび第2外面1bを有する酢酸セルロース材料1の層と結合する。結合は、該第2外面1bと該第1外面2aとの間に生じる。上記の接着材料を用いて当業者に公知の技術および設備で結合はなされる。当該層は、上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料を用いて単一層と一緒に結合することによる公知のラミネート法で組み立てられる。

【0052】

10

第2外面4bは、原料、または薬理活性物質および/または生物学的活性を有する不安定な成分を含む製剤および/または発泡性および/または腐敗しやすい製剤、例えば乾燥粉末または凍結乾燥物の形態の微生物または細菌と接触するものである。

【0053】

本願出願人は、該アルミニウム多層2-3とポリエチレン材料4の該層との間への吸湿材料、例えばポリアミド5の少なくとも1の層の導入が、該少なくとも1のポリアミド層5と接触したポリエチレン材料4の層の内側への水分または自由水吸収の有益な機能（不可逆的で一方向的に取り去る作用）を有することを見出した。

【0054】

20

吸収された水分または自由水は、適切で持続的なバリアー効果を保証するために長期に保持され、放出されない。

【0055】

したがって、本発明の多層材料の第2実施態様は、図2に示されており、吸湿材料、例えばポリアミド5の層が、その末端5bで面4aと、その末端5aで面3bと結合した、上に記載され図1に示される多層材料を含む。上記の接着材料を用いて当業者に公知の技術および設備で結合はなされる。当該層は、上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料を用いて単一層と一緒に結合することによる公知のラミネート法で組み立てられる。

【0056】

30

本発明の多層材料の第3実施態様は、図3に示されており、グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング（第1外面6aおよび第2外面6bを有する）が、酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる該材料の該第1外面1a上に6bが先端となるように結合するかまたは配置される、上に記載され図1に示される多層材料を含む。グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる該材料の該層またはコーティングは、当業者に公知の設備および技術に従ってラミネーションによるフレキシ印刷またはグラビア印刷法によって適用される。実際には、グラフェンGFN 6を含む透明ペイントまたは印刷インキ（例えばHuber Groupのフレキシブル包装用溶剤ベースの印刷インキ、Gecko（登録商標）Bond Star NP）を面1a上に直接広げる。適用される層は、1 g/sqm ~ 5 g/sqm；好ましくは2 g/sqm ~ 4 g/sqm；さらにより好ましくは3 g/sqm（乾燥残留物とみなされる重量）である。約3 g/sqmを適用された層は厚さ約2ミクロンに相当する。好ましくは、グラフェンは、印刷または層またはコーティングの重量に対して、1 ~ 15重量%の量；好ましくは3 ~ 12重量%の量；さらにより好ましくは5 ~ 10重量%の量で存在する。

40

【0057】

本発明の多層材料の第4実施態様は、図5に示されており、グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング（第1外面6aおよび第2外面6bを有する）が、酢酸セルロースAC 1を含むかまたはそれからなる該材料の該第1外面1a上に6bが先端となるように結合するかまたは配置される、上に記載され図2に示される多層材料を含む。グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる該材料の該層またはコーティングは、当業者に公知の設備および技術に従ってラミネーションによるフレキシ印刷またはグラビア印刷法によって適用される。実際には、グラフェンGFN 6を含む透明ペイントまたは印刷イ

50

ンキ（例えば、フレキシブル包装用溶剤ベースの印刷インキ、Huber GroupのGecko（登録商標）Bond Star NP）を面1a上に直接広げる。適用される層は、1 g/sqm～5 g/sqm；好ましくは2 g/sqm～4 g/sqm；さらにより好ましくは3 g/sqm（乾燥残留物とみなされる重量）である。約3 g/sqmを適用された層は厚さ約2ミクロンに相当する。好ましくは、グラフェンは、印刷または層またはコーティングの重量に対して、1～15重量%の量；好ましくは3～12重量%の量；さらにより好ましくは5～10重量%の量で存在する。

【0058】

グラフェンGFN 6から構成される該層またはコーティングは、血小板形態、例えばグレードHのグラフェンを含むかまたはそれからなる材料である。グラフェン血小板は、血小板形態のグラフェンシートの積重ねから構成される単一のナノ粒子である。各グレードは、同様の厚さおよび平均表面を有する粒子からなる。グレードHにおいて、粒子は、平均厚さ約15ナノメートルおよび表面約50～80 m²/gを有する。グレードHは、平均粒子径5、15または25ミクロンで入手可能である。

10

【0059】

血小板形態のグレードHグラフェンの一例は、以下の特徴を有し得る：
バルク粉末の特徴：

かさ密度：0.03～0.1 g/cc；酸素含有量＜1%；残留酸含有量＜0.5 wt%。表11は、血小板形態のグラフェンの更なる特徴を示す。

【0060】

血小板形態のグラフェンの別の一例（Graphite Nanoplatelets Powder）は、以下の特徴を有し得る：

20

バルク粉末の特徴：

色：黒色；外観：粉末；炭素含有量＞98%；平均フレイク厚さ：14 nm（30層）；平均粒子（横方向）サイズ：20～50 μm；かさ密度：0.042～0.020 g/cm³；残留酸含有量＜1%；比表面積：60～80 g/m²。

【0061】

本発明の多層材料の第5実施態様は、図4に示されており、上に記載され図1に示される多層材料を含む。上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料Gは、ラミネートにより外面1a上に適用される。別に、PET 7の層（第1面7aおよび第2外面7bを有する）が製造され、その面上に、グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる材料の層またはコーティング（第1外面6aおよび第2外面6bを有する）が、該第2外面7b上に6bが先端となるように適用されるかまたは配置される。グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる該材料の該層またはコーティングは、当業者に公知の設備および技術に従ってラミネーションによるフレキシ印刷またはグラビア印刷法によってPET上に適用される。実際には、グラフェンGFN 6を含む透明ペイントまたは印刷インキ（例えば、フレキシブル包装用溶剤ベースの印刷インキ、Huber GroupのGecko（登録商標）Bond Star NP）を面7b上に直接広げる。適用される層は、1 g/sqm～5 g/sqm；好ましくは2 g/sqm～4 g/sqm；さらにより好ましくは3 g/sqm（乾燥残留物とみなされる重量）である。約3 g/sqmを適用された層は厚さ約2ミクロンに相当する。好ましくは、グラフェンは、印刷または層またはコーティングの重量に対して、1～15重量%の量；好ましくは3～12重量%の量；さらにより好ましくは5～10重量%の量で存在する。

30

40

【0062】

その後グラフェンGFN 6を広げられたPET 7層は、該外面1aとラミネートにより結合され、その上に、上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料（G）が、先に適用されており、図4に表される多層材料を得る。

【0063】

本発明の多層材料の第6実施態様は、図6に示されており、上に記載され図2に示される多層材料を含む。上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料Gは、ラミネートにより外面1a上に適用される。別に、PET 7の層（第1面7aおよび第2外面7bを有する）が製造され、その面7b上に、グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからな

50

る材料の層またはコーティング（第1外面6aおよび第2外面6bを有する）が、該第2外面7b上に6bが先端となるように適用されるかまたは配置される。グラフェンGFN 6を含むかまたはそれからなる該材料の該層またはコーティングは、当業者に公知の設備および技術に従ってラミネーションによるフレキシ印刷またはグラビア印刷法によってPET上に適用される。実際には、グラフェンGFN 6を含む透明ペイントまたは印刷インキ（例えば、フレキシブル包装用溶剤ベースの印刷インキ、Huber GroupのGecko（登録商標）Bond Star NP）を面7b上に直接広げる。適用される層は、1 g/sqm ~ 5 g/sqm；好ましくは2 g/sqm ~ 4 g/sqm；さらにより好ましくは3 g/sqm（乾燥残留物とみなされる重量）である。約3 g/sqmを適用された層は厚さ約2ミクロンに相当する。好ましくは、グラフェンは、印刷または層またはコーティングの重量に対して、1 ~ 15重量%の量；好ましくは3 ~ 12重量%の量；さらにより好ましくは5 ~ 10重量%の量で存在する。

10

【0064】

その後、グラフェンGFN 6を広げられたPET 7層は、該外面1aとラミネートにより結合され、その上に、上に記載されるかまたは同様の特徴を有する2成分ポリウレタン接着材料（G）が、先に適用されており、図6に表される多層材料を得る。

【0065】

図5に表される多層材料の一例を次のように概略化し得る：PE 4（厚さ約40ミクロン、重量約35 g/sqm）PA 5（厚さ約15ミクロン、重量約21 g/sqm）Al 3（厚さ約9ミクロン、重量約24 g/sqm）Al 2（厚さ約9ミクロン、重量約24 g/sqm）AC 1（厚さ約14ミクロン、重量約17 g/sqm）GFN 6（厚さ約2ミクロン、重量約3 g/sqm）。

20

【0066】

図6に表される多層材料の一例を次のように概略化し得る：PE 4（厚さ約40ミクロン、重量約35 g/sqm）PA 5（厚さ約15ミクロン、重量約21 g/sqm）Al 3（厚さ約9ミクロン、重量約24 g/sqm）Al 2（厚さ約12ミクロン、重量約24 g/sqm）AC 1（厚さ約14ミクロン、重量約17 g/sqm）GFN 6（厚さ約2ミクロン、重量約3 g/sqm）PET 7（厚さ約12ミクロン、重量約17 g/sqm）。

【0067】

本願出願人は、種々のタイプの多層材料（MM）を試験した。

【0068】

1. 第1工程において、以下の項目を製造する：

30

1.1）外側から内側へ次の組成物を有する従来多層材料MM1（先行技術）を用いた50の封筒状袋50 g（内部コードIC_00128）：

- 平均厚さ12 μm および平均重量16.80 g/m²を有するポリエステル材料PETの第1外層、
- 平均厚さ18 μm および平均重量48.60 g/m²を有する中間アルミニウム層、
- 平均厚さ60 μm および平均重量55.20 g/m²を有するポリエチレン材料PEの第2外層（製剤側）。

多層材料は、概略的に[PET-接着剤-Al-接着剤-PE]と表され得て、ここで材料の単一層は、厚さ2 μm で結合し、2.00 g/m²の量で当業者に公知の接着剤を用いている。多層材料は、許容誤差 $\pm 6\%$ を有する総厚94 μm および総重量124.60 g/m²を有する（Giflex 1）。

【0069】

40

ポリエチレン材料PEの例を表1に示す。

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、ポリエステルのファミリーに属し、熱可塑性樹脂である。

【表 1】

表1：*光学濃度値は白色フィルムのみに適用する

一般的特性		測定単位	公称値	許容誤差±	方法
密度		g/cm ³	0.93	0.5%	社内法04
厚さ		μm	40	10%	ASTM D 2103
動的C.O.F. フィルム/フィルム			0.27	0.05	ASTM D 1894
光学濃度*			—	10%	社内法05
ガラス60°		%	8.5	10%	ASTM D 2457
MD エラント [®] 引裂試験 TD		mN	500未満	10%	ASTM D 1922
			500未満		
MD 降伏時引張強度 TD		MPa	12.5	10%	ASTM D 882
			11		
MD 破断時引張強度 TD		MPa	23.5	10%	ASTM D 882
			20		
MD 破断時伸び率 TD		%	230	10%	ASTM D 882
			460		
シン目	強度	N	28	10%	社内法03
	伸び	cm	2.1	10%	社内法03
	エネルギー	MJ/m ³	41	10%	社内法03

10

20

【 0 0 7 0 】

多層材料MM1の特徴およびそのバリアー特徴を次の表2に示す：

【表 2】

表2

ラミネートの特徴					
	単位	方法	値	許容誤差	備考
結合	N/15 mm		≥10.0		
COF		Giflex 2	≤0.25	±0.05	
層接着	N/15 mm		≥2.25		
製品仕様書より認められるバリアー特徴値					
	測定単位	方法	値	許容誤差	備考
O ₂ (酸素)	cc/m ² 24 h	ASTM D3985	≤1		23℃ - 100%RH
水蒸気	g/m ² 24 h	ASTM F1249	≥1		38℃ - 90%RH

30

40

【 0 0 7 1 】

1.2) 外側から内側へ次の組成物を有する多層材料MM2 (先行技術) を用いた50の封筒状袋50 g (内部コードIC_00339)：

- 平均厚さ12 μmおよび平均重量16.80 g/m²を有するポリエステル材料PET (ポリエチレンテレフタレート) の第1外層、
- 平均厚さ9 μmおよび平均重量24.30 g/m²を各々有する2つのアルミ層を一緒に結合することにより得られるアルミニウム多層 (互いに結合した2層)、
- 平均厚さ60 μmおよび重量55.20 g/m²を有するポリエチレン材料PEの第2外層 (製剤側)

50

多層材料は、概略的に[PET-接着剤-AI-接着剤-AI-接着剤-PE]と表され得て、ここで材料の単一層は、厚さ $2\mu\text{m}$ で結合し、 2.00 g/m^2 の量で当業者に公知の接着剤を用いている。多層材料は、許容誤差 $\pm 6\%$ を有する厚さ $96\mu\text{m}$ および総重量 126.60 g/m^2 を有する（Giflex 1）。多層材料MM2の化学的および機械的特性を次の表3に示す：

【表 3】

表3

化学的および機械的特性			
ガス透過性	方法	単位	値
O ₂ (酸素)	ASTM D3985	cm ³ /m ² 24h atm	0.1
水蒸気	ASTM1249	g/m ² 24h atm	0.1

10

【 0 0 7 2 】

1.1および1.2における多層材料MM1およびMM2に関して、ポリエステル材料は密度 1.45 kg/dm^3 を有し；アルミニウム材料は密度 2.7 kg/dm^3 を有し；ポリエチレン材料は密度 0.92 kg/dm^3 を有し、そして接着剤は密度 1.25 kg/dm^3 を有する。

【 0 0 7 3 】

2. 第2において、多層材料MM2（先行技術）に対応する50の封筒状袋を以下の50の封筒状袋と比較する。

2.1 本発明による多層材料MM3[AC-接着剤-AI-接着剤-AI-接着剤-PE]（図1）。本発明による多層材料MM3は：

- 平均厚さ $14\mu\text{m}$ および平均重量 18.34 g/m^2 を有する酢酸ポリエステル材料ACの第1外層、
- 平均厚さ $9\mu\text{m}$ および平均重量 24.30 g/m^2 を各々有する2つのアルミ層を一緒に結合することにより得られるアルミニウム多層（互いに結合した2層）、
- 平均厚さ $40\mu\text{m}$ および平均重量 35 g/m^2 を有するポリエチレン材料PEの第2外層（製剤側）を含む。

本発明による多層材料MM3は、概略的に[Ac-接着剤-AI-接着剤-AI-接着剤-PE]と表され得て、ここで材料の単一層は、厚さ $2\mu\text{m}$ で結合し、 2.00 g/m^2 の量で当業者に公知の接着剤を用いている。多層材料は、許容誤差 $\pm 6\%$ を有する厚さ $87\mu\text{m}$ および総重量 101.34 g/m^2 を有する（Giflex 1）。

20

30

【 0 0 7 4 】

2.2 本発明による多層材料MM4[AC-接着剤-AI-接着剤-AI-接着剤-PA-PE]（図2）。本発明による多層材料MM4は：

- 平均厚さ $14\mu\text{m}$ および平均重量 18.34 g/m^2 を有する酢酸セルロース材料ACの第1外層、
- 平均厚さ $9\mu\text{m}$ および平均重量 24.30 g/m^2 を各々有する2つのアルミ層を一緒に結合することにより得られるアルミニウム多層（互いに結合した2層）、
- 平均厚さ $15\mu\text{m}$ および平均重量 21 g/m^2 を有するポリアミド材料PAの層、
- 平均厚さ $40\mu\text{m}$ および平均重量 35 g/m^2 を有するポリエチレン材料PEの第2外層（製剤側）を含む。

40

本発明による多層材料MM4は、概略的に[Ac-接着剤-AI-接着剤-AI-接着剤-PA-接着剤-PE]と表され得て、ここで材料の単一層は、厚さ $2\mu\text{m}$ で結合し、 2.00 g/m^2 の量で当業者に公知の接着剤を用いている。多層材料は、許容誤差 $\pm 6\%$ を有する総厚 $117\mu\text{m}$ および総重量 122.34 g/m^2 を有する（Giflex 1）。

【 0 0 7 5 】

2.1および2.2における多層材料MM3およびMM4に関して、例として用いる酢酸セルロース材料（AC）（ACE GLOSS、ref. CGT014、標準EN13432およびASTM D 6400に従って保証される）は、 $14\mu\text{m}$ の厚さ、 18.34 g/m^2 の単位重量、 $0.15\sim 0.30$ の摩擦係数（COF）ASTM D 1894、 $34\sim 38\text{ dyne/cm}$ の表面張力ASTM、 $80\sim 100\text{ Nmm}^{-2}$ の破断荷重ASTM D 882、 $25\sim 35\%$ の破

50

断時伸び率ASTM D 882、2300～2800 Nmm⁻²の引張弾性率 ASTM D 882、0.010 Nの裂け始め
ASTM D 1938、0.006 Nの引裂き伝播ASTM D 1938を有する。特性を表4に示す。

【表 4】

表4

熱的特性		用いた方法	測定単位	値
線収縮率 (115℃、10分)	MD	社内法	%	—
寸法安定性 (20時間、80℃、95%RH)	MD	社内法	%	2.15
軟化温度		社内法	℃	約130
ガラス転移温度		社内法	℃	約120

10

【 0 0 7 6 】

吸湿性ポリアミド材料PAの例を次の表5に示す。

【表 5】

表5

特性		単位	公称	方法	条件
機械的特性					
公称厚さ		μ	15.0	Kolon法	
単位重量		g/m^2	17.4		
密度		kg/dm^3	1.16	ASTM D-792	
降伏		m^2/kg	57.4		
破断時伸び率	MD	%	140	ASTM D-882	
	TD	%	130		
引張強度	MD	kg/cm^2	28	ASTM D-882	
	TD	kg/cm^2	29		
熱的特性					
熱収縮率（熱水による）	MD	%	3.0	Kolon法	100℃、30分
	TD	%	3.0		
表面特性					
摩擦係数		μs	0.55	ASTM D-1894	
摩擦係数		μk	0.55	ASTM D-1894	
ぬれ張力		dyne/cm	54	ASTM D-2578	
光学特性					
ヘイズ		%	最大4.0	ASTM D-1003	
標準的ロール提供					
厚さ μ		コアmm	長さmm	外径mm	
15		152	12000	530	

20

30

40

【 0 0 7 7 】

本明細書で用いるポリエステル材料PET (ポリエチレンテレフタレート) の例を次の表6に示す。

【表 6】

表6

特性		単位	公称	方法	条件
機械的特性					
公称厚さ		μ	12	PTL法	
引張強度	MD	kg/cm ³	2200	ASTM D-882	
	TD	kg/cm ³	2300		
破断時伸び率	MD	%	125	ASTM D-882	
	TD	%	120		
熱的特性					
熱収縮率	MD	%	2.0	ASTM D-1204	150℃/30分
	TD	%	0.0		
表面特性					
表面張力：化学的处理側		dyne/cm	56	ASTM D-2578	
表面張力：コロナ処理側		dyne/cm	52	ASTM D-2578	
静摩擦係数			0.48	ASTM D-1894	
動摩擦係数			0.44	ASTM D-1894	
物理化学的特性					
光透過率		%	90	ASTM D-1003	
密度		g/cm ³	1.4		
光学特性					
ヘイズ		%	2.5		
バリエー特性					
O2透過性		cc/m ² .日	130	ASTM D 3985-95	37.7℃0%RH
WVTR		g/m ² .日	40	ISO 15106-1:03	23℃90%RH
降伏特性					
降伏		m ² /kg	59.7	Polyplex法	
標準のロール提供					
厚さ μ		コアmm	長さmm	外径mm	
12		76	12000	450	
12		152	18000	570	
12		152	24000	650	

10

20

30

【 0 0 7 8 】

本明細書で用いるポリエステル材料PET（ポリエチレンテレフタレート）の例を次の表7に示す。

【表 7】

表7

特性		単位	公称	方法	条件
機械的特性					
公称厚さ		μ	12	PTL法	
降伏		m^2/kg	59.6	Polyplex法	
単位重量		g/m^2	16.80		
密度		g/m^3	1.4		
破断時伸び率	MT	%	130	ASTM D-882	
	DT	%	125		
引張強度	MT	kg/cm^2	2200	ASTM D-882	
	DT	kg/cm^2	2300		
熱的特性					
熱収縮率	MT	%	2.0	ASTM D-1204	150℃/30分
	DT	%	0.2		
表面特性					
静摩擦係数A-B			0.52	ASTM D-1894	
動摩擦係数A-B			0.40	ASTM D-1894	
表面張力（コロナ処理側）		dyne/cm	52	ASTM D-2578	
光学特性					
ヘイズ		%	2.3	ASTM D-1003	
光透過率		%	88	ASTM D-1003	
バリエー特性					
WVTR		$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$	40	ISO 15106-I:03	23℃90%RH
O2透過性		$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$	130	ASTM D-3985-95	23℃0%RH
標準的ロール提供					
厚さ μ		コアmm	長さm	外径mm	
12		76	6000	325	
12		76	12000	450	
12		152	18000	570	
12		152	24000	650	
12		152	36000	785	

10

20

30

【0079】

2.1および2.2における多層材料MM3およびMM4に関して、ポリエチレン材料PEは表1に示す特性を有する。

【0080】

2.1および2.2における多層材料MM3およびMM4に関して、図1および2においてGと称される接着剤は、例えば、触媒CA-350 -COIM DEUTSCHLAND GmbHを有するタイプNOVACOTE NC-250-Aの2成分の溶媒ベースポリウレタン接着剤である。用いられ得る溶媒は、ウレタングレードの酢酸エチルまたはアセトン（含水量0.1%未満）である。特性を表8AおよびB示す。

40

【表 8】

表8A

	NC-250-A	CA-350
性質	NCO	OH
固体含有量 [%]	60±1	na
25℃における粘度	400±150 (mPas)	21±3 DIN 4mm
溶媒	酢酸エチル	—
20℃における密度 [g/cm ³]	1.07	1.00
外観	透明	透明
混合比 [重量]	100	5

10

表8B

	固体含有量 [%]			
	30%	35%	40%	45%
NC-250-A [kg]	100	100	100	100
酢酸エチル [kg]	100	72	50	34
CA-350 [kg]	5	5	5	5
25℃における粘度DIN-4 Cup [sec.]	12	13	15	19

20

【 0 0 8 1 】

4つのタイプの多層材料MM1、MM2とMM3、MM4間の比較試験の目的は、外部の水分から製品の単離および保護の点で最良のタイプを評価することである。この改良はまた、製品の生存可能な細菌細胞の安全性およびそれ故に室温（T 25 ）における保存期間に影響を及ぼす。

【 0 0 8 2 】

アッセイの第1工程において、各タイプの多層材料MM1（従来材料）およびMM2について、50の封筒状袋50 gを製造し、各々が1：1の重量比でラクトバチルス・ラムノサス・GG（*Lactobacillus rhamnosus* GG）とラクトバチルス・アシドフィルス・LA02（*Lactobacillus acidophilus* LA02）の凍結乾燥製剤を含む。封筒状袋を室温（T 25 ）で貯蔵した。製品のパラメーター「自由水Aw」を3ヵ月ごとに評価した。データを表9に示す。

30

【表 9】

表9

製剤	バッチ	多層材料	開始時	3ヵ月目	6ヵ月目
			Aw	Aw	Aw
ラクトバチルス・ラムノサス・GG	FL020-13	MM1 従来	0.055	0.085	0.120
		MM2	0.055	0.060	0.066
ラクトバチルス・アシドフィルス・LA02	FL003-14	MM1 従来	0.030	0.070	0.100
		MM2	0.030	0.035	0.042

40

【 0 0 8 3 】

50

アッセイの第2工程において、乾燥FOS（フルクトオリゴ糖）（FL 007-14）を含む50の小袋を、MM2およびMM3と称する多層材料を用いて製造した。自由水Aw試験を実施しなければならない最も極端な条件をシミュレートするための参照として乾燥FOS（または乾燥マルトデキストリン）を選択した。理由は、FOSは極めて低い自由水値、0.03未満まで乾燥され得て、これは乾燥または凍結乾燥した細菌の場合得ることが困難であるためである。小袋を室温（T 25）で貯蔵した。製品FOSのパラメーター「自由水Aw」（自由水Aw：糖、アミド、ペクチン、タンパク質に結合しない水分子の部分であって、それ故に微生物代謝に直ちに利用可能であり、食品の特性に厳密に関連する）を最初は毎週、その後は毎月評価する。

設備：水活性測定装置AQUALABシリーズ3TE_Decagon。

データを表10に示す。

10

【表 10】

表10

製剤	バッチ	多層材料	開始時	1週目
			Aw	Aw
乾燥FOSまたは乾燥マルトデキストリン	FL007-14	MM2	<0.029	0.030
		MM3	<0.029	<0.029
製剤	バッチ	多層材料	2週目	3週目
			Aw	Aw
乾燥FOSまたは乾燥マルトデキストリン	FL007-14	MM2	0.030	0.032
		MM3	<0.029	<0.029
製剤	バッチ	多層材料	1ヵ月目	2ヵ月目
			Aw	Aw
乾燥FOSまたは乾燥マルトデキストリン	FL007-14	MM2	0.032	0.038
		MM3	<0.029	<0.029
製剤	バッチ	多層材料	3ヵ月目	6ヵ月目
			Aw	Aw
乾燥FOSまたは乾燥マルトデキストリン	FL007-14	MM2	0.040	0.042
		MM3	<0.029	<0.029
製剤	バッチ	多層材料	12ヵ月目	18ヵ月目
			Aw	Aw
乾燥FOSまたは乾燥マルトデキストリン	FL007-14	MM2	0.045	0.048
		MM3	<0.029	<0.029
製剤	バッチ	多層材料	24ヵ月目	
			Aw	
乾燥FOSまたは乾燥マルトデキストリン	FL007-14	MM2	0.050	
		MM3	<0.029	

20

30

40

【0084】

図3、4、5および6に示されるものとして実施態様により表される、本発明による多層材料についても、本願出願人によってT 25における安定性について同様の結果が得られた。

【表 1 1】

表11

特性	典型値 - 表面と平行	典型値 - 表面に垂直	測定単位
密度	2.2	2.2	grams/cc
炭素含有量	>99.5	>99.5	パーセント
熱伝導率	3,000	6	ワット/メーター・K
熱膨張 (CTE)	$4 \sim 6 \times 10^{-6}$	$0.5 \sim 1.0 \times 10^{-6}$	m/m/deg.-K
引張弾性率	1,000	na	GPa
引張強度	5	na	GPa
電気伝導率	10^7	10^2	ジーンズ/メーター

10

【図面の簡単な説明】

【0085】

(原文に記載なし)

【図 1】

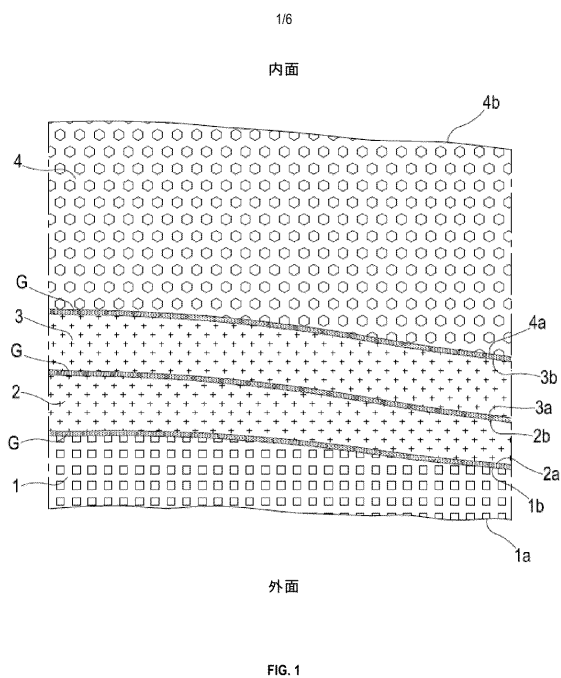


FIG. 1

【図 2】

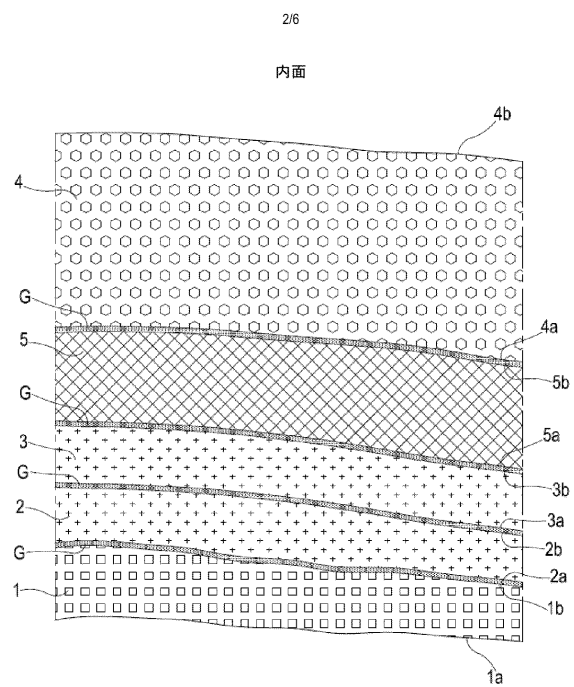


FIG. 2

【図 3】

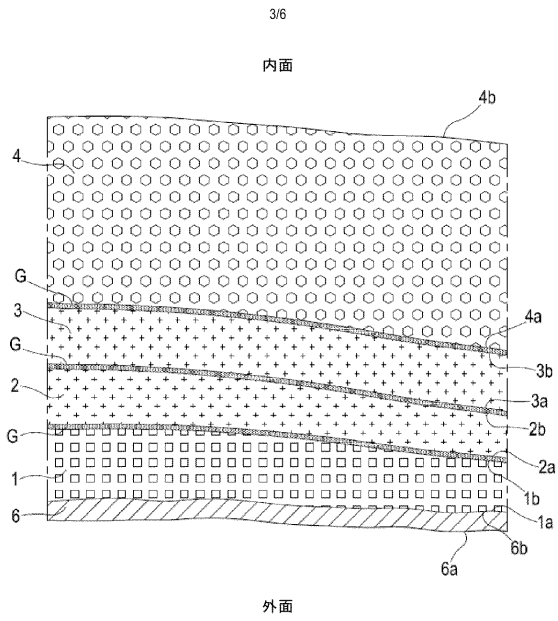


FIG. 3

【図 4】

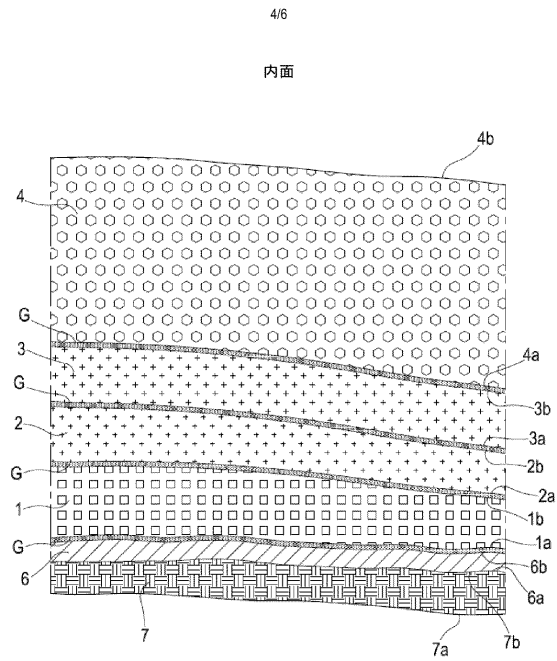


FIG. 4

【図 5】

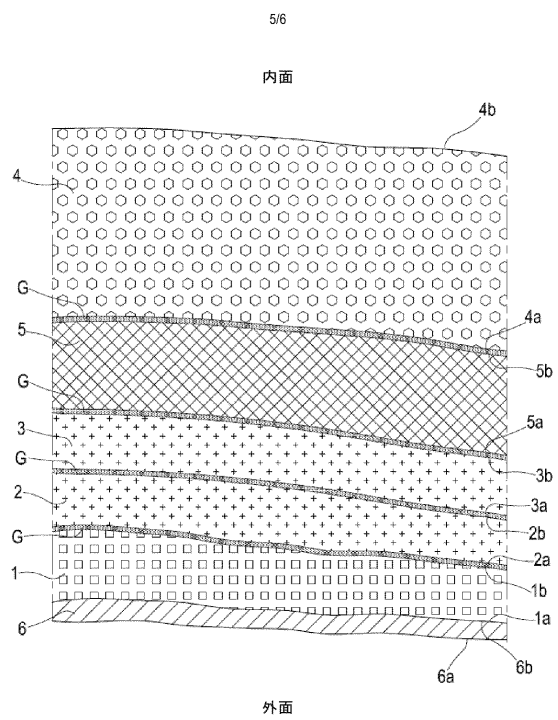


FIG. 5

【図 6】

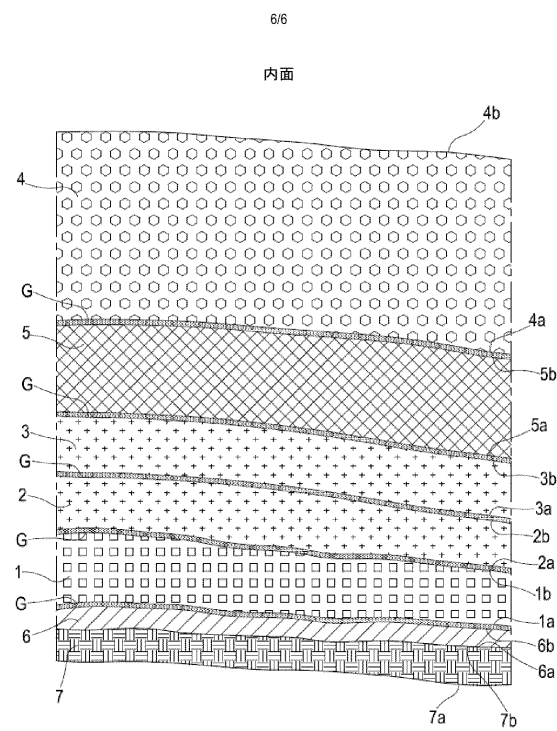


FIG. 6

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2015/057548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B15/08 B32B15/085 B32B15/088 B32B15/20 B32B23/04
 B32B27/32 B32B23/20

ADD.

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)

B32B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/231300 A1 (MOGNA GIOVANNI [IT]) 21 August 2014 (2014-08-21) paragraphs 1-3, 13-15, 45, 46, 48, 58, 61, 62, 66-68, 71; claim 1 -----	1-13
A	EP 0 002 692 A1 (BAYER AG [DE]) 11 July 1979 (1979-07-11) page 2, paragraphs 3,5; page 3, paragraphs 1,6; page 4, paragraph 1; claims 1, 3, 7 -----	1-13
A	US 4 224 367 A (SCHOLLE WILLIAM R) 23 September 1980 (1980-09-23) column 1, lines 7-30; column 3, lines 39-54; column 4, lines 13-28 -----	1-13
A	EP 0 154 428 A2 (CAMVAC HOLDINGS LTD [GB]) 11 September 1985 (1985-09-11) page 1; page 3, lines 6-23; example 8; claim 1 -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2016

Date of mailing of the international search report

13/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barenbrug, Theo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/057548

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2014231300	A1	21-08-2014	CN	103826843 A		28-05-2014
			EP	2758233 A1		30-07-2014
			RU	2014110640 A		27-10-2015
			US	2014231300 A1		21-08-2014
			WO	2014023995 A1		13-02-2014

EP 0002692	A1	11-07-1979	DE	2757370 A1		05-07-1979
			EP	0002692 A1		11-07-1979
			JP	S5491582 A		20-07-1979

US 4224367	A	23-09-1980	DE	2920456 A1		06-12-1979
			JP	S54159096 A		15-12-1979
			US	4224367 A		23-09-1980

EP 0154428	A2	11-09-1985	AU	573778 B2		23-06-1988
			AU	3903485 A		05-09-1985
			DE	3579332 D1		04-10-1990
			DK	95985 A		03-09-1985
			EP	0154428 A2		11-09-1985
			ES	8602488 A1		16-03-1986
			JP	S60217962 A		31-10-1985
			NZ	211155 A		30-09-1987
			ZA	8501252 A		30-10-1985

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/20 (2006.01)		B 3 2 B 15/20	
B 3 2 B 27/34 (2006.01)		B 3 2 B 27/34	
B 3 2 B 27/36 (2006.01)		B 3 2 B 27/36	

(81) 指定国 AP(BW, 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, MC, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ジョヴァンニ・モーニャ

イタリア、イ - 2 8 1 0 0 ノヴァーラ、ノヴァーラ、ヴィア・エ・マッティ 3 番、プロバイオティカル・ソチエタ・ペル・アツィオーニ内

F ターム(参考) 3E067 AB01 AB81 AB83 BA12A BB12A BB14A BB15A BB25A CA05 CA06
CA12 CA24 EA06 FA01 FB07 GD01 GD07
3E086 AC06 AC07 AD01 AD08 BA04 BA13 BA15 BB02 BB05 BB21
BB51 CA01 CA27 CA28 CA35 DA08
4F100 AA37E AB10B AB10C AJ06A AK04D AK42E AK46E AR00E BA04 BA05
BA07 BA10A BA10D BA10E BA11 GB15 JD15E YY00A YY00B YY00C
YY00E