

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7001592号
(P7001592)

(45)発行日 令和4年1月19日(2022.1.19)

(24)登録日 令和3年12月28日(2021.12.28)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 29/00 (2006.01)

B 3 2 B 29/00

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D 65/40

D

請求項の数 13 (全44頁)

(21)出願番号	特願2018-527139(P2018-527139)	(73)特許権者	391053799
(86)(22)出願日	平成28年11月25日(2016.11.25)		テトラ ラパル ホールディングス アンド
(65)公表番号	特表2019-503890(P2019-503890		ファイナンス エス エイ
	A)		スイス連邦 CH - 1 0 0 9 プリー ア
(43)公表日	平成31年2月14日(2019.2.14)		ヴェニユ ジェネラル - ギザン 7 0
(86)国際出願番号	PCT/EP2016/078755		7 0 Avenue General G
(87)国際公開番号	WO2017/089508		uisan, CH - 1 0 0 9 Pull
(87)国際公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)		y, Switzerland
審査請求日	令和1年11月25日(2019.11.25)	(74)代理人	100151105
(31)優先権主張番号	15196867.4		弁理士 井戸川 義信
(32)優先日	平成27年11月27日(2015.11.27)	(74)代理人	100108453
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 村山 靖彦
		(74)代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74)代理人	100133400

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ラミネート包装材料及び該包装材料から製造された包装容器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱封止を行って無菌の包装容器を形成するための、液体食品又は半液体食品用のセルローススペースのラミネート包装材料(10a; 10b; 10c; 10d)であって、紙、板紙、その他のセルローススペース材料から作製されたバルク材料層(11a; 11b; 11c; 11d)と、

包装される食品と直接接触することが想定される熱可塑性ポリマーから作製された液密性の熱封止可能な最内層(15a; 15b; 15c; 15d)と、

前記バルク材料層と前記最内層との間でラミネートされたバリア層(12 - 13 - 14(a; b; c; d))と、

を備え、

前記バリア層は、プレコーティング材料(13a; 13b; 13c; 13d)でコートされた上、プレコーティング表面上で気相蒸着バリアコーティング(14a; 14b; 14c; 14d)でさらにコートされている、密な面のバリア紙(12a; 12b; 12c; 12d)であり、プレコーティング材料は、ポリビニルアルコール(PVOH)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、デンプン及びデンプン誘導体、ナノ/マイクロ小繊維セルロースやナノ結晶質セルロースなどのセルロース及びセルロース誘導体、その他の多糖類及び多糖類誘導体、塩化ポリビニリデン(PVDC)、並びにポリアミドから成る群から選択されたバリア材料であり、

前記密な面のバリア紙(12a; 12b; 12c; 12d)は、密度が800kg/m³

以上、表面平滑性の値が 300 mL / 分 ベントセン (ISO 8791-2) 未満、厚さが $60 \mu\text{m}$ 以下、坪量が 60 g / m^2 以下、湿潤強度が $0.4 \sim 0.6 \text{ kN / m}$ (ISO 3781)、透気度が 2.0 nm / Pas 未満 (SCAN P26) である、ラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

【請求項 2】

前記密な面のバリア紙は、厚さが $20 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、坪量が $20 \sim 40 \text{ g / m}^2$ 、例えば $25 \sim 35 \text{ g / m}^2$ である、請求項 1 に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

【請求項 3】

前記密な面のバリア紙は、ベントセン表面平滑性の値が 250 mL / 分 以下、例えば 200 mL / 分 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

10

【請求項 4】

前記密な面のバリア紙材料は、引張強度が、交差方向 CD において $40 \sim 80 \text{ MPa}$ 、例えば $50 \sim 70 \text{ MPa}$ 、例えば $55 \sim 65 \text{ MPa}$ であり、機械方向 MD において $140 \sim 180 \text{ MPa}$ 、例えば $150 \sim 170 \text{ MPa}$ 、例えば $155 \sim 165 \text{ MPa}$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

【請求項 5】

前記密な面のバリア紙材料は、透気度が 1.8 nm / Pas 未満、例えば 1.7 nm / Pas 以下、例えば $0.1 \sim 1.7 \text{ nm / Pas}$ (SCAN P26) である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

20

【請求項 6】

前記密な面のバリア紙材料は、引裂抵抗が機械方向 MD においても交差方向 CD においても 200 mN 未満 (ISO 1974) である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

【請求項 7】

前記熱封止可能な最内層の前記熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィンであり、例えばポリエチレンであり、例えばメタロセン触媒鎖状低密度ポリエチレン (m-LLDPE) と低密度ポリエチレン (LDPE) とのブレンドである、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

30

【請求項 8】

前記密な面のバリア紙は、熱可塑性ポリマー、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレン、例えば低密度ポリエチレン (LDPE) の結合層 (19a、19b; 19c; 19d) により、前記バルク材料層にラミネートされている、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

【請求項 9】

前記密な面のバリア紙は、気相蒸着バリアコーティング、例えば金属アルミニウムコーティングでコートされている、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

40

【請求項 10】

プレコーティングバリア材料は、PVOH であり、気相蒸着コーティングは、光学密度が 1.5 より大きく、例えば 1.8 より大きく、例えば 2 より大きく、例えば 2 ～ 3 である金属化コーティングである、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

【請求項 11】

前記バルク材料層は、前記ラミネート包装材料内のサンドイッチ構造におけるスペーサ層として機能するセルローズ材料層を備え、前記スペーサ層の密度は、 750 kg / m^3 未満、例えば 700 kg / m^3 未満である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (10a; 10b; 10c; 10d)。

50

【請求項 1 2】

スペーサ層は、密度が $100 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $200 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $300 \sim 400 \text{ kg/m}^3$ の、発泡成形プロセスにより作製された繊維層である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料 (1 0 a ; 1 0 b ; 1 0 c ; 1 0 d)。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載のラミネート包装材料を備える、液体食品又は半液体食品用の包装容器 (3 0 a ; 3 0 b ; 3 0 c ; 3 0 d)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、バリア紙層を有する液体又は半液体用のラミネート包装材料、及び当該ラミネート包装材料を製造するための方法に関する。

【0002】

さらに、本発明は、ラミネート包装材料を備える包装容器又はその全体がラミネート包装材料から作製された包装容器に関する。特に、本発明は、ラミネート包装材料を備える、液体食品の包装を想定した包装容器に関する。

【背景技術】

【0003】

液体食品用の単回使用の使い捨て型の包装容器は、板紙又はカートンベースの包装ラミネートから生産されることが多い。このような一般的に浮かぶ包装容器の一つは、商標 Tetra Brik Aseptic (登録商標) を付して市場に出されており、長期間の大気保存用に販売されるミルクやフルーツジュースなどの液体食品の無菌包装のために広く採用されている。この既知の包装容器における包装材料は、通常、紙又は板紙のバルク層及び熱可塑性プラスチックの外側液密層を備えるラミネートである。例えば無菌包装及びミルクやフルーツジュースの包装を行う目的で、包装容器を気密性、特に酸素気密性とするために、これらの包装容器におけるラミネートは、通常、少なくとも一つの追加層、最も一般的にはアルミニウム箔を備える。

20

【0004】

ラミネートの内側、すなわちラミネートから生産される容器に充填される食品内容物に面する側には、アルミニウム箔に適用される最内層が存在し、当該最内の内側層は、接着性ポリマー及び/又はポリオレフィンなどの熱封止可能な熱可塑性ポリマーを備える一つ又は複数の部分層から成るものであってよい。バルク層の外側にも、熱封止可能な最外ポリマー層が存在する。

30

【0005】

包装容器は、一般に、ウェブ又は既成の包装材料ブランクから充填封止パッケージを形成する種類の、現代の高速包装機により生産される。こうして、包装容器は、内側の熱封止可能な最内熱可塑性ポリマー層を一つに溶接することにより、ウェブの長手方向の両縁を重畳接合部で互いに一体化させることで、ラミネート包装材料のウェブをチューブ状に変形させることにより生産され得る。このチューブは、予定された液体食品で充填された後、互いに所定の距離においてチューブ中の内容物の高さより下でチューブの横方向の封止を繰り返すことにより、個々のパッケージに分割される。各パッケージは、横方向の封止に沿って切開することによりチューブから分離され、包装材料において準備された折り目線に沿って折り曲げ成形することにより、所望の幾何学的構成、通常は平行六面体又は直方体の構成とされる。

40

【0006】

この連続してチューブ成形、充填・封止、包装を行う方法に係るコンセプトの主な利点は、ウェブがチューブ成形の直前に連続的に殺菌され得るので、無菌包装の方法、すなわち、充填される液体内容物及び包装材料そのものにおいて細菌が減少する方法であって、充填されたパッケージが、充填された製品中で微生物が成長するリスクなしに室温でも長時

50

間保存可能となるように、充填された包装容器が清潔な条件下で生産される方法が可能になるという点である。Tetra Brik（登録商標）タイプの包装法の別の重要な利点は、上述のように、費用効果に相当影響がある連続的な高速包装が可能になるという点である。

【0007】

敏感な液体食品、例えばミルクやジュース用の包装容器も、本発明のラミネート包装材料のシート状ブランク又は既製のブランクから生産することができる。まずブランクを組み上げて開放管状の容器カプセルを形成し、当該容器カプセルの一方の開放端が一体の端部パネルの折り曲げ及び熱封止によって閉じられることにより、平坦に折り曲げられる包装ラミネートの管状ブランクからパッケージが生産される。このように閉じられた容器カプセルに、当該容器カプセルの開放端を通して問題の食品、例えばジュースが充填され、その後、対応する一体の端部パネルに対してさらなる折り曲げ及び熱封止を行うことにより、容器カプセルが閉じられる。シート状及び管状のブランクから生産される包装容器の一例は、従来のいわゆる切妻頂部パッケージである。この種類のパッケージであってプラスチックから作製された成形頂部及び／又はスクリューキャップを有するものもある。

10

【0008】

包装ラミネートにおけるアルミニウム箔の層は、大部分の高分子ガスバリア材料よりも格段に卓越したガスバリア特性を提供する。液体食品用の無菌包装のための従来のアルミニウム箔ベースの包装ラミネートは、その性能レベルにおいて、今日の市場で入手可能なものの中では依然として最も費用効率の高い包装材料である。

20

【0009】

このような箔ベースの材料と張り合うような他の任意の材料は、原料に関して費用効率が高く、食品保存特性が同じくらいであり、十分に機械的に安定であり、包装ラミネートの完成品に変形させるにあたっての複雑さが同じくらい低いものでなければならない。

【0010】

今日の包装材料は、ポリマー層の厚さのダウングージ（down-gauging）を行ったり、アルミニウム箔バリアを一つ以上の異なるバリア層で交換しようとしたりすることにより、費用をさらに低下させることができるが、これは相当チャレンジングなことであることがわかっている。費用を節約するさらなる方法として、これまで液体用のカートン包装の分野では実際的ではないと考えられてきたものであるが、セルロース繊維材料の種類及び／又は量によるセルロースベースのバルク層のダウングージに基づく方法がある。この方法では、通常、機械的強度や包装の一体性、材料バリア特性といった重要な性質が損なわれるおそれがあり、これまでは、前進するためにあまり有益な方法であるとは考えられていなかった。しかしながら板、紙は、液体用のカートン包装材料の主要部であるとともに、包装材料全体の費用の主要部を代表するものでもある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記に鑑みて、液体食品又は半液体食品用のセルロースベースのラミネート包装材料の費用を低減する新しい方法を実現することが本発明の目的である。

40

【0012】

液体用のカートンラミネート包装材料における必要性を満たす十分な機械的安定性並びに良好な（又は向上した）バリア特性及び一体性を有する、費用効率が高いセルロースベースのラミネート包装材料を提供することもまた、本発明の一般的な目的である。

【0013】

良好な機械的性質及び良好な酸素バリア特性を有し、遊離脂肪酸の移動に対するバリア性が向上した、コスト削減可能なセルロースベースのラミネート包装材料を提供することが本発明の具体的な目的である。

【0014】

このようなラミネート包装材料であって、再生可能な生物学的材料に基づく材料、すなわ

50

ち化石原料を利用しない原料の量が増加したものを低コストで提供することが本発明のさらなる目的である。

【 0 0 1 5 】

さらなる目的は、このような従来の包装ラミネートに匹敵する機械的強度及びバリア特性を有するダウングージされたバルク層又はコア層に基づくセルロースベースのラミネート包装材料を提供することである。ここで、当該バルク層自体は、従来の液体用の包装板紙と比較して抑制された機械的強度、例えば低い曲げ剛性を有する。

【 0 0 1 6 】

大気条件下で栄養の品質を向上させるか又は維持しながら液体食品の長期保存のための無菌の包装容器を製造する目的で、最適な圧縮強度及び曲げ剛性を有する、費用効率が高く、箔を使わない、セルロースベースの熱封止可能な包装ラミネートを提供することが、本発明の特別な目的である。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

これらの目的の一部又は全部が、添付の特許請求の範囲において規定されるような、ラミネート包装材料を製造する方法、当該方法により得られる包装材料、及び当該包装材料から作製される包装容器により、本発明に従って実現可能である。

【 0 0 1 8 】

本発明に関連して「長期の保存 (long-term storage)」との語が用いられる場合、包装容器が、少なくとも1か月間又は2か月間、例えば少なくとも3か月間、好ましくはさらに長期間、例えば6か月間、例えば12か月間又はより長期間、周囲条件において、パックされた食品の品質、すなわち栄養価、衛生上の安全性、及び味を保つことができなければならないことを意味するものである。

【 0 0 1 9 】

「パッケージの一体性 (package integrity)」との語は、パッケージの耐久性、すなわち包装容器の漏出又は破損に対する耐性を広く意味するものである。この特性に対する貢献の主なものは、包装ラミネート内で、ラミネート包装材料の隣接する層間に良好な内部接着性があることである。別の貢献は、材料層内のピンホール、断裂などの欠陥に対する材料の耐性に起因するものであり、さらに別の貢献は、包装容器の成形時に材料が一つに封着されることで形成される封止接合部の強度に起因するものである。このため、ラミネート包装材料そのものに関しては、一体性特性は、各ラミネート層とその隣接層との接着性及び個々の材料層の性質が主に中心となる。

【 0 0 2 0 】

「液体食品又は半液体食品 (liquid or semi-liquid food)」との語は、一般に、流動性の内容物を有する (任意選択で食品の一部を含んでもよい) 食品を指す。乳製品及びミルク、大豆飲料、米飲料、グレイン・シードドリンク、ジュース、ネクター、スティールドリンク、エナジードリンク、スポーツドリンク、コーヒー又は茶飲料、ココナッツ水、茶飲料、ワイン、スープ、ハラペニョ、トマト、ソース (パスタソースなど)、豆油、並びにオリーブ油が、想定される食品の非限定的な例である。

【 0 0 2 1 】

包装材料及び包装容器に関連して用いられる「無菌の (aseptic)」との語は、微生物が取り除かれ、不活性化され、又は殺されている条件を指す。微生物の例は、細菌及び孢子である。一般に、製品が包装容器に無菌でパッキングされる際には、無菌プロセスが使用される。

【 0 0 2 2 】

「熱封止する (heat-sealing)」との語は、熱可塑性材料の一表面を別の熱可塑性表面に溶接するプロセスを指す。熱封止可能な材料とは、適切な条件下で (例えば、十分な熱及び圧力が加えられた条件下で)、別の適切な熱可塑性材料に対して押し付けられて接触している場合に封止を形成することができるべきものである。適切な加熱は、誘導加熱手段や超音波加熱手段、その他の従来の接触加熱手段や対流加熱手段、例えば高

10

20

30

40

50

温空気により実現され得る。

【 0 0 2 3 】

「バルク層」との語は、通常、最も厚い層、又は複数層ラミネートにおいて最も多くの材料を含有する層、すなわち、ラミネート及び当該ラミネートから折り曲げた包装容器の機械的性質及び寸法安定性に最も寄与する層を意味する。本発明の文脈においては、「バルク層」との語はまた、サンドイッチ構造において厚さ方向の距離がより大きな層であって、さらに、このような機械的性質及び寸法安定性が十分に得られるように、バルク層の両側においてより大きなヤング率を有する安定化用フェイシング層 (s t a b i l i s i n g f a c i n g l a y e r) と相互作用するものを意味し得る。

【 0 0 2 4 】

「スペーサ層」とは、ヤング率及び密度が大きな著しく薄い材料層間に距離又は空間を形成する層である。薄い材料層とは、例えば、スペーサ層の両側に配置された高密度及び高引張剛性の紙層、箔、又はフィルム、すなわち剛性及び安定性を提供する層、いわゆるフェイシング層 (f a c i n g l a y e r) である。スペーサ層は、固有の曲げ剛性が低いか又は抑制されているので、それ自体は、ラミネート包装材料の曲げ剛性に直接それほど寄与するものではない。しかしながら、間接的には、スペーサ層は、両側において隣接する層又はラミネートされた層と相互作用することにより、かなりの程度寄与し得る。これらの層のいくつかは、スペーサ層と比較してヤング率が大きい厚さは小さい。サンドイッチ構成においては、スペーサ層の各側において少なくとも一つのこのようなフェイシング層又は剛性増進層が存在することが重要である。スペーサ層が非常に低密度で、それ自体が曲げ剛性特性により寄与していない場合には、スペーサ層の各側に一つのフェイシング層が必要である。紙フェイシング層 (p a p e r f a c i n g l a y e r s) 間の距離が増加すると、ラミネートサンドイッチ構造の屈曲強度及び曲げ剛性も増加する。

【 0 0 2 5 】

「バルク層」は、バルク内に「スペーサ層」及びさらに組み合わせられた層を備えてもよいが、スペーサ層と同じものであってもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明の第 1 態様によると、熱封止を行って無菌の包装容器を形成するための、セルローススペースの液体食品又は粘性食品用のラミネート包装材料であって、紙、板紙その他のセルローススペース材料から作製されたバルク材料層と、熱可塑性ポリマーから作製された液密性の熱封止可能な最内層と、包装される食品と直接接触することが想定される最内ポリマー層と、ラミネート包装材料の曲げ剛性に対して追加で寄与するためにバルク層と最内層との間でラミネートされたバリア層と、を備え、バリア層は、密度が 800 kg/m^3 以上、表面粗さ (滑らかさ) 値が 450 mL/分 (ベントセン I S O 8 7 9 1 - 2) 未満、厚さが $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、坪量が 60 g/m^2 以下の、密な面の (c o m p a c t - s u r f a c e) バリア紙である、ラミネート包装材料が提供される。

【 0 0 2 7 】

密な面のバリア紙は、厚さが $20\sim40\text{ }\mu\text{m}$ であってよく、坪量が $20\sim40\text{ g/m}^2$ 、例えば $25\sim35\text{ g/m}^2$ 、例えば $25\sim30\text{ g/m}^2$ であってよい。

【 0 0 2 8 】

さらに、密な面のバリア紙は、ベントセン表面粗さ値が 300 mL/分 ベントセン以下、例えば 250 mL/分 ベントセン以下、例えば 200 mL/分 ベントセン以下であってよい。

【 0 0 2 9 】

密な面のバリア紙材料は、交差方向 C D において $40\sim80\text{ MPa}$ 、例えば $50\sim70\text{ MPa}$ 、例えば $55\sim65\text{ MPa}$ 、機械方向 M D において $140\sim180\text{ MPa}$ 、例えば $150\sim170\text{ MPa}$ 、例えば $155\sim165\text{ MPa}$ の引張強度を有し得る。これは、このような密な面のバリア紙が、アルミニウム箔と比べて幅あたり約 5 倍の力を支えることができ、このため液体用のカートン包装に望まれる機械的性質を有するサンドイッチ構造におけるフェイシング層として使用するために非常に良好なものであることを意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

また、密な面のバリア紙材料は、 $0.4 \sim 0.6 \text{ kN/m}$ (ISO 3781) の湿潤強度を有し得る。これは、滑らかで平らなバリア層を形成するために紙が例えばポリビニルアルコールなどの水性組成物でコートされた後乾燥される場合に利点となるものであり、このため、当該バリア紙材料は、組成物中の水をすべて適用した場合でも損傷を受けず、変形することもない。さらに、良好な湿潤強度のおかげで、過酸化水素バスでの殺菌処理中や湿潤又は高湿度の保存条件に露出されている場合など、ラミネート包装材料が湿潤環境を通過しなければならない場合に、縁部での過度な水分の吸い上げが抑えられる。

【 0 0 3 1 】

好ましくは、密な面のバリア紙材料の透気度は、 2.0 未満、例えば 1.8 未満、例えば 1.7 nm/Pas 以下、例えば $0.1 \sim 1.7 \text{ nm/Pas}$ (SCAN P26 に従って測定した場合) であり得る。この特性は、コーティング効率に対する最適なバリア性について、紙の坪量に対してバランスの取れたものとされる。密な面 (compact surface) とは、実質的に多孔性を有さない表面、すなわち表面に大きな孔がないものをいい、これにより、直接隣接する層又はコーティングの方を向く界面は、平らで、強くなり、ラミネートの厚さ寸法が明確に定まったものとなる。これはまた、グリース及び油が紙のセルロースネットワークへ移動することに対する抵抗性に非常に良く寄与し得る特徴である。

【 0 0 3 2 】

密な面のバリア紙材料の引裂抵抗は、機械方向 MD にも交差方向 CD にも 200 mN 未満 (ISO 1974) であり得る。当然、紙の厚さが減少すると引裂抵抗は減少し、厚さの値が小さくなると、開封ミシン目及びラミネートされたプレカットホールなどのカット/引裂開封の開封性が向上する。

【 0 0 3 3 】

密な面のバリア紙は、いわゆる耐グリース紙であってよいが、シリコーンやテフロン (登録商標) などの典型的なグリース耐性コーティングのうち任意のものでコートすべきではない。可能な限り滑らかで閉じられた非多孔性の表面を提供するために、紙の密な面が、製造プロセス中に、とりわけ機械加工、場合によっては化学的処理により提供された。これにより、密な面の紙は、Tappi 454 により 1200 秒未満、例えば $100 \sim 1000$ 秒、例えば $200 \sim 1000$ 秒のグリース抵抗性を有し得る。

【 0 0 3 4 】

熱封止可能な最内層の熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、例えばメタロセン触媒鎖状低密度ポリエチレン (m-LLDPE) と低密度ポリエチレン (LDPE) とのブレンドであってよい。ポリオレフィン最内層が密な面のバリア紙に直接適用されると、ラミネート材料のバリア特性の著しい増加が見られる。

【 0 0 3 5 】

さらに、密な面のバリア紙の他面は、熱可塑性ポリマー、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレン、例えば低密度ポリエチレン (LDPE) の結合層によりバルク層にラミネートされ得る。このようにして、密な面のバリア紙は、ラミネートバリア紙材料の酸素バリア特性がさらに増加するように、ポリオレフィン層間に包まれる。

【 0 0 3 6 】

密な面のバリア紙が熱可塑性ポリマー溶融物で押出成形コートされると、バリア紙の酸素バリア特性が単に組み合わせた場合よりも増加することにより、得られるバリア特性が予想し得ないほど良好なものとなる。さらに驚くべきことに、純粋なアルミニウム箔バリア又は金属化層バリアの場合とは大きく異なり、このようなバリア紙自体によりラミネートにおいて提供される酸素バリアレベルは、従来の液体用の包装板紙を何とかして直接置き換えて使用した場合に機械的性能が不十分となるバリア紙及びバルク材料を備えるラミネート材料のパッケージに成形した後も損なわれないことがわかった。低コストのバルク材料は、例えば、一つ以上の機械的性質が劣化し得る。例えば、低密度の場合などに、曲げ剛性が低くなったり厚さ方向における圧縮強度が低下したりすることにより、隣接するバ

10

20

30

40

50

リア層に対してバルク層が与える支持性及び安定性が低下する。一方、バルク層はまた、従来の液体用の板紙によると、過度に堅く、折り曲げ抵抗性が大きすぎて、必要に応じて折り曲げ成形されることができない場合もある。密な面のバリア紙自体の酸素バリア性のレベルは、一部の製品及び充填されたパッケージの一部の限定的な保存可能期間に対してしか十分でない場合もあるが、これらの初期バリア特性は、寸法安定性の低い包装容器からの張力及び応力を耐え切るものである。これは、酸素バリア特性が、初期に他の高密度の紙よりも良好であるだけでなく、この良好な酸素バリア特性が包装ラミネートへのラミネーション後もパッケージへの充填、成形、封止後も維持されるように、このような紙のとりわけ厚さ、密度、引張強度、及び表面粗さの性質が、良くバランスの取れたものであり得ることを示す。

10

【0037】

密な面のバリア紙は、気相蒸着バリアコーティング、例えば金属化コーティングでさらにコートされ得る。酸素バリア特性が金属化コーティングによりさらに改善されるわけではないが、多数の食品の包装材料に必要とされる光バリア特性が紙に付与される。一方、本発明の密な面のバリア紙の酸素バリア特性は、物理的金属気相蒸着コーティングプロセスによっては劣化しない。酸素バリアの劣化は、従来、他の同様の高坪量の高密度プレコート紙の金属化を行った場合に観測されており、本件においてもそうなるであろうと予想されていたところ、本発明のバリア紙は、この点においても卓越した驚くべき能力を示した。このように、本発明の密な面の金属化バリア紙は、酸素バリア性及び卓越した光バリア性の両方を呈する。

20

【0038】

代替的な実施形態では、バリア紙は、プラズマ増強化学気相蒸着（PECVD）プロセスにおいてダイヤモンドライクカーボンコーティング（DLC）でコートされ得る。

【0039】

別の実施形態によると、密な面のバリア紙は、まず、バリア材料のプレコーティングでコートされ、次いで、当該プレコーティング表面に気相蒸着バリアコーティングでさらにコートされる。

【0040】

プレコーティングは、好ましくは、バリア性ポリマー組成物の分散液又は溶液コーティングにより少量が適用される。プレコーティングバリア材料は、ポリビニルアルコール（PVOH）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、デンプン及びデンプン誘導体、ナノ/マイクロ小繊維セルロース及びナノ結晶質セルロースなどのセルロース及びセルロース誘導体、その他の多糖類及び多糖類誘導体、塩化ポリビニリデン（PVDCl）、及びポリアミドから成る群から選択され得る。

30

【0041】

また、薄いプレコーティング層の溶融押出成形コーティングを行うことも可能である。ただし、押出成形コーティングによる僅か数マイクロメートルの薄い層のコーティングは難しく、また、紙の表面に対する結合性及びセルロース繊維ネットワークへの浸透性は、上述のような親水性ポリマーを用いた、湿潤性の、好ましくは水性のいわゆる「液体フィルムコーティング」ほど良好なものではない場合がある。

40

【0042】

特定の実施形態では、プレコーティングバリア材料は、約 $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、例えば $1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の PVOH プレコーティング、であり、気相蒸着コーティングは、光学密度が 1.5 より大きく、例えば $1.8 \sim 3$ 、例えば $2 \sim 3$ 、例えば 2.5 の金属化コーティングである。このようなコーティングの組合せは、熱可塑性ポリマー、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレンにラミネートされた場合に、非常に良好な酸素バリア性を呈することがわかった。同じコーティングの組合せが、別の薄い紙又は同様の高密度の紙との関連で良好な酸素バリア性の目的を提供するものとは証明されていなかったもので、これもまた驚くべきことであった。非常に驚くべきことに、出願人は実際に、相乗的に協働で作用することによりアルミニウム箔と同等の酸素バリア特性を提供する紙基材とコーティングと

50

の組合せを見出した。これは、今日用いられる従来の液体用のカートンラミネートよりも機械的安定性及び寸法安定性が低く、バリア特性の劣化が予想されたラミネート包装材料についても同様であった。密な面のバリア紙のバリアコーティングにクラック又は欠陥が生じる場合があるが、紙基材自体の基本レベルの酸素バリア性は保たれ得る。さらに、金属化層は、PVOHのプレコーティング層と比べて、直接隣接するポリマーラミネート層、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレンに対してより良好な接着性界面を提供する。隣接するラミネート層に対するより良好な接着性は、DLC気体蒸着バリアコーティングによる有利な特性でもある。隣接するポリエチレン層をPVOH表面にラミネートするには、ポリエチレンとPVOHとの間に強い結合を形成するために接着性ポリマーが必要となり得るが、これは、バリア表面が金属化アルミニウム層又はDLC酸素バリアコーティングである場合には不要である。PVOHを直接ポリエチレンにラミネートする場合には、パッケージの横方向封止のところで材料の剥離が生じ得ることがわかっている。

【0043】

バルク層は、低密度セルロース材料層、又は別の何らかの形で機械的性質が不十分な低コストセルロース材料層を備え得る。当該層は、ラミネート包装材料内のサンドイッチ構造におけるスペーサ層として機能し、当該スペーサ層の密度は、 850 kg/m^3 未満、例えば 700 kg/m^3 未満である。

【0044】

バルク層は、丸溝ヒダ材料(f l u t t i n g m a t e r i a l)やライナーボード材料といったセルロースベースのボール紙材料のスペーサ層を備え得る。

【0045】

特定の実施形態では、スペーサ層は、発泡成形プロセスにより作製された、密度が $100\sim600\text{ kg/m}^3$ 、例えば $200\sim500\text{ kg/m}^3$ 、例えば $300\sim400\text{ kg/m}^3$ の繊維層であってよい。

【0046】

本発明の第2態様によると、本発明のラミネート包装材料を備える、液体食品、半液体食品、又は粘性食品用の包装容器が提供される。シート状又はウェブ状のブランクを、直方体その他の折り曲げ成形されたパッケージ又は単なるポーチパッケージへ折り曲げ成形することにより、包装容器の全体がラミネート包装材料から作製され得る。あるいは、プラスチックボトルトップなどと組み合わされる包装材料スリーブとして使用され得る。

【0047】

本発明の第3態様によると、セルロースベースの液体食品又は粘性食品用のラミネート包装材料を製造するための方法であって、

- a) 密な面のバリア紙をバルク層にラミネートするステップと、
- b) 熱封止可能な熱可塑性の最内ポリマー層を密な面のバリア紙の他面に適用するステップと、を含む方法が提供される。

【0048】

密な面のバリア紙は、接着性ポリマー又は接着性バインダー組成物から作製された少なくとも一つの層によりバルク層に結合される。

【0049】

このため、密な面のバリア紙は、熱可塑性結合層との溶融押出成形ラミネーションによりバルク層にラミネートされ得る。

【0050】

あるいは、密な面のバリア紙は、少量の水性接着性組成物を適用した後で、強制乾燥を行うことなく紙とバルク層とを押し合わせるによりこれらを互いに接着させるにより、バルク材料層にラミネートされ得る。

【0051】

本方法は、以下の追加ステップを含んでもよい。

- c) プリントされた装飾パターンを有するプリント基層を含むさらなる層を、バルク層の他側である外側に適用するステップ。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

バルク材料層の外側のプリント基層は、サンドイッチ構造におけるフェイシング層として機能し、バルク材料層のスペーサ層、並びにスペーサ層及びバルク材料層の反対側すなわち内側に位置する密な面のバリア紙と相互作用する、密度が 600 kg/m^3 より大きく坪量が 100 g/m^2 以下、例えば 80 g/m^2 以下、例えば 70 g/m^2 以下のさらなる紙であってよい。

【 0 0 5 3 】

より具体的な実施形態によると、本方法は、

a) 固有の曲げ剛性が低い又は抑制されており、密度が 850 kg/m^3 未満、例えば 750 kg/m^3 未満で、坪量が $60 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であるセルローススペーサ層を備える中央モジュールバルク材料のウェブを提供するステップと、

10

b) 少なくともプリント基層（装飾がプリント又は適用されていてもされていなくてもよい）を備える外側材料モジュールのウェブを提供するステップであって、外側材料モジュールは、バルク材料の一侧であってラミネート包装材料から作製される包装容器の外側を向く側となることが想定されている、ステップと、

c) 中央モジュールバルク材料のウェブの外側と外側材料モジュールのウェブとを互いにラミネートするステップと、

d) 外側材料モジュールに装飾を付加するステップと、

e) 少なくとも本発明により規定される密な面のバリア紙を備える内側材料モジュールのウェブを提供するステップであって、内側材料モジュールは、バルク材料の一侧であってラミネート包装材料から作製される包装容器の内側を向く側となることが想定されている、ステップと、

20

f) 内側材料モジュールのウェブと中央モジュールバルク材料のウェブの内側とを互いにラミネートするステップと、

g) 透明で液密性の最外保護層を外側材料モジュールの外側に適用するステップと、

h) 熱可塑性の液密性の熱封止可能な最外層を内側材料モジュールの内側に適用するステップと、

i) このようにして、さらにリールに巻き付けるためにセルローススペースの液体食品又は粘性食品用のラミネート包装材料のウェブを得るステップと、

を含むことができ、

30

スペーサ層は、ラミネート包装材料内のサンドイッチ構造の中央を構成し、当該サンドイッチ構造は、スペーサ層の内側に紙フェイシング層として配置された密な面のバリア紙であって、スペーサ層の外側に配置されたさらなるフェイシング層と相互作用するバリア紙を有し、紙フェイシング層及びさらなるフェイシング層は、スペーサ層に比べて著しく厚さが小さいがヤング率が大きい。

【 0 0 5 4 】

ラミネーション組立の観点からは上記の順番が有益と考えられるが、本方法の各ステップは任意の順番で行われてよい。あるいは、内側材料モジュール及び外側材料モジュールは、スペーサ層を備えるかスペーサ層から成るバルク層を有する、低密度で比較的敏感な中央モジュールが、2回のラミネーション操作に耐えることさえできればよいように事前作製されたもの、すなわちプレラミネートされたものであってもよい。低密度スペーサ層が圧力及び応力に対してより敏感であるので、包装ラミネートの完成までにラミネータステーションを通過する回数ができる限り少ない方が有利であり得る。特定の実施形態では、外側紙フェイシング層は、今日も従来のバルク板紙において行われているように、材料のより厚く嵩張った部分においてプレカットホール、開口、又はスリットを作製する際に一緒にプレカットされるようにするために、まずバルク層にラミネートすべきである。その結果、このようなプレカットホール、開口、又はスリットは、その後の操作でラミネートされるラミネート層（内側層、密な面のバリア紙、及び保護ポリマー最外層など）間に包まれる。

40

【 0 0 5 5 】

50

このような包装ラミネートがバルク層に引裂ミシン目、プレカットストローホール、又はプレカット開封ホールを有する場合に、当該ラミネートがバルク層の内側に密な面のバリア紙を有することにより、プレカットホール領域内において他の層から成るラミネート膜の開封性が向上するという特別な利点が存在する。開封器又はストローは、通常、カット特徴部又はスリット特徴部を有し、これにより、開封器のキャップ又はスクリュコルクをねじる／ひねるとプレカットホールにわたる膜がカットされるか引き裂かれて開放される。ラミネート膜におけるカット又はスリット操作に対する抵抗性が高すぎる場合、パッケージの取り付けられた開封器は、非常に強いポリマーフィルム又は層が膜中の材料層として使用された場合などに開封が困難となる。また、ラミネート膜の層間の接着性が低い場合、剥離及び材料縁部での引裂が生じて、開封後の見た目があまり良くないものになってしまう。本発明のような密な面のバリア紙をメイン内側バリア層として使用する場合、ラミネート膜は、機械的に安定でラミネート品質の高いもの、すなわち、開封前であれ後であれ層間の破断又は剥離が起こらないものとなる。さらに、密な面の紙はまた、かなり薄く、カット又はスリット操作による開放が特に容易であり、このような引裂、スリット、又はカットにより開放を行うための完全な性質を有するように思われる。紙がラミネーション中に膜に対して安定性を提供する結果、開封器により膜がカットされて開封が行われる間も良好にラミネートされた膜が得られる。これにより、カットが綺麗に行われて、綺麗なカットエッジが得られるとともに、過度な抵抗なしにスクリュコルクをひねって開けることが容易になる。

10

【 0 0 5 6 】

20

従って、本発明の方法により得られるラミネート包装材料は、セルローススペース層と、スペース層の外側に位置する延伸フィルム又は高密度の紙層から作製された機械的安定化を行うフェイシング層と、を備える３元モジュール式サンドイッチ材料とすることができ、当該ラミネートはさらに、内側において、少なくともある程度の酸素バリア特性を有するとともにスペース層の反対側でフェイシング層としても働く密な面のバリア紙と、熱封止可能な層と、結合層又は接着層と、を備える。

【 0 0 5 7 】

あるいは、ラミネート包装材料は、対応する従来の液体用の板紙よりも薄いか脆弱な層と、その内側の密な面のバリア紙と、を備える２元モジュール式サンドイッチ材料であってもよく、これに対してさらなるバリアコーティングが適用されていてもよく、適用されていなくてもよく、通常の熱封止可能な層及び結合層又は接着層をさらに備える。

30

【 0 0 5 8 】

スペース層は、一実施形態によると、当該スペース層よりも著しく薄い材料層間に距離又は空間を形成する層であってよい。ここで、当該薄い材料層とは、スペース層より高いヤング率及び密度を有するものであり、例えばスペース層の両側に配置される高密度の紙層など、すなわち剛性及び安定性を提供する層、いわゆるフェイシング層である。さらなる層がスペース層の側に配置されて、サンドイッチ構成全体に寄与してもよいが、主要な効果は紙フェイシング層により及ぼされる。スペース層は、固有の曲げ剛性が低いか又は固有の曲げ合成を有さないものとしてすることができ、このため、ラミネート包装材料の曲げ剛性に直接寄与しない。しかしながら、間接的には、スペース層は、両側において隣接する層又はラミネートされた層と相互作用することにより、かなりの程度寄与し得る。これらの層のいくつかは、スペース層と比較して曲げ剛性が大きいが厚さは小さい。サンドイッチ構成においては、スペース層の各側において少なくとも一つのこのようなフェイシング層又は剛性増進層が存在することが重要である。スペース層が低密度で、それ自体が大きな曲げ剛性特性により寄与していない場合には、スペース層の各側に一つの紙フェイシング層が必要である。紙フェイシング層間の距離が増加すると、ラミネートサンドイッチ構造の機械的強度及び曲げ剛性も増加する。

40

【 0 0 5 9 】

スペース層のための適切なセルローススペース材料は、例えばいわゆる発泡セルロース、すなわち発泡成形された繊維状セルロースであり得る。これは、発泡成形プロセスにより製

50

造され得る、調節可能な密度を有する繊維状材料である。

【 0 0 6 0 】

このように発泡セルロースを備えるバルク層は、密度が 700 kg/m^3 未満、例えば $100 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $100 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $200 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $200 \sim 400 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $300 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $300 \sim 400 \text{ kg/m}^3$ である。発泡セルロース層の密度が小さいほど、消費される原料に関する費用効率が高くなるが、その一方で、発泡セルロースの厚さ低減特性に対するより良好な抵抗性は、 300 kg/m^3 を超える密度で得られた。一実施形態によると、ラミネート包装材料において使用される発泡セルロースの最適な密度は、 $300 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ 、特に $300 \sim 400 \text{ kg/m}^3$ であると結論付けられた。

10

【 0 0 6 1 】

従って、本発明の方法によると、食品用、特に液体食品及び半液体食品用の包装容器を用意するのに適したラミネート包装材料に発泡セルロースバルク材料を組み込むことが可能になる。このようなバルク層をポリマー層にラミネーションする操作は、ポリマー層の押出成形コーティング及び押出成形ラミネーションなどの熔融押出成形操作により実行され得る。一般に、押出成形は、高温で（例えば、融解低密度ポリエチレンの場合には約 330 までの高温で）行われる。他の発泡ポリマー層のバルク層の場合とは違って、発泡セルロースを備えるバルク層については、このような温度が主要な課題とはならないことが示されている。発泡セルロースは、一般的な発泡ポリマー層、特に、コスト及び環境的な観点から最も現実的で実現可能な代替の発泡ポリマーを提供する発泡ポリオレフィン層とは対照的に、低い熱伝達性及び 300 を超える熱安定性を有する。 $300 \sim 400 \text{ kg/m}^3$ と比較的低密度では、発泡セルロースは、押出成形ラミネーション操作において厚さを著しく失うことはなく、本発明の目的のために包装ラミネートにおいて使用するのに十分な剥離強度、いわゆる z 強度を維持することがわかっている。

20

【 0 0 6 2 】

本明細書に記載の態様及び実施形態において説明されるような発泡セルロースを備えるバルク層は、さらに、標準状態で剥離に対して望ましい強度を提供する。すなわち、当該バルク層は、容易には剥離しない。剥離強度は、例えば、TAPPI T569 によるホイヘンス式内部結合エネルギー試験装置により決定することができる。この試験装置は J/m^2 の値を与えるものであり、本明細書に記載された包装材料は、 $60 \sim 300 \text{ J/m}^2$ 、例えば $60 \sim 250 \text{ J/m}^2$ 、例えば $80 \sim 200 \text{ J/m}^2$ 、例えば $140 \sim 200 \text{ J/m}^2$ である。いくつかの態様及び実施形態では、バルク層により、バリア層と外側のプリント基層との間に距離ができ、これにより、テラーメイドのラミネート包装材料構造の形成が可能になる。このため、発泡セルロースを備えるバルク層は、厚さ (ZD) 方向において剥離強度と圧縮強度との組合せを与え、バリア層と装飾層との間に十分な距離ができる。

30

【 0 0 6 3 】

発泡セルロースは、セルロースファイバーと、水などの発泡性流体と、任意選択でナトリウムドデシル硫酸塩 (SDS) などの界面活性剤と、を混合することにより生成し得る。界面活性剤の量は、 0.1 重量% ~ 20 重量%、例えば 0.5 重量% ~ 10 重量%、例えば 1 重量% ~ 5 重量%、例えば 1.5 重量% ~ 3 重量% とすべきである。一般的な発泡器のローターミキサーが発泡セルロースを生成させる。一般に、発泡体は、気体を混合物中に入れることにより形成される。空気は、適切な気体の一例である。別の適切な気体としては、酸素がある。一般に、気体は、加圧された気体と攪拌により生じた渦とにより混合物中に入れられる。一般に、セルロースは、セルロースファイバーを含む分散液として提供される。液体の一例は、水である。セルロースファイバーのいくつかの例としては、化学パルプファイバー、ケミサーモメカニカルパルプファイバー、サーモメカニカルパルプファイバー、クラフト ($Kraft$) パルプファイバーといったセルロースベースのファイバーがある。繊維分散液は、例えば、発泡流体（界面活性剤を含む）により泡が発生した後、発泡している流体に加えられ得る。任意選択で、セルロースファイバーを含む分散

40

50

液は、発泡前に発泡流体と組み合わせられてもよい。必要に応じて、泡の濃度を制御するための添加剤が加えられてもよい。本明細書の記載のとおり生成した発泡セルロースは、圧力・成形ツールが発泡セルロースのウェブを生成するノズル構成（「ヘッドボックス」（head box））を通して広がる。この発泡セルロースのウェブは、少なくとも部分的に乾燥が行われた後、リール上に巻かれ、将来的に例えば包装材料を用意するために使用されるのに先立って保存される。任意選択で、発泡セルロースのウェブは、発泡セルロースウェブを液体食品又は半液体食品用の包装のためのラミネート包装材料に変形させるためにインラインで使用することができる。すなわち、追加の層を直接適用することができる。従来の紙の製造と比較すると、所望の乾燥度及び密度を実現するために、乾燥の追加又は修正が適切に行われ得る。

10

【0064】

いくつかの実施形態では、発泡セルロースは、別の材料（例えば、添加物、及び／又は微小繊維セルロース、及び／又は精製されたパルプ、及び／又は強化学物質（strength chemicals）若しくは試薬、例えばデンプン及びその誘導体、マンノガラクトタン、カルボキシメチルセルロース、メラミン・ホルムアルデヒドコロイド、ウレア・ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂など）と混合され得る。

【0065】

スペーサ層の別の例は、いわゆる容器ボード材料から作製される。容器ボード材料は、通常、かなり高密度だが固有の曲げ剛性は低く、機械的性質にも違いがある。すなわち、従来の液体用の包装板紙と比較すると機械的性質が十分でない。これにより、このような材料のバルク層を有するラミネートから作製されたパッケージは、従来の包装ラミネートの製造工程で作られた場合、寸法安定性及び機械的安定性、ひいては一体性及びバリア特性が劣化してしまう。

20

【0066】

特に、ボール紙層は、それ自体、液体用の包装に適したラミネート包装材料と比較すると、実質的に曲げ剛性が低い。それでも、ボール紙層は、フェイシング層間にサンドイッチ構成における離間層を提供し、当該離間層が、液体用の包装のための従来の板紙よりもヤング率が大きく、また層の面内（x-y）における圧縮強度特性が高いことにより、ラミネート包装材料の曲げ剛性全体に寄与する。

30

【0067】

ボール紙は、段ボール箱材料（CCM: corrugated case material）としても知られている。段ボール箱材料に必要な材料は、波形の（corrugated）媒体（又は丸溝ヒダ状の（fluted）媒体）であり、使用時に、丸溝ヒダ状（吹き抜け状（well））に形成された後、糊付けにより二つの平坦なライナーボード又はライナー媒体の間に配置される。このような波形の構成は、より薄い二つのライナー層の間で離間層又はスペーサ層として働く丸溝ヒダ状の中間層により、サンドイッチ構造の曲げ剛性を増加させる。従って、ボール紙を作り上げる２種類の紙は、一般にクラフトライナー又は試験ライナーとも呼ばれるライナーボード材料、及び丸溝ヒダ（又は波形の媒体）材料である。

40

【0068】

ボール紙を作り上げる２種類の紙は、ライナーボード材料及び丸溝ヒダ（又は波形の媒体）材料である。ボール紙は、主に漂白されていない天然のセルロース繊維から作られるので、一般には茶色又はベージュである。ただし、その色合いはセルロースの種類に応じて変わり得る。しかしながら、一面に白色トップ層を有する白色のトップライナーボードも存在し、これは通常、より高価な材料である。

【0069】

ライナーボードは、通常、密度が 850 kg/m^3 未満、例えば 835 kg/m^3 未満であり、茶色又はベージュであり、主にトウヒや松の繊維といった針葉樹繊維を含む。丸溝ヒダは、通常波形の容器用板紙における波形の媒体として使用される紙製品であり、密度

50

が $600 \sim 750 \text{ kg/m}^3$ 、例えば $600 \sim 700 \text{ kg/m}^3$ 、通常は 650 kg/m^3 程度である。丸溝ヒダ紙は、茶色又はベージュで、大部分が短繊維であり、ちょうどライナーボードのように一般に低コストかつ低品質の紙であり、それ自体は液体用のカートンパッケージの製造には適さない。しかしながら、サンドイッチ構造におけるスペーサ層として使用されると、丸溝ヒダ紙は、承認された種類のものをこのような包装ラミネートにおける適切な層と適切に組み合わせた場合には、実質的により安価に、本願の目的のためにうまく機能し得る。

【0070】

しかしながら、液体用のラミネートカートン包装材料のためのサンドイッチ構成において十分な距離を形成し得る、剛性が低くより安価な繊維状材料であることによって、丸溝ヒダ媒体は、丸溝ヒダ状でないスペーサ層を形成する。丸溝ヒダ状のスペーサ層、すなわちしっかり成形されたスペーサ層は、本発明の範囲に含まれるものではない。波形のカートン材料は、かなり異なる技術的な関連事項及び必要条件を液体用のカートンラミネート包装材料に対して課すものであり、ここでは扱わない。

【0071】

ボール紙材料の製造に一般に使用される繊維は、リサイクルされた繊維及び新しい繊維すなわち未使用繊維という主要な2種類に大きく分類することができる。紙の性質は、シートを構成する様々な繊維の構造的特性に依存する。一般的に、未使用繊維の含有量が多いほど、丸溝ヒダ又はライナーボード材料は、より丈夫でより堅いものとなる（圧縮抵抗が大きくなる）。本発明の目的のために探索されてきた丸溝ヒダ材料は、Powerflute製のカバノキなどの硬材から作製される100%一次繊維から作製されるセミケミカル丸溝ヒダである。カバノキは、最適な丸溝ヒダ原料である。その構造は、高濃度のリグニン及びヘミセルロースを含有する。パルプ化プロセスは、元来高度に疎水性のリグニンを保存するとともに残りのヘミセルロースを改質するので、繊維の柔らかく柔軟なセルロースコアが保護される。これにより、剛性及びクリープ特性が向上する。液体用の包装のために使用される場合、市場で利用可能丸溝ヒダ材料は、この新用途及び応用のための液体及び高水分条件に耐えるために、パルプ化又はセルロースウェブ製造中に一つ以上の追加サイジング材で補完される必要がある。具体的な製品に対して必要とされる条件を満たすために、従来のサイジング技術及び化学物質（AKD、ASA、ロジンなど）が丸溝ヒダ材料に対して使用され得る。

【0072】

未使用繊維から作製されるライナーボードは、クラフトライナーと呼ばれている。一方、リサイクルされた繊維から作製されるライナーボードは、テストライナーとして知られている。未使用繊維及びリサイクルされた繊維の混合物も使用可能である。クラフトライナーボードは、少なくとも80重量%の未使用繊維、好ましくは100重量%の未使用繊維を有すべきである。ライナーボードに使用される繊維は、丸溝ヒダ材料に使用されるものより長く、また、ライナーボードは元々カートン材料の外側ライナー層を想定したものであるので、程度の異なる水分・湿潤条件に抵抗するためにサイジング材でサイジングされる。

【0073】

ボール紙材料は、液体用の包装のための対応する板紙より曲げ剛性が低い、一方で、SCT指数、すなわち機械方向（MD）における坪量ユニットあたりのSCT値は、通常の液体用の板紙材料、又はその他の本文脈において適切な紙若しくはセルロース材料よりも高い。ボール紙材料はいずれにせよ波形のカートンの製造を想定しているので、曲げ剛性は、ボール紙材料について一般には測定されていないが、このような材料は、液体用のカートン板紙、例えばTriplex又はDuplexタイプの板紙の、プリント可能なコーティング（粘土コート）坪量を除いた対応する坪量における曲げ剛性と比べて、曲げ剛性が少なくとも30%、例えば少なくとも40%、例えば少なくとも50%小さいことが測定された。一般に、丸溝ヒダ材料は、坪量あたりの曲げ剛性がライナーボード材料より大きい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

SCT値は、国際標準ISO 9895により測定される特性であり、異なるボール紙材料を互いに比較するための指針となる。SCT (Short Compression Test : ショート圧縮試験) では、紙繊維の内部圧縮抵抗、すなわちCD及びMDにおける紙の面内の圧縮強度が測定される。この特性は、測定される具体的な紙の坪量によって変化する。紙製品の坪量は、ISO 536に従って測定される。

【 0 0 7 5 】

SCT指数の大きい材料から作製されたパッケージは、スタック性がより良好であるので、SCT測定は、カートン材料の面内 (x - y 平面) の坪量あたりの圧縮強度の測定である。ボール紙材料は、通常、MDにおいて30 Nm / gを上回るSCT指数を有するので、とりわけ液体用の板紙ラミネートに必要な圧縮強度及びスタック特性が得られる。これらの材料は、液体用のカートン包装のためのラミネート材料における (丸溝ヒダ状でない) スペーサ層としてのみ使用されるものである。曲げ剛性特性について最適化する必要はない。このため、このようなライナーボード材料は元々、波形のカートンサンドイッチ構造におけるフェイシング層を想定したものであったが、本発明の目的のために、液体用のカートンラミネート材料に必要な曲げ剛性特性が得られるように、積層構造において両面にさらなるフェイシング層ラミネートを有するスペーサ層として使用される。

10

【 0 0 7 6 】

比較のために、今日の液体用の板紙材料は、SCT指数が約25 Nm / gであるが、液体用のカートンラミネート包装材料の寸法安定性を与える最たるものとして頼られているので、その他のあらゆる性質についても最適化されている。今日の最適化された液体用の板紙をラミネートのサンドイッチ構造の低コストスペーサ層で置き換える場合、このようなスペーサ層は、最先端の板紙を取り除いた場合の各特性の損失を補償するために、30 Nm / gを上回るより大きなSCT指数を有する必要がある。

20

【 0 0 7 7 】

新しいスペーサ層は、ラミネート構造においてサンドイッチ構成でさらなるフェイシング層にラミネートされるので、スペーサ層自体の上に白色の又は滑らかな (例えば粘土コートされた) プリント面を設ける必要がない。従って、この点でも、容器ボード材料は、このようなスペーサ層に適した材料である。

【 0 0 7 8 】

水分抵抗性については、液体用のカートン包装ラミネートにおいてより良好に機能するために、これらの材料は、コブ (Cobb) 水吸着性の値が35 g / m² 未満であってよい。コブ値は、ISO 535に従って測定され、以前からほとんどのライナーボード材料で満足されるものであるが、いくつかの丸溝ヒダ材料は、液体用のカートン包装ラミネートにおける丸溝ヒダ状でないスペーサ層として使用するために、さらなるサイジングを必要とする場合がある。従って、バルク層のボール紙材料は、少なくとも一つのサイジング添加剤を含む。

30

【 0 0 7 9 】

さらなる実施形態では、スペーサ層は、異なる種類のセルロース又は紙の組合せを備え得る。スペーサ層が発泡セルロースを備える場合、発泡セルロースの部分は、バルク層の厚さの少なくとも20%、例えば少なくとも25%例えば少なくとも30%、例えば少なくとも40%である。このパーセントは、顕微鏡で包装材料の断面を検査することにより決定され得る。

40

【 0 0 8 0 】

バルク層について、従来の液体用の板紙からこのように密度が不十分なセルロース材料へダウングレードを行った場合、バルク層の内側にラミネートされたアルミニウム箔バリアは、微細クラックを生じ、もはや気体が透過しない気密性のものでなくなることがわかっている。これは、より脆弱なバルク層がアルミニウム箔を支持できていないことの結果であり、これによりアルミニウム箔の運動の自由度が大きくなるので、アルミニウム箔上にひずみ及び応力が生じてしまう。このため、板紙材料の費用を節約すると、バリア特性の

50

損失を補償するために、必要に応じてより多くの資源がバリア材料に費やされることがわかっている。当然ながら、別の方策として、何らかの形でアルミニウム箔を他のより良好なバリアで置き換えることが考えられるが、これは現在まで、高価な願い及び／又は所望のバリア特性を提供するために互いにラミネートされたいくつかの異なるバリア層を並置するという高価なオプションと考えられている。

【 0 0 8 1 】

別の実施形態では、バルク層は、主にスペーサ材料層を備えるが、これに加えて、最終的に生産されるラミネート材料に対してある程度の機械的強度及び曲げ剛性を与えるために、スペーサ層に比べてヤング率が大きいが厚さが小さい、一つ又は二つの一体化された紙層を備え得る。

【 0 0 8 2 】

完成したラミネート材料は、このように比較的薄くて堅い紙を、スペーサ層の両側に少なくとも一つ備え得る。このような構成では、この薄くて堅い紙は、I ビーム構成のフランジ又はサンドイッチ構成のフェイシング層と同様に機能するので、サンドイッチ構成を機械的に安定化させ、例えば材料内の様々な方向における曲げ剛性及び圧縮強度に関する安定化をもたらす。

【 0 0 8 3 】

このように安定化をもたらす適切な紙フェイシング層は、薄いクラフト紙、耐グリース紙、又はパーチメント紙の中から見出され得る。これらは、 $20 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、例えば $30 \sim 70 \text{ g/m}^2$ 、例えば $30 \sim 60 \text{ g/m}^2$ の坪量及び $600 \sim 1500 \text{ kg/m}^3$ の密度を有するべきである。

【 0 0 8 4 】

通常、紙フェイシング層は、 $1 \sim 10 \text{ GPa}$ 、例えば $5 \sim 10 \text{ GPa}$ のヤング率を有するべきである。

【 0 0 8 5 】

紙フェイシング層は、様々な形でラミネート材料構造に含まれ得る。例えば、スペーサ層自体がより大きな密度及び固有の剛性を有する場合、例えばボール紙材料スペーサ層の場合、バルク材料層は、丸溝ヒダ材料層と、スペーサ層の一側のみに設けられたこのようにより薄くより硬い又はより高密度の紙フェイシング層と、を備え得る。内側に密な面のバリア紙のみを有するとともに、スペーサ層の外側に、延伸プラスチックフィルムなどの異なる材料から作製された安定化性がより低いフェイシング層を有するものとすれば、完成したラミネート材料には十分であり得る。あるいは、紙フェイシング層は、丸溝ヒダ材料層にラミネートの外側材料モジュールに含まれてもよい。

【 0 0 8 6 】

包装材料ラミネートの曲げ剛性は、個々の層の厚さ及びヤング率から導かれ得る。サンドイッチラミネート材料構造の機械的性質のバランスを取るために、サンドイッチ構成のフェイシング層は、各フェイシング層が実質的に等しい伸び剛性 (*extensional stiffness*) を有するように、スペーサ層の各側に配置すべきである。伸び剛性は、ヤング率と厚さとの積で与えられる。これは、紙の厚さ及びヤング率を変えることにより調整することができ、スペーサ層の一側にこのような紙フェイシング層が二つ以上設けられる場合には、フェイシング層の特定の組合せのトータルの曲げ剛性を計算するための式がある。

【 0 0 8 7 】

外側のより厚い紙フェイシング層が、スペーサ層から分離され得ると同時に、プリントの背景色、テクスチャ、及びパターンの差別化を可能にするプリント基層を構成することができ、できる限り薄いヤング率の高い、内側材料モジュールのラミネートのためのバリアコーティング基材紙を有するように、テラーメイドのサンドイッチ構造を作製することにより、より薄い基材を使用し、ひいては、例えば真空コーティングプロセスにおいて使用される基材ロールの数を少なくすることにより、バリアコーティングプロセス効率も増加させることができる。紙フェイシング層の特性の非対称性は、構造中の他の層により

10

20

30

40

50

バランスされ得る。これにより、スペーサ層の中央線に対する対称性が依然として得られ、巻き上がりを避けることができる。

【 0 0 8 8 】

バルク層が発泡セルロースを備える一実施形態では、完成したラミネート材料は、完成したラミネート包装材料に対して十分な安定性を提供するために、スペーサ層の各側に一つずつ配置された紙フェイシング層を備え得る。

【 0 0 8 9 】

このため、バルク材料は、スペーサ層と、スペーサ層の第 1 側（内側）のフェイシング層としての密な面のバリア紙と、を備えることができ、外側材料モジュールも、バルク及びスペーサ層の第 2 側（外側）にラミネートされる紙フェイシング層を備える。

【 0 0 9 0 】

あるいは、バルク材料層は、スペーサ層と、スペーサ層の第 2 側において一体化された紙フェイシング層と、を備えることができ、内側材料モジュールは、上記のようにしてバルク及びスペーサ層の第 1 側にラミネートされるバリア紙フェイシング層を備える。あるいは、内側材料モジュールは、スペーサ層の他側において一体化された紙と相互作用するように、フェイシング層としてバリアコートされた延伸ポリマーフィルムを備え得る。

【 0 0 9 1 】

あるいは、バルク材料は、スペーサ層と、スペーサ層の各側に一つずつ一体化された紙フェイシング層と、を備えてもよい。

【 0 0 9 2 】

一実施形態では、スペーサ層は、坪量が 150 g/m^2 で厚さが $600\text{ }\mu\text{m}$ の、発泡成形プロセスにより作製された繊維層であってよく、坪量が $60\sim 80$ 、例えば 70 、 g/m^2 の高密度の紙がその各側に配置されてよい。

【 0 0 9 3 】

今日用いられている従来の液体用の板紙バルク層の装飾機能、すなわち色彩装飾パターンがプリントされ得る白色のプリント可能面をバルク層から取り除くとともに、曲げ剛性の少なくともある程度を同様に取り除き、その代わりに低品質のバルク層を当該バルク層の外側において別途のプリント基層にラミネートすることにより、より安いコスト及びより短い発注から配達までのリードタイムで、外観の異なる包装ラミネートの製造プロセスにおける柔軟性が向上し得る。従って、プリント基材及び実際のプリント装飾パターンの単なる交換を行うこと以外には製造プロセス又は原料に対して影響を及ぼすことなく、包装容器の外観を変更するのがより容易になる。プリント基層は、白色、茶色、着色されたもの、金属化されたものなどであってよい。同時に、全体としてのラミネートの層のサンドイッチ効果のおかげで、良好な外観を有する機械的及び寸法的に安定な包装容器が依然として得られる。

【 0 0 9 4 】

適切なプリント基材は、安定化伸張・事前製造ポリマーフィルムであってよく、このようなポリマーフィルムとしては、ポリエステル（延伸若しくは非延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）、延伸若しくは非延伸ポリエチレンフラノレート（PEF）、延伸若しくは非延伸ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタネート（PEN）など）、ポリアミド（非延伸若しくは延伸ポリアミド（PA、OPA、BOPA）など）、エチレンビニルアルコールコポリマー（EVOH）、ポリオレフィン（ポリプロピレン、一軸延伸若しくは二軸延伸ポリプロピレン（PP、OPP、BOPP）、ポリエチレン（延伸若しくは非延伸高密度ポリエチレン（HDPE）、鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）など）など）、及びシクロオレフィンコポリマー（COC）、並びに上記ポリマーの任意のブレンドのうちの任意のものをベースとしたフィルムから成る群から選択されるポリマーフィルム、又は、上記ポリマー若しくはそのブレンドのうち任意のものを含む表面層を有する複数層フィルムがあり得る。

【 0 0 9 5 】

プリント基材は、プリント可能面を有することができ、当該プリント可能面は、粘土コー

10

20

30

40

50

トされた白色紙面若しくは自然な茶色紙面、又は金属化フィルム若しくは金属化紙面である。

【 0 0 9 6 】

外側材料モジュールは、 $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ 、例えば $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の量の水性接着性組成物を、互いに接着される表面の一方に適用した後、ともに押し合わせるることにより、バルク材料にラミネートされ得る。

【 0 0 9 7 】

内側材料モジュールは、 $1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の量の水性接着性組成物を、互いに接着される表面の一方に適用した後、ともに押し合わせるることにより、バルク材料にラミネートされ得る。

【 0 0 9 8 】

内側材料モジュール及び外側材料モジュールの二つのウェブをバルク層のウェブにラミネートする際には、様々な方法及びラミネート材料が使用され得る。熱可塑性の結合性の融解ポリマーを介在させた熔融押出成形ラミネーションについて言及したが、これは、二つのウェブを互いにラミネートする一般的な方法である。

【 0 0 9 9 】

互いにラミネートされる各表面がすべて紙又はセルロースベースの表面である場合には、ラミネート面間に良好な接着が形成されることになる。いくつかの種類の面は、他の表面に接着させる前に、表面に対する事前の酸化処理を必要とすることがある。その代わりに、又はそれに加えて、熔融押出される結合性ポリマーは、接着性熱可塑性ポリマー、すなわち、様々な表面に対して親和性を有する官能基、通常はカルボン酸基又は無水マレイン酸基を有するポリマーを少なくとも部分的に含み得る。

【 0 1 0 0 】

ラミネート材料の内部の、すなわち熱封止可能な外側層とバリアコート又はプライマーコートされた基層との間の結合層に適した接着性ポリマー、又は、単層若しくは複数層のこのような結合性ラミネート層においてバリアフィルムをバルク層に結合するのに適した接着性ポリマーは、LDPE若しくはLLDPEコポリマーを専らベースとした改質ポリオレフィン、カルボキシ基やグリシジル基などの官能基を有するモノマーユニット、例えばアクリル(メタクリル)酸モノマーや無水マレイン酸(MAH)モノマーとのグラフトコポリマー(すなわち、エチレンアクリル酸コポリマー(EAA)やエチレンメタクリル酸コポリマー(EMAA))、エチレン-グリシジルアクリレート(メタクリレート)コポリマー(EG(M)A)、MAH-グラフト-ポリエチレン(MAH-g-PE)といったいわゆる接着剤熱可塑性ポリマーである。このような改質ポリマー又は接着性ポリマーの別の例は、いわゆるアイオノマー又はアイオノマーポリマーである。好ましくは、改質ポリオレフィンは、エチレンアクリル酸コポリマー(EAA)又はエチレンメタクリル酸コポリマー(EMAA)である。

【 0 1 0 1 】

対応する改質ポリプロピレンベースの熱可塑性接着剤又は結合層も、完成した包装容器の必要条件に応じて有用となり得る。

【 0 1 0 2 】

このような接着性ポリマー層又はタイ層は、通常、共押出成形コーティング操作において各外側層又はさらなるバルク-バリア結合層とともに適用される。

【 0 1 0 3 】

接着剤は、水性接着性溶液又は組成物として適用され得る。当該接着剤は、互いにラミネートされる各表面の一方に適用された後、一つ以上のラミネーション圧力ローラーニップを含むラミネーションステーションにおいて他の面と接合され得る。

【 0 1 0 4 】

好ましくは、一般的に、より脆弱な低密度スペーサ層に対してできる限り小さな圧力を加えるために、ラミネーションステーションのラミネーションニップは一つだけとすべきである。しかしながら、いくつかの実施形態では、接着性を増進するために、より小さなニ

10

20

30

40

50

ップ圧力を適用しながら複数の連続的ローラーニップ又は一つの延長ニップ構成を用いることにより、複数の連続的なニップが有利となる場合も考えられる。

【0105】

本発明のラミネート包装材料は、再生可能な資源からの繊維及び材料をより多く含み、これは環境的見地から有利である。さらに、材料中のセルロース繊維の割合を高めることにより、特に熱可塑性ポリマー層及びアルミニウム箔の量の割合をも同時に減少させる場合に、再利用プロセスを扱うのがより容易になり得る。これは例えば、セルロースベースのモジュールのラミネーションが、水性接着吸収ラミネーションにより（すなわち、ポリマー接着剤がごく少量だけ適用されて、ラミネートされる二つの表面を互いに結合する間に、水性媒体又は溶媒がラミネート層のセルロースファイバーネットワークへ吸収されて、さらなる乾燥又は加熱が不要となるラミネーション方法により）行われる場合において、一つの有利な効果である。このため、例えば溶融押出成形ラミネーションでは、必要となる熱可塑性の結合性材料は少なくなるが、包装材料中の紙又はセルロースベース材料層の相対的な割合は増加し、さらに、バリア層は、ラミネート包装材料に含まれる様々な材料層の性質の効率的な組合せにより、ダウンゲージされ得る。

10

【0106】

本発明のラミネート包装材料における熱封止可能な液密性の最外層及び最内層に適した熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィン、例えばポリエチレン及びポリプロピレンのホモポリマー又はコポリマー、好ましくはポリエチレン、より好ましくは、低密度ポリエチレン（LDPE）、鎖状LDPE（LLDPE）、単一サイト触媒メタロセンポリエチレン（m-LLDPE）、及びこれらのブレンド又はコポリマーから成る群から選択されるポリエチレンである。好ましい実施形態によると、液密性の熱封止可能な最外層は、LDPEであり、熱封止可能な液密性の最内層は、最適なラミネーション及び熱封止特性のためのm-LLDPEとLDPEとのブレンド組成物である。熱可塑性の最外ポリマー層及び最内ポリマー層は、融解ポリマーの（共）押出成形コーティングにより所望の厚さとなるように適用され得る。別の実施形態によると、液密性の熱封止可能な最外層及び／又は最内層は、事前製造された延伸又は非延伸フィルムの形態で適用され得る。あるいは、熱封止可能な液密性の熱可塑性の保護ポリマー最外層は、熱可塑性ポリマーの水分散コーティングにより適用されてもよい。これは、このような最外層の厚さが小さい方が望ましい場合や、その他の理由でこのようなプロセスが好ましい場合である。

20

30

【0107】

最外層及び最内層に関して上記のように列挙されたものと同じ熱可塑性ポリオレフィンベースの材料、特にポリエチレンは、ラミネート材料の内部の、すなわち、紙や板紙などのバルク又はコア層とバリアフィルム又は別のフィルム層を含むブレラミネート材料との間の結合層にも適している。

【0108】

密な面のバリア紙では低いレベルのガスバリア特性しか得られない場合には、分散液コート若しくは液体フィルムコートされたバリアコーティングや気相蒸着バリアコーティングなどのバリアコーティングを有するフィルム基材を含むさらなるバリア層を設けることが可能である。

40

【0109】

このようなバリアフィルムに適したフィルム基材としては、ポリエステル（延伸若しくは非延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）、延伸若しくは非延伸ポリエチレンフタレート（PEF）、延伸若しくは非延伸ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）など）、ポリアミド（非延伸若しくは延伸ポリアミド（PA、OPA、BOPA）など）、エチレンビニルアルコールコポリマー（EVOH）、ポリオレフィン（ポリプロピレン、一軸延伸若しくは二軸延伸ポリプロピレン（PP、OPP、BOPP）、ポリエチレン（延伸若しくは非延伸高密度ポリエチレン（HDPE）、鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）など）など）、及びシクロオレフィンコポリマー（COC）、並びに上記ポリマーの任意のブレンドのうちの任意のものをベースとしたフ

50

フィルムから成る群から選択されるポリマーフィルム、又は、上記ポリマー若しくはそのブレンドのうち任意のものを含む表面層を有する複数層フィルムがあり得る。

【0110】

いくつかの実施形態によると、バリア特性は、ポリマー層若しくは複数のポリマー層、又は一つ以上のバリア性ポリマーから作製されるフィルムにより提供され得るが、別の実施形態では、フィルムのポリマーは、次に適用されるバリアコーティングのための基材を提供する目的のためだけに設けられる。

【0111】

さらなる酸素バリア特性が、薄い液体フィルムコーティング、例えば、液体媒体又は溶媒における分散液又は溶液の形態で基材（例えば紙又はポリマーフィルム基材）にコートされた後、乾燥されて薄いバリアコーティングとされるバリア性ポリマーにより提供され得る。均一なバリア特性を有する平らなコーティングを得るためには、分散液又は溶液が均質で安定していることが重要である。水性組成物に適したポリマーの例として、ポリビニルアルコール（PVOH）、水分散性エチレンビニルアルコール（EVOH）、又は多糖類ベースの水分散性若しくは水溶解性ポリマーがある。このような分散液コート層又はいわゆる液体フィルムコート（LFC）層は、分散液又は溶液が均質で安定なもの、すなわち適切に調製され混合されたものである場合には、 0.1 g/m^2 オーダーまで非常に薄く形成され得るとともに、高品質で均質な層を提供することができる。PVOHは、乾燥条件下で卓越した酸素バリア特性を有するとともに、非常に良好な匂いバリア特性、すなわち匂い物質が周囲環境、例えば冷蔵庫や貯蔵室から包装容器に入るのを防ぐ能力をも提供する。この能力は、パッケージの長期保存において重要になる。さらに、水分散性又は水溶解性のポリマーから作製されたこのような液体フィルムコートポリマー層によると、隣接する層に対する良好な内部接着性が得られることが多く、これは、完成した包装容器の良好な一体性に寄与する。

【0112】

適切には、ポリマーは、ビニルアルコールベースのポリマー（例えばPVOHや水分散性EVOH）、多糖類（例えばデンプンやデンプン誘導体）、セルロースナノフィブリル（CNF）、ナノ結晶質セルロース（NCC）、ヘミセルロース、キトサンその他のセルロース誘導体、水分散性ポリ塩化ビニリデン（PVDCl）、及び水分散性ポリエステル、並びに上記のうち二つ以上の組合せから成る群から選択され得る。

【0113】

より好ましくは、ポリマーバインダーは、PVOH、水分散性EVOH、多糖類（例えばデンプンやデンプン誘導体）、キトサンその他のセルロース誘導体、及び上記のうち二つ以上の組合せから成る群から選択される。

【0114】

このため、このようなバリア性ポリマーは、液体フィルムコーティングプロセスにより、すなわち実用時に基材上で広がって薄い均一な層となった後に乾燥される水性又は溶媒ベースの分散液又は溶液の形態で、適切に適用される。

【0115】

一般に、水性組成物は、特定の環境上の利点を有する。好ましくは、液体ガスバリア組成物は、水ベースのものである。これは、このような組成物は通常、溶媒ベースのシステムよりも良好な作業環境適合性をも有するためである。

【0116】

上記で簡単に説明したように、PVOHコーティングの水蒸気及び酸素バリア特性を向上させるために、カルボン酸基を有するポリマー又は化合物が含まれ得る。適切には、カルボン酸基を有するポリマーは、エチレンアクリル酸コポリマー（EAA）及びエチレンメタクリル酸コポリマー（EMAA）又はこれらの混合物の中から選択される。特に好ましいバリア層混合物の一つは、PVOH、EAA、及び無機層状化合物から成るものである。EAAコポリマーは、乾燥コーティング重量ベースで約1～20重量%の量だけバリア層に含まれる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

液体フィルムコーティングに適した酸素バリア特性を提供するポリマーバインダーの別の例は、多糖類、特にデンプン又はデンプン誘導体（好ましくは、酸化デンプン、カチオン性デンプン、ヒドロキシプロピル化デンプンなど）である。このような改質デンプンの例は、次亜塩素酸塩の酸化ジャガイモデンプン（Raisio製のRaisamy 1306）、ヒドロキシプロピル化コーンスターチ（Ceresstar 05773）などである。しかしながら、他のデンプン形態や多糖類誘導体も、ある程度のレベルのガスバリア特性を提供することはできる。

【 0 1 1 8 】

しかしながら、最も好ましくは、ガスバリア性ポリマーはPVOHである。これは、PVOHが、上述の良好な性質、すなわちフィルム形成特性、ガスバリア特性、費用効率、食品適合性、及び均いバリア特性をすべて有しているためである。

10

【 0 1 1 9 】

PVOHベースのガスバリア組成物は、PVOHの鹸化の程度が少なくとも98%、好ましくは少なくとも99%である場合に最良のパフォーマンスを示す。ただし、鹸化の程度が低いPVOHでも酸素バリア特性は得られる。

【 0 1 2 0 】

さらなる実施形態によると、液体組成物はまた、酸素ガスバリア特性をさらに向上させるために、無機粒子を含み得る。

【 0 1 2 1 】

ポリマーバインダー材料は、例えば、層形状又はフレーク状の無機化合物と混合され得る。フレーク形状の無機粒子の層状配置により、酸素気体分子は、通常のバリア層を横切る直線的な通路と比べて、曲がりくねった通路を経由して酸素バリア層を通るという長い経路を移動しなければならなくなる。

20

【 0 1 2 2 】

無機層状化合物は、剥がれた状態まで分散した、すなわち層状無機化合物の薄層が液体媒体により互いに分離した、いわゆるナノ粒子化合物である。このため、この層状化合物は、好ましくは、分散状態で無機材料の層状構造に浸透したポリマー分散液又は溶液により膨張させられ、又は切断され得る。また、層状化合物は、ポリマー溶液又はポリマー分散液に添加される前に、溶媒により膨張させられてもよい。このため、無機層状化合物は、液体ガスバリア組成物中で、また乾燥したバリア層中で、剥離状態まで分散している。化学的に適したナノ粘土無機物は多く存在するが、好ましいナノ粒子は、モンモリロナイト、例えば純化モンモリロナイトやナトリウム置換モンモリロナイト（Na-MMT）のものである。ナノサイズの無機層状化合物又は粘土無機物は、好ましくは、剥がれた状態で、アスペクト比が50～5000であり、粒子サイズが最大で約5 µmである。

30

【 0 1 2 3 】

適切な無機粒子は、主に、アスペクト比が50～5000の層状ベントナイト粒子から成る。

【 0 1 2 4 】

好ましくは、バリア層は、乾燥コーティング重量ベースで約1～約40重量%、より好ましくは約1～約30重量%、最も好ましくは約5～約20重量%、の無機層状化合物を含む。この量が少なすぎると、コートされた乾燥バリア層のガスバリア特性が、無機層状化合物が使用されない場合と比較してそれほど向上しない。この量が多すぎると、液体組成物は、コーティングとして適用するのがより困難になるとともに、アプリケーションシステムの貯蔵タンク及び導管における取り扱いがより困難になってしまう。好ましくは、バリア層は、乾燥コーティング重量ベースで約99～約60重量%、より好ましくは約99～約70重量%、最も好ましくは約95～約80重量%のポリマーを含む。分散安定化剤などの添加剤が、好ましくは乾燥コーティングベースで約1重量%以下の量、ガスバリア組成物に含まれ得る。組成物のトータルの乾燥含有量は、好ましくは、5～15重量%、より好ましくは7～12重量%である。

40

50

【 0 1 2 5 】

別の好ましい実施形態によると、無機粒子は、主に、アスペクト比が10～500の層状タルク粒子から成る。好ましくは、組成物は、乾燥重量ベースで10～50重量%、より好ましくは20～40重量%の量のタルク粒子を含む。20重量%未満では、ガスバリア特性の著しい増加は見られないが、50重量%を上回ると、層中の粒子間の内部結合が少なくなるので、コート層がより脆く壊れやすいものとなるおそれがある。ポリマーバインダーは、粒子を取り囲んで分散させるとともに層内で互いにラミネートさせるには、量が少なすぎるようである。このようなPVOH及びタルク粒子から作製された液体バリア組成物のトータルの乾燥含有量は、5～25重量%であり得る。

【 0 1 2 6 】

驚くべきことに、粒子サイズが3～150nm、好ましくは4～100nm、より好ましくは5～70nmで、好ましくは粒子がアモルファスかつ球状であるコロイドシリカ粒子を使用した場合、良好な酸素バリア特性が実現され得る。また、コロイドシリカ粒子を使用すると、液体バリア組成物が、乾燥含有量を15～40重量%、好ましくは20～35重量%、より好ましくは24～31重量%として適用され得るので、強制的な乾燥の必要性が低減されるという利点もある。

【 0 1 2 7 】

本発明に係る無機粒子のあまり好ましくない代替例は、カオリン、マイカ、カルシウムカーボネートなどの粒子である。

【 0 1 2 8 】

好ましいポリマーバインダーは、酸素バリア特性を提供するために無機粒子を利用する場合においても、部分的には上述の有利な性質により、PVOHである。加えて、PVOHは、混合という観点で有利である。すなわち、一般に、PVOHと粒子との安定な混合物を形成するためにPVOH水溶液中で無機粒子を分散させ又は剥がすことが容易であるので、均質な組成及び形態を有する良好なコートフィルムの形成が可能になる。

【 0 1 2 9 】

酸素ガスバリア層は、トータルの量が乾燥重量で0.1～5g/m²、好ましくは0.5～3.5g/m²、より好ましくは0.5～2g/m²となるように適用され得る。0.5g/m²未満では、基材表面の孔のさらなる充填及び閉鎖を行う効果を奏しなくなることが考えられ、ガスバリア特性が全く実現されなくなる。一方、5g/m²を上回ると、一般にバリア性ポリマーが高コストであること及び液体の蒸発に要するエネルギーコストが大きいことにより、コート層が包装ラミネートに対して費用効率をもたらさなくなってしまう。0.5g/m²以上のPVOHにより、認識可能なレベルの酸素バリア性を実現することができ、0.5～3.5g/m²でバリア特性と費用との良好なバランスが実現される。

【 0 1 3 0 】

酸素ガスバリア層は、二つの部分層として、二つの連続ステップにおいて中間乾燥で適用され得る。二つの部分層として適用されると、各層は、0.1～2.5g/m²、好ましくは0.5～1g/m²の量で適切に適用され、より少量の液体ガスバリア組成物からトータルで高品質の層を得ることが可能になる。二つの部分層は、それぞれ0.5～2g/m²、好ましくはそれぞれ0.5～1g/m²の量で適用され得る。

【 0 1 3 1 】

さらなるバリアコーティングが、物理気相蒸着(PVD)又は化学気相蒸着(CVD)により、基材表面(例えば、密な面のバリア紙基材やフィルム材料)に適用されてもよい。基材材料自体も、いくつかの性質で寄与し得るが、すべて適切な表面特性を有し、気相蒸着コーティングを受けるのに適し、気相蒸着プロセスにおいて効率的に働くものとすべきである。

【 0 1 3 2 】

薄い気相蒸着層の厚さは、通常、僅かナノメートルレベル、すなわち、ナノメートルの大きさのオーダー、例えば1～500nm(50～5000)、好ましくは1～200nm

10

20

30

40

50

m、より好ましくは1～100nm、最も好ましくは1～50nmである。

【0133】

いくつかのバリア特性、特に水蒸気バリア特性を有することの多い一般的な種類の気相蒸着コーティングの一つは、いわゆる金属化層、例えば金属アルミニウム物理気相蒸着(PVD)コーティングである。

【0134】

このような気相蒸着層は、実質的に金属アルミニウムから成り、厚さが5～50nmであってよく、これは、包装用の従来の厚さ、すなわち6.3μmのアルミニウム箔中に存在する金属アルミニウム材料の1%未満に対応する。気相蒸着金属コーティングは、要する金属材料が著しく少量となるが、よくても低レベルの酸素バリア特性を提供するのみであり、最終的なラミネート材料に十分なバリア特性を付与するためには、さらなるガスバリア材料と組み合わせる必要がある。一方で、さらなるガスバリア層を補完し得るが、水蒸気バリア特性は有さず、むしろ水分に対して敏感である。

10

【0135】

気相蒸着コーティングの別の例は、アルミニウム酸化物(AlO_x)及びシリコン酸化物(SiO_x)コーティングである。一般に、このようなPVDコーティングは、より脆く、ラミネーションにより包装材料へ組み込むには適していない。例外として、金属化層は、PVDで形成されたにもかかわらず、ラミネーション材料に適した機械的性質を有するものであるが、一般的に酸素ガスに対するバリア性はより低いものとなる。

【0136】

ラミネート包装材料のために研究されてきた他のコーティングが、プラズマ増強化学気相蒸着法(PECVD)によって適用されてもよい。PECVDでは、程度の差はあるが酸化雰囲気下において、化合物の蒸気が基材に蒸着される。例えば、シリコン酸化物コーティング(SiO_x)がPECVDプロセスにより適用されてもよく、これにより、特定コーティング条件及び気体組成の下で非常に良好なバリア特性を得ることができる。残念ながら、 SiO_x コーティングは、溶融押出ラミネーションによりポリオレフィン及び他の隣接するポリマー層にラミネートされて、当該ラミネート材料が湿潤又は非常に湿った包装条件に曝された場合、接着特性が不十分である。液体カートン包装を想定した種類の包装ラミネートにおいて十分な接着性を実現しこれを維持するためには、特別で高価な接着剤又は接着性ポリマーが必要とされる。

20

30

【0137】

気相蒸着コーティングは、プラズマ増強化学気相蒸着プロセス(PECVD)により適用されたアモルファス水素化カーボンバリア層、いわゆるダイヤモンドライクカーボン(DLC)であり得る。DLCとは、ダイヤモンドの典型的な性質のうちいくつかを呈するアモルファス炭素材料の分類であると定義されます。好ましくは、例えばアセチレンやメタンなどの炭化水素ガスが、コーティングを形成するためのプラズマ中のプロセスガスとして使用される。上記で指摘したように、このようなDLCコーティングは、湿潤な試験条件下で、ラミネート包装材料において隣接するポリマー層又は接着剤層に対する良好かつ十分な接着性を提供するものであることがわかった。隣接するラミネートポリマー層、すなわちDLCバリアコーティングに接着又はコートされたポリマー層に対する、特に良好な接着適合性が、ポリオレフィン、特にポリエチレン及びポリエチレン系コポリマーにおいて見られた。

40

【0138】

このため、良好な機械的性質と、充填されるパッケージの内側又は外側へ向かう方向にこのようなラミネート材料を通して移動する様々な物質に対する良好なバリア特性とをもって貢献することにより、また、ラミネートにおいて隣接するポリマー層に対する優れた接着性が得られることにより、DLCバリアコーティングは、当該バリアコーティングを有するバリアフィルム又はバリア紙を備える包装ラミネートから作製された液体が充填された包装容器に対して、良好なバリア性及び一体性を提供する。従って、ポリエステル又はポリアミドの基層から作製されたバリアフィルムであってDLCバリアコーティングを有

50

するものによって、長期間の大気保存（例えば最大2～6か月間、例えば最大12か月間など）のための酸素バリア特性及び水蒸気バリア特性を有する包装ラミネート及び包装容器を提供することができる。加えて、DLCバリアコーティングにより、パックされた食品中に存在する様々な芳香物質及び風味物質、隣接する材料層に存在するかもしれない低分子物質、香気、並びに酸素以外の気体に対する良好なバリア特性が提供される。また、DLCバリアコーティングは、ポリマーフィルム基材にコートされると、ラミネートされてカートンベースの包装ラミネートとされた場合に、良好な機械的性質を呈し、ラミネーション並びにその後の包装ラミネートの折り曲げ成形、封止、及び充填されたパッケージへの変形に耐える。

【0139】

DLCコーティングは、リサイクルされる内容物中に、自然及び我々の周囲環境には元来存在しない要素又は材料を含む残留物を残さず、容易にリサイクル可能であるという利点をさらに有する。

【0140】

上述の接着性ポリマーの使用は、特に本発明の金属化層又はDLCバリアコーティングに対して十分な結合を形成するために必要とされるべきではない。ポリエチレン層に対する金属化接着性は良好であり、隣接する層としてのポリオレフィン層に対する十分かつ適正な接着性は、DLCについても、少なくとも200N/m、例えば少なくとも300N/mのレベルであると結論付けられている。接着性の測定は、LDPEラミネーションから24時間後に、180度剥離力試験装置（Telemetric Instrument AB）を用いて室温で実行された。DLC/LDPEの界面で剥離が実行された。剥離アームはバリアフィルムである。湿潤条件下、すなわち、ラミネート包装材料が、ラミネート材料から作製された包装容器に保存された液体からの、及び/又は湿潤環境又は非常に湿った環境での保存による、材料層を通して移動する水分で飽和した条件下における接着性を評価するために、剥離中に蒸留水の小滴が剥離界面に加えられた。与えられる接着性の値は、N/m単位で与えられ、6回の測定の平均である。

【0141】

200N/mを超える乾式接着により、通常のパッケージ製造条件下では、例えばラミネート材料を曲げて折り曲げ成形する際には各層が剥がれないようになる。これと同じレベルの湿式接着により、充填及びパッケージ成形の後、輸送、流通、及び保存中に、包装ラミネートの各層が剥がれないようになる。内部結合ポリマー層は、一般的な技術及び機械、例えば、アルミニウム箔のラミネーション用に使用されるもの、特に熔融ポリマーからDLCバリアコーティング上へのポリマー層の高温ラミネーション（押出）を使用することにより、DLCバリア層がコートされたポリマーフィルム基材に直接コートされ得る。また、予め作製されたポリマーフィルムを使用して、当該ポリマーフィルムを局所的に熔融させることにより（例えば高温のシリンダー又は加熱されたローラーで熱を加えることにより）、バリアコートされたキャリアフィルムに直接結合させることが可能である。上記より、DLCバリアフィルムは、ラミネーション及びラミネート包装材料への転換を行う方法におけるアルミニウム箔バリアと同様の方法で、すなわち押出ラミネーション及び押出コーティングにより、取り扱うことができることは明らかである。ラミネーション装置及びラミネーション方法は、例えば、プラズマコートされた材料で必要とされ得るような具体的な接着性ポリマー又はバインダー/繋ぎ層を追加するといった修正を必要としない。加えて、コートされたDLCバリア層を含むこの新規なバリアフィルムは、最終的な食品パッケージにおけるバリア特性に悪影響を及ぼすことなく、アルミニウム箔と同じくらい薄いものとして形成され得る。

【0142】

本発明のラミネート包装材料を製造する際、スペーサ層の両側で伸び剛性特性が不均等な層構造を有する非対称ラミネートにおいて、水分誘起の巻き上がりという課題が発生し得ることがわかっている。すなわち、平坦な材料が平坦面上に置かれると平坦なままではいられず、縁部が持ち上がって包装材料の平坦部分の平面の上で互いに曲がるように巻き上

10

20

30

40

50

がってしまう。包装容器の平面ラミネートサイドパネルによるさらなる利点は、グリップ剛性が向上する点である。これは、直線状のパネルに初期の「不完全性」、すなわちたわみがないことに起因する。当然ながら、巻き上がったものや曲がったものと比べると、平坦な包装材料が充填機を通過する際の問題も少なくなる。

【 0 1 4 3 】

巻き上がりは、主に、スペーサ層の各側上の紙フェイシング層がトータルで均等な伸び剛性を有するようにマッチングされることにより防がれることがわかっている。このようにすることにより、驚くべきことに、ラミネート材料パネルの平坦性のため、 $x - y$ 方向におけるラミネートの圧縮強度も増加することがわかっている。これは、例えば、ラミネート包装材料から折り曲げられた包装容器が、流通及び保存中に、今日流通している液体食品パッケージよりも大きな荷重で、互いの上に積層され得ることを意味する。

10

【 0 1 4 4 】

このことから、このように対称的な寸法とされた、サンドイッチ構造においてスペーサ層の各側に紙フェイシング層を有するラミネート包装材料から作製されたパッケージは、パッケージの一体性が向上し得る。すなわち、パッケージの一体性が向上し、ラミネート材料は、単純な取扱いや輸送により損傷を受けたりバリア層にクラックが生じたりしにくくなる。

【 0 1 4 5 】

このようにサンドイッチ材料の機械的性質がバランスされると、バリア層を含む様々なラミネート層は、ゆっくりと移動する酸素その他の気体及び蒸気に対して、パックされた食品を保護し、損傷及び剥離に対してより高い抵抗性を有することができ、その結果、この観点でも、充填及び封止されたパッケージの一体性が向上する。

20

【 0 1 4 6 】

パッケージ一体性を向上させるさらなる態様は、様々な層の間の接着性を向上させることである。特に良好な初期接着性は、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水基を有する分散液又は溶液でコートされたバリアコーティングと、例えばポリオレフィンやポリエチレンといった隣接する層との間で得られる。また、気相蒸着金属化コーティング及び D L C P E C V D コーティングは、隣接する有機ポリマー層及びフィルムに対する非常に良好な接着特性を提供するので、ラミネート包装材料においてこれらの層とこれらに隣接する層との間で余分なプライマー又は接着剤を使用しなくてよいことがわかった。

30

【 0 1 4 7 】

それにもかかわらず、少なくとも金属化バリアコーティング層については、タイポリマー又は接着性ポリマーから作製された隣接層に対してラミネートを行うことによりさらに増進された接着性が、驚くべきことに、ラミネート材料の酸素バリア特性をもさらに、誰が想像したよりも大きく向上させることが示された。

【 0 1 4 8 】

移動する遊離脂肪酸に対するバリアとして働くポリマー（ポリアミドなど）の層を、バルク層にラミネートされる第 1 プレラミネート材料中にさらに含むことにより、追加の酸素バリア特性が提供され得る。特に、ポリアミドが金属バリア層の内側に追加されると、当該ポリアミドは、パックされた食品からの遊離脂肪酸が食品から金属バリア層へ移動するのを防ぐことにより、バリア層のバリア特性を無傷に保つことができ、金属バリアに対する内側ポリマー層の接着性（熱封止性）が、より長期の保存可能期間にわたって維持され得る。

40

【 0 1 4 9 】

ポリアミドバリア層は、50 重量%以上のポリアミドと、残部としてエチレンビニルアルコール（EVOH）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、又はポリアミドと混合可能な類似のポリマーと、を含むことができ、遊離脂肪酸の移動に対するバリア特性をも提供する。また、ポリアミドバリア層は、充填される食品の必要条件及び使用される材料の費用とのバランスに応じて、 $3 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 、例えば $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 例えば $3 \sim 8 \text{ g/m}^2$ 、例えば $3 \sim 6 \text{ g/m}^2$ の量で適用され得る。

50

【 0 1 5 0 】

さらなる実施形態によると、ポリアミドバリア層は、芳香族又は半芳香族ポリアミドポリマーを含む。このようなポリアミドは、移動する遊離脂肪酸に対するより良好なバリア特性を提供することができるので、このような組合せは、フルーツジュースなどの包装に特に有利である。しかしながら、費用効率的なラミネート包装材料を提供するとともにこのような共押出コートラミネート構造の製造を容易にするという目的に適した最も一般的なポリアミドは、P A - 6である。

【 0 1 5 1 】

包装ラミネートの外側に対して特に良く機能する紙フェイシング層は、その後のバリアコーティング、特に気相蒸着バリアコーティングのために平滑化されたプレコート面をも有する耐グリース紙又は高密度の紙であり得る。バルク層の外側の紙フェイシング層は、一実施形態では、バルク層の内側でラミネートされたものと同じ密な面のバリア紙であってもよく、異なるバリア紙であってもよい。また、コートされていてもコートされていなくてもよい。当然ながら、このような紙フェイシング層は、完成した包装ラミネートの酸素バリア性にさらに寄与することになる。

10

【 0 1 5 2 】

さらなる実施形態によると、できる限り再生可能な生物学的材料ベースのパッケージが得られる。例えば、セルロースベースのスペーサ又はバルク層と、バリア特性を有するとともに非常に薄いナノメートル厚のバリアコーティングをさらに備える紙フェイシング層と、を有する包装材料が生産され得る。また、熱可塑性ポリマーは、野菜又はいわゆる緑色ポリエチレンなどの有機材料から生産され得る。

20

【 0 1 5 3 】

加えて、ラミネート包装材料を完成させるラミネーション操作において使用される接着剤又は接着性ポリマーは、全体的に生体由来のものとすることができ、非常に少量だけ使用され得る。これにより、再生可能な含有物及びセルロース繊維の相対的な割合がさらに増加する。

【 0 1 5 4 】

得られるラミネート包装材料のさらなる態様によると、ラミネート材料の熱封止可能な最外層は、一つ又は二つの事前製造されたフィルムとして設けられ得る。このため、このようなフィルムは、バルク層の第1側にラミネートされる第1プレラミネート材料において、バリア層にプレラミネートされてもよく、かつ/又は、バルク層の第2側にラミネートされるプリント・装飾付きの外側表面層にプレラミネートされてもよい。フィルムがバリア層又はプリント・装飾層にプレラミネートされる場合、特に、プレコート又は一体化されたE A AやE M A Aなどの接着性ポリマーの層がラミネーション表面の一方に存在している場合には、このようなプレラミネートは、他の層に対して単にフィルムの熱・圧力ラミネーションを行うことにより実施されてよい。あるいは、このようなフィルムは、溶融押出成形ラミネーションにより（介在する溶融押出成形ポリマーの消費量が多いのでより高価である）、又は、少なくとも一つの紙又はセルロースベースのラミネートされる表面へ浸透し得る少量の水性接着剤でプレコーティングを行うことにより（乾燥ステップを必要としない）適用され得る。

30

40

【 0 1 5 5 】

ラミネート包装材料の費用を低減する方法を一般的に探求するにあたっては、必要な追加層ができる限り少なくなるように、様々な層において性質を組み合わせることが目的となる。

【 0 1 5 6 】

今日の包装ラミネートの従来の液体用の包装板紙が低コストで不十分なバルク層で置き換えられる場合には、著しいコスト節約が可能となるが、代わりに、ラミネート包装材料のプリント及び装飾を行うために様々なテーラーメイドの装飾基材に追加の資源を費やすことになる可能性がある。スペーサ層であるバルク層は、もはやプリント面、すなわちプリントされる表面を構成するものではないので、高価な粘土コートはバルク層から省略する

50

ことができ、バルク層の外側にラミネートされる外側プリント基材フェイシング紙上に、滑らかで白色のプリント面を別の手段により得ることができる。このようなプリント基材は、例えば、着色フィルム、金属化フィルム、又は白色プリント可能な紙フェイシング層であってよい。あるいは、白色プリント背景面を提供するための白色の紙が、ラミネート前に裏側にプリントが施された透明フィルム、すなわち裏刷りされたフィルムに対してプレラミネートされてもよく、これにより、プリントされた装飾が白色紙面の方を向き、透明フィルム基材により保護される。これにより、ラミネート包装材料の外側にプレラミネート材料を設けるために、ラミネーション操作に先立ち、外側の白色紙フェイシング層に対するプリント及びラミネーション、場合によってはさらに熱封止可能な最外層に対するラミネーションが行われ得る。

10

【0157】

光バリア特性及び白色性をさらに提供するために、このようなフィルム又は紙は、白色フィラー材料を含むことができ、また、紙の場合には粘土コート、さらにこれに加えて又は代わりに、金属化層を含み得る。いくつかの製品及び包装容器の外観のためには金属化プリント面が好ましく、別の場合には着色プリント面又は茶色の天然のセルロースプリント面が好ましい。バルク層からプリント面層を取り除くことにより、外側の外観が多岐にわたって採用可能となり、これは、本発明の3部分モジュール式ラミネーションモデルのさらなる利点である。完成したラミネート材料のトータルのバリア性能を増進するために、さらなる酸素バリア層が第2プレラミネート材料に含まれてもよい。

【0158】

20

以下では、図面を参照して本発明の好ましい実施形態について説明する。

【図面の簡単な説明】

【0159】

【図1a】本発明に係る密な面のバリア紙層を有するラミネート包装材料の具体例の概略断面図を示す。

【図1b】密な面のバリア紙層を有するラミネート包装材料の、このようなさらなる具体的な実施形態の概略断面図を示す。

【図1c】密な面のバリア紙層を有するラミネート包装材料のさらなる実施形態の概略断面図を示す。

【図1d】密な面のバリア紙層を有するラミネート包装材料の別の実施形態の概略断面図を示す。

30

【図2a】本発明に従って密な面のバリア紙層をバルク材料に対してラミネートするための方法の一例を模式的に示す。

【図2b】本発明に従って密な面のバリア紙層をバルク材料に対してラミネートするための別の方法の一例を模式的に示す。

【図3a】本発明に係るラミネート包装材料から生産された包装容器の典型例を示す。

【図3b】本発明に係るラミネート包装材料から生産された包装容器の典型例を示す。

【図3c】本発明に係るラミネート包装材料から生産された包装容器の典型例を示す。

【図3d】本発明に係るラミネート包装材料から生産された包装容器の典型例を示す。

【図4】ロール供給、成形、充填、及び封止の連続プロセスにおいて、どのようにして包装容器が包装ラミネートから製造され得るかという原理を示す。

40

【図5】丸溝ヒダのセルロース材料バルク層から作製されたラミネート包装材料の酸素バリア特性が、従来の板紙ベースの液体用のラミネート包装材料であって同様にアルミニウム箔バリアでラミネートされて同種の充填されたポーチパッケージに成形されたものと比較して、どの程度劣化するかを示す図である。

【図6】接着性ポリマーを有する押出成形コーティング/ラミネーション金属化バリア層を併用することでOTRがどの程度向上し得るのかを示す図である。

【図7】密な面のバリア紙層がどの程度の光バリア特性を提供することができるのかを示す図である。

【図8】低剛性のスペーサ層とスペーサ層の各側に配置又はラミネートされた紙フェイシ

50

ング層とを有するサンドイッチ構造において、曲げ剛性がどの程度向上するのかを示す。

【発明を実施するための形態】

【0160】

図1aには、本発明の第1実施形態のラミネート包装材料10aが断面で示されている。ラミネート包装材料10aは、発泡成形された繊維状セルロース層や丸溝ヒダ材料の層などのセルロース材料のスペーサ層11aから得られたバルク材料、又は、より密度の大きな紙若しくはセルロースの製品と発泡セルロース若しくは丸溝ヒダ材料との任意の組合せで得られたバルク材料を備える。この特定の実施形態では、スペーサ層は、坪量が約70g/m²の発泡成形されたセルロース材料の層である。

【0161】

スペーサ層11aの内側において、ラミネート材料は、バリアコーティング13a、14aが適用されている薄くて高密度の紙フェイシング層12aを備え、その結果、当該紙フェイシング層は、サンドイッチ構造においてスペーサ層11a及び外側紙フェイシング層16aと相互作用する。紙フェイシング層12aは、表面粗さが300ペントセンmL/分未満である、薄く高密度の密な面のバリア紙層である。具体的には、坪量が32g/m²で表面粗さが約200mL/分であるNordic Paper製のSuper Perga WS Parchmentタイプの耐グリース紙が使用された。

【0162】

内側には、熱封止可能な熱可塑性の最内層15aも備わっており、この最内層15aは、包装ラミネートのうち完成した包装容器に充填された食品と直接接触することとなる層でもある。熱封止可能な最内ポリマー層15aは、バリア紙フェイシング層13aの内側に対して複数層ポリマー構造の溶融押出成形コーティング又は溶融共押出成形コーティングを行うことにより、紙フェイシング層に適用される。バリア紙は、まず、一つ以上のさらなるバリアコーティングでコートされ得る。この実施形態では、バリア紙は、まず、PVOHバリア性ポリマーでコートされる。当該PVOHバリア性ポリマーは、先行するコーティング・乾燥操作において水分散液を用いて紙面層に適用される。次いで、金属化コーティング14aが、プレコーティング表面13aの上に適用された。あるいは、ラミネートにおけるバリアコート紙フェイシング層12aの向きは、バリアコーティング14aが包装ラミネートにおける外側、すなわち中央及びスペーサ層11aの方を向くようなものとされてもよいが、この特定の実施形態では、バリアコート紙フェイシング層12aは、内側、すなわち最内封止層の方を向いている。代替的な実施形態では、紙フェイシング層13aは、コートされていなくてもある程度のバリア特性を提供することができるように、ポリマー層間にラミネートされた場合にそれ自体である程度のバリア特性を提供するものであってもよく、このため、さらなるコーティングを有さないバリア層であってもよい。また、外側モジュールの紙フェイシング層16aは、このような又は類似の耐グリース性バリア紙であってよく、当該紙フェイシング層16には、例えば薄い粘土コート層や類似の白色コーティング層により、プリント面が配置される。

【0163】

最内層15aの(共)押出成形コーティングは、スペーサ層11aに内側層をラミネーションする前に行われてもよく、その後に行われてもよい。あるいは、熱封止可能な最内層又は最内複数層15aは、事前製造されたフィルムの形態で適用されて、押出成形コーティング操作で得られるよりも高い延伸性を有するフィルムとすることにより、さらなる安定性及び耐久性を付加するものとすることもできる。上記のとおり、内側材料層は、スペーサ層11cにラミネートする前に、分離した内側モジュールとしてプレラミネートされ得る。しかしながら、この特定の実施形態では、バリアコート紙フェイシング層13a、14aは、まずスペーサ層11a又はラミネート材料の残部にラミネートされ、次いで、熱封止可能なポリマーの層又は複数層15aを有するバリアコートされた紙層の内側に対して溶融押出成形によりコートされる。ここで、熱封止可能なポリマーは、ポリオレフィンや、メタロセン触媒鎖状低密度ポリエチレン(m-LLDPE)及び低密度ポリエチレン(LDPE)のブレンドを含む低密度ポリエチレン組成物である。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 4 】

この反対側であるスペーサ材料層 1 1 a の外側では、包装材料は、坪量が 70 g/m^2 であり滑らかなプリント面を有する薄く高密度の紙のプリント基層 1 6 a を備える。白色プリント基材が望ましい場合には、薄い紙フェイシング層に粘土コートなどが設けられてもよい。また、紙 1 6 a は、スペーサ層 1 1 a と相互作用して、サンドイッチ構造の外側においてフェイシング層を構成する。完成したラミネート材料において、基材 1 6 a にはプリントが施され、様々な色、画像、及び文章から構成されるプリントパターンで装飾される。バルク層の外側の材料はまた、プラスチック材料層、好ましくは熱封止可能な熱可塑性プラスチック（例えばポリエチレンなどのポリオレフィン）材料層である液密性の透明な最外層 1 7 a を備える。プリント基材・紙フェイシング層 1 6 a には、スペーサ層へのラミネーションの前又は後にプリントが施されてよく、最外プラスチック層 1 7 a は、スペーサ層 1 1 a へのラミネーションの前又は後、分離操作中に、プリントされた基層に適用され得る。このため、プラスチック層 1 6 a での装飾プリントのコーティングがスペーサ層へのラミネーションの前に行われる場合には、外側材料全体が一つのモジュールとして、すなわちブレラミネートされた外側として調製され、その後、スペーサ層の外側においてスペーサ層又はラミネートの残部にラミネートされる。ラミネーション操作は、溶融押出成形ラミネーション操作であってよく、この場合スペーサ層とプリント基材・紙フェイシング層 1 6 a との間に中間熱可塑性結合層 1 8 a が適用される。しかしながら、この特定の実施形態では、各セルロース層へ部分的に吸収されるとともに二つの紙セルロース層を効率的に一つに接着する少量の接着性水溶液を適用することにより、スペーサ層 1 1 a へのプリント基材・紙フェイシング層 1 6 a のラミネーションが実行される。この接着剤は、デンプン、ナノ/マイクロ小繊維セルロース、ポリビニルアルコール/ポリビニルアセテート、又はセルロース分子に容易に結合する類似の親水性物質である。接着材料が固有のバリア特性を有する場合、当然ながらこのような接着剤は、非常にごく少量の適用であっても、結果として得られるラミネート包装材料の酸素バリア特性に対してさらに寄与し得る。

【 0 1 6 5 】

水性接着剤は、疎水性のポリオレフィン結合層が採用された場合に比べて、再利用プロセスにおいてより容易に層を互いに剥離させるための助けとなる。

【 0 1 6 6 】

この例のラミネート包装材料の剛性は 128 mN であった。

【 0 1 6 7 】

さらに別の実施形態では、プリント基材 1 6 a は、装飾プリント背景に適した色及び表面を有するポリマーフィルム、例えば着色フィルムや金属化フィルムなどであってよい。プリント基材を有する紙フェイシング層を採用しない場合には、一体化された紙フェイシング層がバルク層においてスペーサ層 1 1 の外側に存在するか、又は、スペーサ層がより大きな密度及び坪量を有するもの（例えば、丸溝ヒダ材料の層）でなければならない。

【 0 1 6 8 】

図 1 b では、第 2 実施形態のラミネート包装材料 1 0 b の同様の断面が示されている。ラミネート材料は、密な面のバリア紙 1 2 b のバリアコーティングを除き、図 1 a の材料と実質的に同じである。スペーサ層 1 1 b は、中間接着剤 1 9 b によりバリア紙にラミネートされている。熱封止可能な最内層 1 5 b は、包装材料 1 0 a の 1 5 a と同じか又は類似のものである。

【 0 1 6 9 】

スペーサ層 1 1 b は、発泡成形された繊維状セルロース層や丸溝ヒダ材料の層などのセルロース材料から作製されるか、又は、より密度の大きな紙若しくはセルロースベースの製品と発泡セルロース又は丸溝ヒダ材料との任意の組合せで得られる。この特定の実施形態では、スペーサ層は、坪量が約 90 g/m^2 の発泡セルロースである。

【 0 1 7 0 】

スペーサ層 1 1 b の内側では、紙フェイシング層 1 2 b は、表面粗さが 300 ベントセン

mL / 分未満である、密な面のバリア紙層である。40 g / m² で表面粗さが約 200 mL / 分である、Nordic Paper製のSuper Perga WS Parchmentタイプの耐グリース紙が使用された。バリア紙は、まず、先行するコーティング及び乾燥操作中に水分散コーティングにより紙面層に適用されたPVOHバリア性ポリマーでコートされる。次いで、PECVD DLCコーティング14bが、プレコーティング表面13bの上に適用される。DLCコーティングは、厚さが5 ~ 50 nm、例えば10 ~ 40 nmとなるように適用される。バリアコーティング14bは、内側、すなわち最内封止層の方を向いている。

【0171】

最内層15bの(共)押出成形コーティングは、スペーサ層11bに内側層をラミネーションする前に行われてもよく、その後に行われてもよい。あるいは、熱封止可能な最内層又は最内複数層15bは、事前製造されたフィルムの形態で適用されて、押出成形コーティング操作で得られるよりも高い延伸性を有するフィルムとすることにより、さらなる安定性及び耐久性をある程度付加するものとすることもできる。熱封止可能なポリマー材料である最内層又は最内複数層15bは、メタロセン触媒鎖状低密度ポリエチレン(m-LLDPE)及び低密度ポリエチレン(LLDPE)のブレンドを含む低密度ポリエチレン組成物である。

【0172】

また、この材料は、卓越した酸素バリア特性を有し、敏感な液体食品及び/又は長期保存の液体食品用のカートンパッケージへ成形するのに適している。材料は、フルーツジュースなどの食品中に存在する遊離脂肪酸物質の遊離に対する良好な一体性耐性及び約340 mNの曲げ剛性を有する。

【0173】

図1cは、第3実施形態のラミネート包装材料10cの断面を示す。ラミネート包装材料は、原理上は図1aに記載したものと同一であるが、熱封止可能な最内層が、カルボン酸官能基を有するモノマーとの共重合により改質されたポリエチレン、すなわちエチレンアクリル酸コポリマーEAAを含む接着性ポリマーにより、金属化層14cにラミネートされている。接着性ポリマーを付加するというこの単純な特徴により、金属に対する内側層の接着性は、予想される適切な程度に増加し得るが、より重要なことは、包装材料へラミネートされた場合に、この高バリア性の密な面の紙の酸素バリア特性が、予想し得ないほど向上したレベルまでさらに増加し得るということである。内側ポリマー層は、好ましくは、1回の同時コーティング操作で、複数層の溶融カーテン層構成22cの共押出コーティングにより、金属化層に適用される。スペーサ層11cが約100 g / m² の丸溝ヒダ材料であり、外側紙フェイシング層が坪量70 g / m² の薄い紙と40 g / m² の密な面のバリア紙12cとの組合せである場合、完成したラミネート包装材料は、約130 mNの曲げ剛性を得る。

【0174】

図1dは、第3実施形態のラミネート包装材料10dの断面を示す。このラミネート材料は、バリア紙の内側におけるポリマー層の構成、並びにバリア紙12dの内側におけるポリアミドの追加層及びそのコーティング13d、14dを有するという特徴を除き、図1cに記載されたものと同一である。

【0175】

金属化コーティング14dは、ラミネート材料10cで記載されたように、金属表面に最も近い複数層構造のEAA層21dで共押出成形コートされており、EAA層21dは、その反対側で、5 ~ 8 g / m² のポリアミド層22dに隣接し、ポリアミド層22dはさらに、EAA層23dに隣接する。最後に、この複数層構造は、第2EAA層23dの内側において、熱封止可能な最内層である低密度ポリエチレン組成物15dを有する。最内層15dは、ポリアミド及びEAA層とともに共押出されてもよく、あるいは、さらなる押出成形ステップにおいてポリアミド押出成形層にコートされてもよい。好ましくは、ラミネーションローラーニップの数を最小化するために、全内側層が1回の単一共押出成形

10

20

30

40

50

コーティング操作で適用される。

【0176】

本発明のラミネート包装材料の一形態においては、スペーサ層の外側における薄い高密度の紙フェイシング層は、例えば、坪量が $20 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、例えば $30 \sim 80 \text{ g/m}^2$ 、例えば $30 \sim 60 \text{ g/m}^2$ で密度が $600 \sim 1500 \text{ kg/m}^3$ である紙であり得る。また、特定の実施形態では、紙フェイシング層は、単独の耐グリース紙であってもよく、さらなるバリアコーティング、例えば金属化コーティングでコートされた耐グリース紙であってもよい。いくつかの耐グリース紙は、ポリエチレンラミネート層などのプラスチック層間でラミネートされた場合、 23 及び $50\% \text{ RH}$ で $2 \text{ cc/m}^2/\text{日}/1 \text{ 気圧}$ 未満のさらなるガスバリア性を提供する。

10

【0177】

図2aには、非常に少量の水性接着性溶液が互いにラミネートされる各表面のうち一方に適用された後、圧力を印加した状態でこれらを一つに接着する間に当該水性接着性溶液が二つの表面のうち一方又は両方へ吸収されるように、どのようにして一つの層又は層モジュールが低温水性接着吸収ラミネーションにより別の層/モジュールにラミネートされ得るかが模式的に図示されている。このように、図1a～図1dのラミネート包装材料を製造するための実施形態では、接着剤適用操作21中に、水性接着性溶液が、バルク・スペーサ層の外側の層を表す外側層/材料モジュール1B；2B；3B；4Bのラミネートされる表面、すなわちプリント基層16a；16b；16c；16dの非プリント面に適用される。二つのニップローラーの間のラミネーションニップにおいて、二つの表面を一つに接着程度に十分高いがサンドイッチ構造の低密度スペーサ層が潰れるほど高くはない圧力で、ラミネーションニップを通して二つのウェブを同時に送ることで、スペーサ層を備えるバルク層を表す中央モジュール材料1A；2A；3A；4Aのウェブがラミネーションステーション22において外側モジュール材料1B；2B；3B；4Bのウェブにラミネートされる。得られた二つの層/モジュール1A+1B；2A+2B；3A+3B；4A+4Bの中間プレラミネートのウェブは、図2bに後述するように、第3モジュール又はその一部へのラミネーションを行うためにさらなるラミネーションステーションへ送られるか、あるいは、最終ラミネーション及び仕上げステップが行われる別の時間までの中間保存又は別の場所への中間輸送のために、リールに巻き付けられる。低温水性接着吸収ラミネーション法は、上記に加えて又は上記の代わりに、内側材料モジュール1C；2C；3C；4Cを中央層/モジュール材料又はプレラミネートされた中央及び外側モジュールにラミネートする場合に適用されてもよい。

20

30

【0178】

図2bには、ラミネートされる二つの表面が中間熱可塑性結合層により互いに結合されるように、どのようにして一つの層/モジュールが溶融押出成形ラミネーションにより別の層/モジュールにラミネートされ得るかが模式的に図示されている。この例によると、図2aの例においてラミネートされた二つのモジュールのプレラミネートのウェブは、内側材料モジュール1C；2C；3C；4Cのウェブと同時にラミネーションニップへ送られる。同時に、セルローススペースの中央モジュール、すなわちスペーサ層11a；11b；11c；11dの表面と内側材料モジュールのバリア紙13a；13b；13c；13dとの間で十分な接着が得られるように、熱可塑性の結合性ポリマーの融解カーテン23；19a；19b；19c；19dがラミネーションローラーニップへ押し出され、二つのウェブを互いに押し付ける間冷却される。

40

【0179】

図3aは、本発明に係る包装ラミネート10a；10b；10c；10dから生産された包装容器30aの一実施形態を示す。包装容器は、飲料、ソース、スープなどに特に適する。通常、このようなパッケージの体積は、約 $100 \sim 1000 \text{ ml}$ である。この包装容器は任意の構成とすることができるが、好ましくは、長手方向封止31a及び横方向封止32aを有し、任意選択で開封器33を有するレンガ型である。別の実施形態（図示せず）では、包装容器は、楔形の形状であってもよい。このような「楔形の形状」を得るため

50

には、パッケージの底部の横方向熱封止が三角形のコーナーフラップの下に隠れるように、底部だけが折り曲げ成形され、フラップが折り曲げられてパッケージの底部に対して封着される。頂部セクションの横方向封止は、折り曲げられていない状態のままとされる。このように、半分折られた包装容器は、食品店の棚やテーブルなどに置かれた際にも、取扱いが容易で、寸法的に安定である。

【 0 1 8 0 】

図 3 b は、本発明に係る代替的な包装ラミネートから生産される包装容器 3 0 b の代替的な好ましい例を示す。代替的な包装ラミネートは、より薄いセルロースバルク層 1 1 を有することでより薄くなっており、このため、直方体、平行六面体、又は楔形の包装容器を形成するには寸法的な安定性が不十分であり、横方向封止 3 2 b を行った後は折り曲げ成形されない。従って、この包装容器は、枕型のポーチ状容器のままとなり、この形態で流通及び販売される。

10

【 0 1 8 1 】

図 3 c は、本発明の板紙のバルク層及び耐久性を有するバリアフィルムを備えるラミネート包装材料から作製された、予めカットされたシート又はブランクから折り曲げ成形された、切妻頂部パッケージ 3 0 c を示す。平坦頂部パッケージもまた、同様の材料ブランクから形成され得る。

【 0 1 8 2 】

図 3 d は、本発明のラミネート包装材料の予めカットされたブランクから形成されたスリーブ 3 4 と、射出成型プラスチックをスクリュコルクなどの開封器と組み合わせて形成された頂部 3 5 との組合せである、ボトル状のパッケージ 3 0 d を示す。この種類のパッケージは、例えば、Tetra Top (登録商標) 及び Tetra Evero (登録商標) の商標で販売されている。これらの特定のパッケージは、閉位置で取り付けられた開封器を有する成形された頂部 3 5 をラミネート包装材料の管状スリーブ 3 4 に取り付け、このように形成されたボトルトップカプセルを殺菌し、食品で充填し、最後にパッケージの底部を折り曲げ成形してこれを封止することにより形成される。

20

【 0 1 8 3 】

図 4 は、本出願の導入部において説明した原理、すなわち、ウェブの両長手方向縁 4 2 を重畳接合部 4 3 で互いに一体化させることにより、包装材料のウェブをチューブ 4 1 状に形成する様子を示す。チューブが予定された液体食品で充填され (4 4)、チューブ中の充填された内容物の高さより下で互いに所定の距離においてチューブの横方向の封止 4 5 を繰り返すことにより、個々のパッケージに分割される。パッケージ 4 6 は、横方向封止部で切開することにより分離され、各材料において準備された折り目線に沿って折り曲げ成形することにより、所望の幾何学的構成とされる。図 5 には、セルロース丸溝ヒダ材料のバルク層によるラミネート包装材料の酸素バリア性が、参照用の従来の板紙ベースの液体用ラミネート包装材料であって同様にしてアルミニウム箔バリアでラミネートされて同種の充填された 1 リットル折り曲げポーチパッケージへ成形されたものと比較してどの程度劣化するかが示されている。丸溝ヒダ層にラミネートされてパッケージへ成形される際にアルミニウム箔に数多くのクラックが生じることが確認されており、これが酸素バリア性の損失の理由であると識別された。これは、低コストのセルロースベースのスペーサ層を選択することによりバルク層の機械的性質を変化させた場合、結果として酸素バリア特性が劣化してしまい、既存のバリア材料の数を増やしたり、改善したり、交換したりする必要があることを示す。

30

〔 参照用ラミネート 〕

／ ／ L D P E ／ 8 0 m N の板紙 ／ L D P E ／ 6 μ m のアルミニウム箔 ／ E A A ／ ブレンド L D P E + m L L D P E ／

〔 例 1 〕

／ ／ L D P E ／ 2 0 0 g ／ m ² の丸溝ヒダ材料 ／ L D P E ／ 6 μ m のアルミニウム箔 ／ E A A ／ ブレンド L D P E + m L L D P E ／

40

【 0 1 8 4 】

50

図 6 には、金属化層 / コーティングの O T R が、E A A などの接着性ポリマーへの金属化バリア層の押出成形コーティング / ラミネーションを併用することによりさらに向上し得ることを示す。このような効果は、当然ながら、金属化材料のバリア特性を向上させる必要がある場合に役立つ。50 g / m² の薄い D u p l e x 紙を二つの 1 g / m² の P V O H 層でコーティングした後、O D (光学密度) を約 2 として P V O H 層表面に金属化コーティングを行うことにより、上記結論を裏付ける特別な実験が行われた。このようにしてバリアコートされた紙をラミネートとし、内側に位置する隣接層である L D P E ラミネート層及び L D P E とメタロセン - L L D P E とのブレンドに対してラミネートすると、酸素透過率は、23 及び 50 % R H でほぼ 10 c c / m² / 24 時間 / 1 気圧までになる。同様にしてラミネートを行う際に、金属化層を隣接 E A A 層に接着させることによりさらに L D P E - m - L L D P E ブレンドに結合すると、酸素透過率は、4 c c / m² まで低下した。これは、1 / 2 . 5 という驚くべき減少である。

〔ラミネート構造〕

/ L D P E / 50 g の紙 / m² / L D P E / 2 × 1 g / m² の P V O H - 金属化層を有する 50 g / m² の紙 / E A A / L D P E + m L L D P E /

【0185】

図 7 には、密な面のバリア紙層が、ナノメートルオーダーの薄いアルミニウム層で金属化された場合に、どのように光バリア特性を提供することができるかを示す。異なる波長の光の光透過率を示す曲線は、上記で試験したように、金属化されていない密な面のバリア紙 (すなわち、表面粗さが約 200 m L / 分で 32 g / m² の S u p e r P e r g a W S P a r c h m e n t) を備えるラミネートのものである。これに対応する同様のラミネート試料であって、バリア紙も金属化されているという点だけが異なるものは、試験波長範囲 (可視光を含む) 内では事実上光透過性を示さない。従って、バリア紙の密な面は、金属化層の密度及び品質をも増加させるものである。また、光学密度が約 2 ~ 3 O D の金属層は、誘導加熱により熱封止特性も向上すると結論付けられた。これは、高品質のコーティングが得られることを含意するものでもある。従って、本発明のような金属化された密な面のバリア紙を備えるラミネートにより、さらに重要な利点の実現可能である。

【0186】

図 8 は、低剛性バルク板紙又は低密度セルローススペースのスペーサ層の一側に少なくとも一つの紙フェイシング層を組み込むことにより、ラミネート包装材料の曲げ剛性がどの程度増加するかを図示する。このような紙フェイシング層は、ラミネート材料の剛性を向上させることができ、これにより、材料のバリア特性をより良好な形で支えることができる。

【0187】

曲げ剛性について試験されたラミネート試料は、次のようなものである。

1 : 小さなパッケージを想定した 80 m N の堅い板紙

2 : 1 の板紙が 6 . 3 μ m 厚のアルミニウム箔でラミネートされたもの

3 : 1 の板紙が 40 g / m² の S u p e r P e r g a W S P a r c h m e n t 紙でラミネートされたもの

4 : 165 g / m² の丸溝ヒダ材料のバルク層の一面が 72 g / m² の紙でラミネートされ、他面が 6 . 3 μ m 厚のアルミニウム箔でラミネートされたもの

5 : 165 g / m² の丸溝ヒダ材料のバルク層の一面が 72 g / m² の紙でラミネートされ、他面が 40 g / m² の S u p e r P e r g a W S P a r c h m e n t 紙でラミネートされたもの

【0188】

これにより、低コストかつ低級のバルク層は、少なくとも一側に紙フェイシング層が設けられることによって、より適当に支持されることができ、また、明らかにこのような紙フェイシング層をバルク層の各側に設けるのが最良であることがわかる。試料の曲げ剛性は、I S O 2493 - 1 に従って L o r e n t z e n & W e t t r e により測定された。

【0189】

従って、本発明の新規なラミネート包装材料は、湿潤条件下においても (すなわち、長期

10

20

30

40

50

の保存可能期間を有する液体食品又は湿潤食品の包装のために)良好な一体性を有する包装容器の提供をも可能にすることがわかった。

【0190】

一般に、上記及び以下の説明において言及される「坪量」は、SCAN P6:75により測定したものである。材料の密度及び層の厚さは、ISO 534:1988により測定した。

【0191】

〔実験〕

Nordic Paper製の 32 g/m^2 のSuper Perga WS Parchmentと特定される種類の密な面の(CS)バリア紙がラミネートされて、以下のような構造とされた。ここで、様々なバリアコーティングが適用されたり、適用されなかったりした。

//外側: 12 g/m^2 のLDPE/ 260 mN のDuplex CLC/ 20 g/m^2 のLDPE/バリア紙/ 20 g/m^2 /内側熱封止: 20 g/m^2 のLDPEとm-LLDPEとのブレンド//

【0192】

Duplex CLC板紙は、従来のタイプの粘土コートされた板紙であり、m-LLDPEは、メタロセン触媒鎖状低密度ポリエチレンである。上記のとおり、バリア紙は、熱可塑性ポリマー層、すなわちポリエチレン層の間にラミネートされる。

【0193】

CSバリア紙は、1)コートされていない状態、2)セルローズ紙面に直接金属化コートが施された状態、3) 1 g/m^2 のPVOHでプレコートされた後、PVOH表面に金属化コートが施された状態、4) 1 g/m^2 のEAAでプレコートされた後、金属化コートが施された状態、及び、最終実験では、5) 1 g/m^2 のPVOHでプレコートされた後、DLCバリアコーティングでPECVDコートされた状態でラミネートされた。金属化コーティングは、光学密度が2.5となるように適用された。DLCコーティングは、5~50nm、例えば10~40nmとなるように適用された。

【0194】

それぞれ50%RH及び80%RHにおいて23℃で電量センサーに基づくOxtran装置を用いて行われた酸素透過率測定の結果からわかるように(結果の標準偏差は $\pm 0.5\text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{日}$ であった)、PVOH・金属化コートバリア紙の酸素バリア性は、驚くべきことに、アルミニウム箔と同等の、すなわち、23℃及び80%RHにおいて1未満、例えば約 $0.5\text{ cc}/\text{m}^2/24\text{ 時間}/\text{気圧以下}$ である。また、PVOH・金属化コートバリア紙の水蒸気透過率は、最良のものが得られ、アルミニウム箔包装を用いた場合と同じ性能に達するための条件と同等のものであった。水蒸気透過率は、40℃及び90%RHにおいて、 g/m^2 、24時間で測定された。

【0195】

コートされていないバリア紙の金属化は、酸素バリア特性にさらに寄与するものではないが、一方で酸素バリア性能を減じるものでもないことがわかった。さらに、EAAのプレコーティングは、ラミネート材料の酸素バリア性に寄与するものではないが、一方でPVOHプレコーティングは、酸素バリア性を向上させる方向で隣接層と相互作用することがわかった。

【0196】

PVOHコーティングとPECVDコートされたDLC(ダイヤモンドライクカーボン)コーティングとの組合せも、非常に良好な酸素バリア性及び良好な水蒸気バリア性を提供するものであるが、水蒸気バリア性については、アルミニウム箔のレベルまで向上させるための余地が多少存在する。

【0197】

さらに、熱封止エンベロープへの成形から、ラミネート包装材料をパッケージボーチへ再成形及び封止することをシミュレーションすると、このような取扱いに最も耐えられる材

10

20

30

40

50

料はPVOH・金属化コートされた密な面のバリア紙であることがわかった。このような良好な酸素バリア特性は、従前見られなかった。表1に示すように、未コートのものにラミネートを行ってラミネート構造とした場合も、バリア紙は、ある程度のバリア特性を提供し、このバリア特性は、金属化操作及び/又はその後のエンベロープの熱封止でも劣化しない。これは、酸素はパッケージの平坦面のみを経由してパッケージに入り、当該平坦面の酸素バリア特性は、金属化操作によっても折り曲げ操作によっても影響を受けていなかったことを意味する。

【0198】

従来のアルミニウム箔及び板紙ラミネートから作製された参照用の熱封止エンベロープは、23及び50%RHにおいてOTR値が0.024cc/バック/日/0.2気圧であつた。

【0199】

10

20

30

40

50

【表 1】

CS GPP: Super Perma WS Parchment FL109	CS GPP 金属化	CS GPP PVOH-金属化	CS GPP EAA-金属化	CS GPP PVOH-DLC
OTR cc/m ² /日/1気圧 (23°C、50%RH)	1.5	0.1~0.4	1.8	0.3
OTR cc/m ² /日/1気圧 (23°C、80%RH)	5.6	0.4	5.0	0.4
WVTR g/m ² /日 (40°C、90%RH)	8.1	0.5 (可)	1.2	2.0
熱封止エンベロープ 可/否 参照試料: 0.025cc/ パック/日/0.2気圧 (23°C、50%RH) との比較	否 ただし、折り曲 げは平坦試料の OTRを増加さ せなかった！	可 ただし、非常に 良好な光バリア 性及び誘導封止 が可能であった	否	酸素バリア性: 可 水蒸気バリア性: ほぼ可

【0200】

類似のPVOHブレコーティングを有する高密度の紙のOTRを増加させようとする事前の試みにより、その後の金属化コーティングは、酸素透過率を低下させず、むしろ増加させることが示されていた。

【0201】

最も良好に機能する本発明の密な面のバリア紙層を見出すために、複数の様々なバリア紙について、時間をかけての検討及び調査が行われた。紙の坪量は60g/m²以下とすべきであり、厚さは60μm以下、密度は800kg/m³以上とすべきであると結論付けられた。好ましくは、紙は、坪量が20~40g/m²、厚さが20~40μmのものと

すべきである。これらの性質はすべて、包装材料の構造にラミネート成形するための機械的性質の適正な組合せを提供するとともに、費用効率の高い気相蒸着バリアコーティングを可能とするために重要である。さらに、バリア紙の表面は、コート材料の最終的なバリア特性に影響を及ぼすものと考えられるので、ISO 8791-2（ペントセン）により測定して450 mL / 分未満、例えば300 mL / 分未満、例えば250 mL / 分未満、例えば200 mL / 分未満の、ぎっしり詰まって滑らかなトポグラフィーを有すべきであることがわかった。上述のようにPVOHプレコート及び金属化が施された密な面のバリア紙の優れた酸素バリア及び水蒸気バリア特性は、非常に驚くべきものであり、一方では紙の種類並びにその機械的性質及び表面品質と、他方ではプレコーティングと金属化材料との組合せ、及び、ことによるとこれらの層の最適厚さと、の間の相乗的な相互作用の結果得られたものであると考えられる。採用されるPVOH層及び金属化層のそれぞれの厚さ又は量が大きくなると、特定の厚さを超えるとバリア効果が大きくは増加しなくなり、また、より厚いコート層は、より脆く、クラックを生じやすいものになってしまうことがわかった。

【0202】

Variant 21を材料として生産された充填され封止された1000 mlの包装容器Tetra Brik（登録商標）Asepticは、0.06 cc / パッケージ / 24時間以下という卓越した酸素バリア性を示した。この数値は、アルミニウム箔バリアベースの包装ラミネートから作製された同じパッケージと完全に同等のものである。これは、紙基材にバリア材料を設けて機能させた場合には従前決して見られなかったものである。

【0203】

表2では、様々な金属化コートラミネート試料の誘導加熱特性が比較されており、この点においても、PVOHコートされた後金属化が施された本発明の具体的なCSバリア紙は、類似の他の高密度の紙から知られていたものを上回るように最適化され得ることがわかった。金属化層により隣接ポリマー層の誘導加熱を行う機能をより良好なものとするためには、SR値（sheet resistance：シート抵抗）は、適用される合理的な金属化層の光学密度においてできる限り低くすべきであり、広範囲の出力セッティングにわたって熱可塑性ポリマーの熱封止を行うことが可能なものとするべきである。すなわち、迅速に良好な熱封止を行うこと及び信頼性の高い堅固な封止操作を行うことが可能なものとするべきである。

【0204】

1～3のスケールの格付けにより異なる試料の評価が行われた。1は「許容不可能」を意味し、2は「不定」を意味し、3は「許容可能」を意味する。

【0205】

試験されたラミネート試料は、以下のようなものである（g / m²）。金属層は、内側すなわちLDPE + mLLDPEの方に設けられた。

Variant 2：

// LDPE 12 / 80 mNの板紙 / LDPE 20 / Super Perga 32、
OD 1.3の金属化 / LDPE + mLLDPE 25 / /

Variant 3：

// LDPE 12 / 80 mNの板紙 / LDPE 20 / Super Perga 32、
OD 1.6の金属化 / LDPE + mLLDPE 25 / /

Variant 8：

// LDPE 12 / 30 mNの板紙 / LDPE 20 / Super Perga 32、
OD 1.3の金属化 / LDPE + mLLDPE 25 / /

Variant 9：

// LDPE 12 / 30 mNの板紙 / LDPE 20 / Super Perga 32、
OD 1.6の金属化 / LDPE + mLLDPE 25 / /

Variant 21：

// LDPE 12 / 260 mNの板紙 / LDPE 20 / Super Perga 32

+ PVOH 1 + OD3の金属化 / LDPE + mLLDPE 25 / /
 【 0 2 0 6 】
 【 表 2 】

出力セッティング [W]	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2500	OD	SR** [Ω]
Variant 2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1.34.3	
Variant 3	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	2	3	3	1.63.0	
Variant 8*	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	1.34.5	
Variant 9*	1	3	3	3	2	2	2	3	2	2	2	3	3	1.62.9	
Variant 21	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2.50.7	

【 0 2 0 7 】

上記試験から、金属化プレコートされた密な面の本発明のバリア紙はまた、金属化コーティングの合理的な光学密度において堅固で繰り返し可能な誘導熱封止を行うために高いポテンシャルをも示し得るものであると結論付けられた。少なくとも2.5のODは、良好な誘導特性に十分である。板紙の品質及び熱封止性の最内ポリマー層の厚さの違いは、封止の結果に著しい影響を及ぼすものではないことが経験から知られている。金属化コーティングの下のプレコーティングは、最終的に堅固な封止を得るために必要であることがわ

かった。このようなプレコーティングは、十分に熱安定性が高く、誘導加熱の影響下で融解又は劣化に対して耐性があるもの、例えばPVOHが選択されるべきである。

【0208】

本発明は、上述の実施形態に限定されず、特許請求の範囲内で変更され得る。一般的な記載として、層の厚さの間の比率、層間距離の間の比率、及びその他の特徴の大きさの間の比率、並びに互いに比較した際のこれらの相対的な大きさは、図面に示したとおりに解釈すべきものではない。図面における大きさは、単に層の互いの順番及び種類を図示するものに過ぎず、その他のすべての特徴は、明細書本文に記載されるように理解すべきである。

【符号の説明】

【0209】

10 a、10 b、10 c、10 d	ラミネート包装材料	10
11 a、11 b、11 c、11 d	バルク層、スペーサ層	
12 a、12 b、12 c、12 d	フェイシング層	
13 a、13 b、13 c、13 d	プレコーティングバリア層	
14 a、14 b、14 c、14 d	コーティングバリア層	
15 a、15 b、15 c、15 d	最内層	
16 a、16 b、16 c、16 d	プリント基層	
17 a、17 b、17 c、17 d	最外層	
18 a、18 b、18 c、18 d	結合層	
19 a、19 b、19 c、19 d	結合層	20
30 a、30 b、30 c、30 d	包装容器	

10

20

30

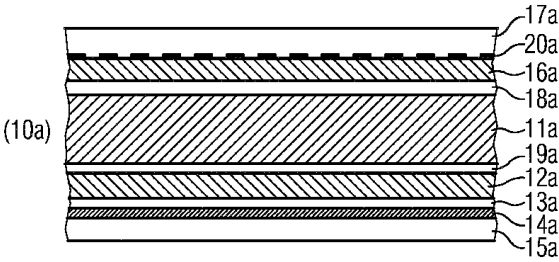
40

50

【図面】

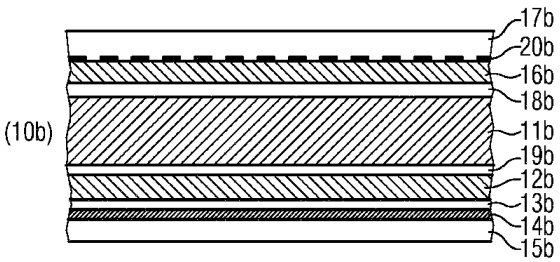
【図 1 a】

FIG 1a



【図 1 b】

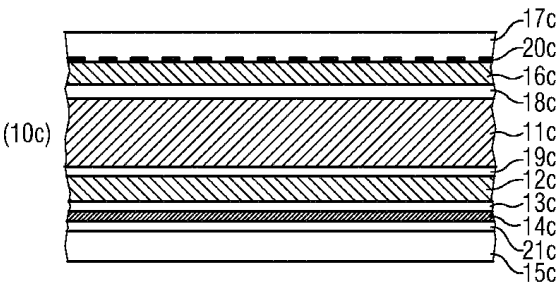
FIG 1b



10

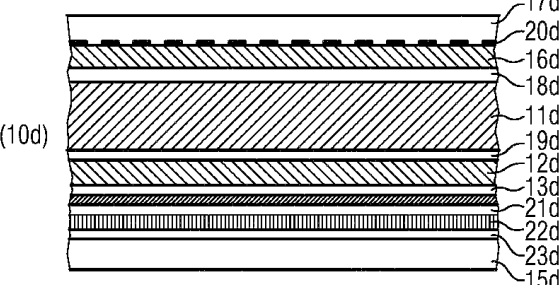
【図 1 c】

FIG 1c



【図 1 d】

FIG 1d



20

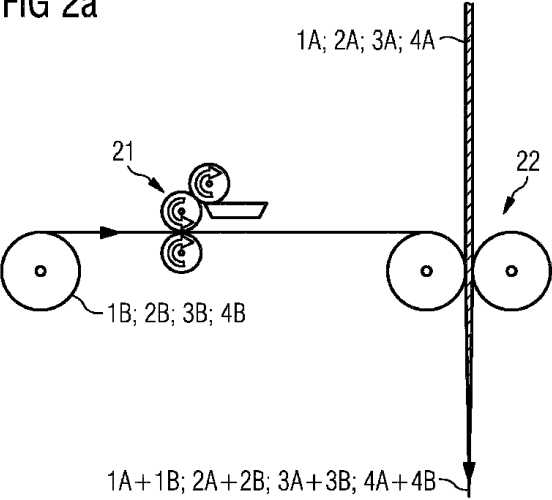
30

40

50

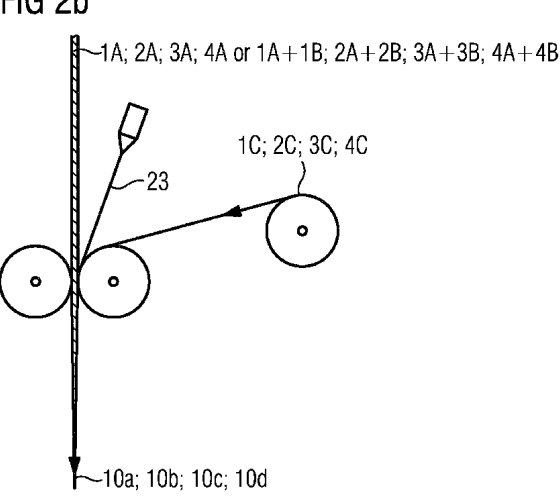
【図 2 a】

FIG 2a



【図 2 b】

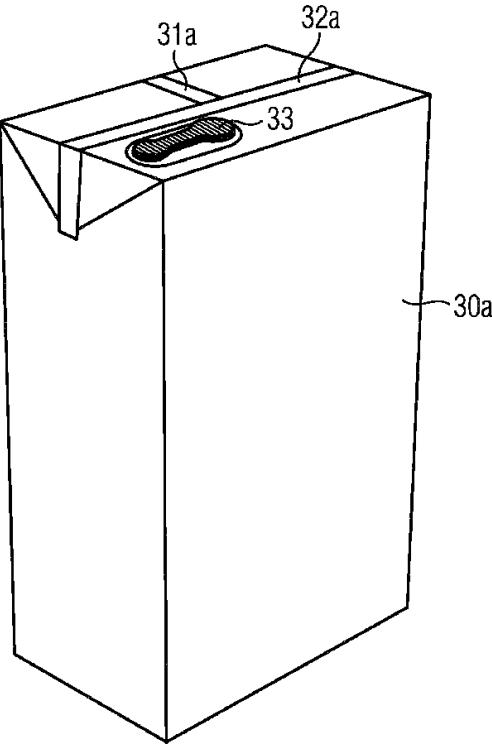
FIG 2b



10

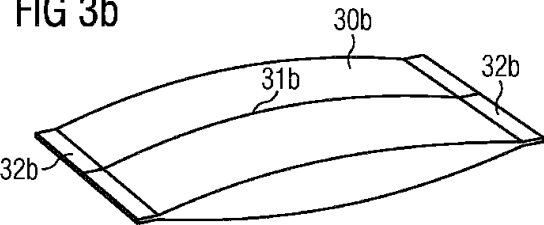
【図 3 a】

FIG 3a



【図 3 b】

FIG 3b



20

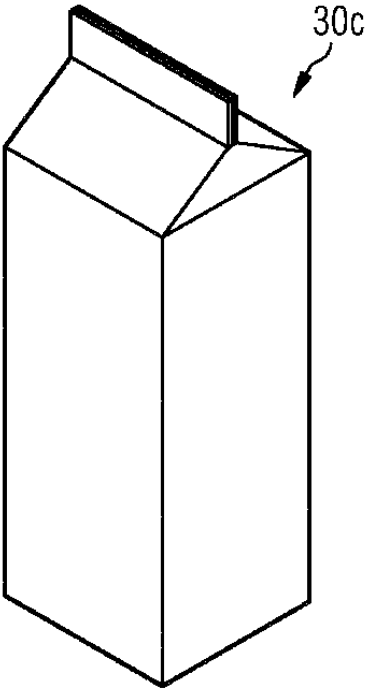
30

40

50

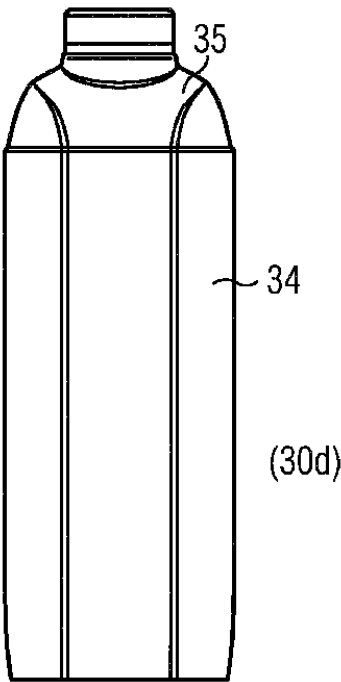
【図 3 c】

FIG 3c



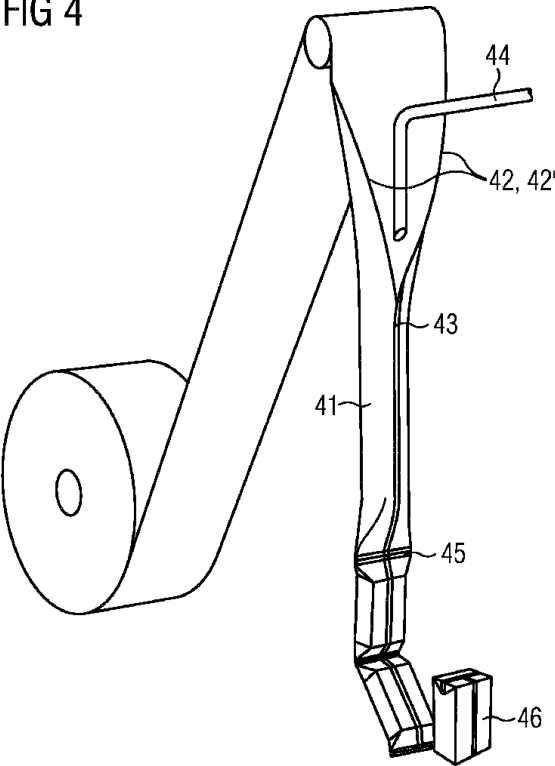
【図 3 d】

FIG 3d



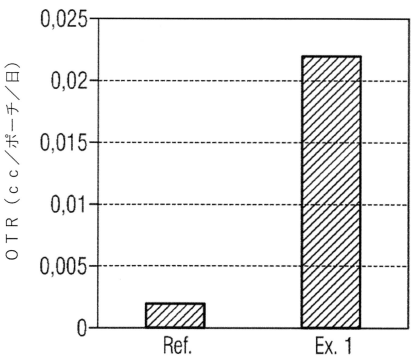
【図 4】

FIG 4



【図 5】

FIG 5



10

20

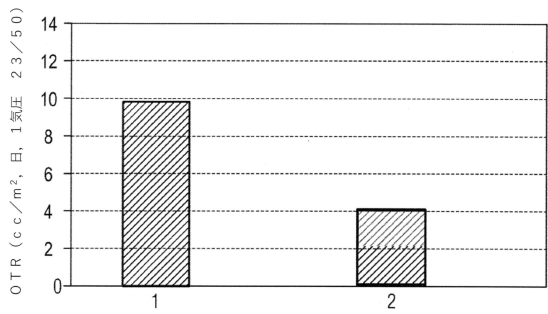
30

40

50

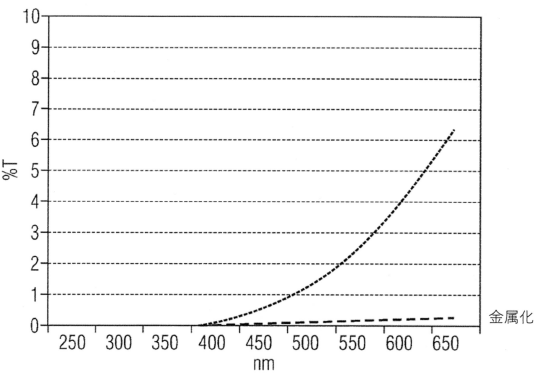
【 図 6 】

FIG 6



【 図 7 】

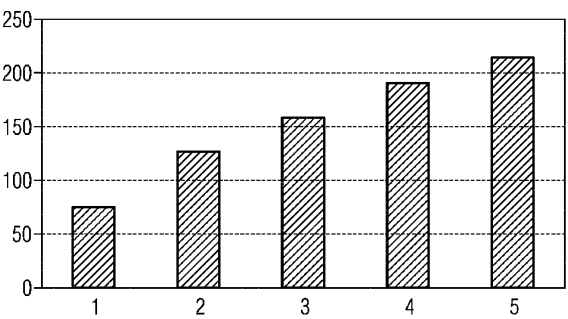
FIG 7



10

【 図 8 】

FIG 8



20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 阿部 達彦
- (72)発明者 ニルス・トフト
スウェーデン・２２４・７２・ルンド・ストレンジヴェーゲン・８
- (72)発明者 ウルフ・ニーマン
スウェーデン・２４１９２・エスロヴ・スタッバルプ・４０２
- (72)発明者 ペータル・フリスク
スウェーデン・２１１４３・マルメ・ソドラ・フォルスタドスガタン・４
- (72)発明者 アラン・コヨー
スイス・ＣＨ・１５６６・サン・トーバン・ルート・ドゥ・ラ・バタイユ・２６
- (72)発明者 ペータル・エーマン
スウェーデン・２２７３０・ルンド・ソターレヴェーゲン・１０
- (72)発明者 マッツ・アルデン
スウェーデン・２６６３１・ムンカ・リングバイ・ストレームガタン・６
- 審査官 團野 克也
- (56)参考文献 特開２００４－２９９７３０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５３２０４３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１８０６４３（ＷＯ，Ａ１）
特開平１１－３０９８１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０２４５３９（ＪＰ，Ａ）
- (58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
ＩＰＣ Ｂ３２Ｂ １／００－４３／００
Ｂ６５Ｄ６５／００－６５／４６
Ｃ０８Ｊ ９／００－９／４２