

(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2021-525662

(P2021-525662A)

(43) 公表日 令和3年9月27日(2021.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 23/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 23/00 Z B P	3 E 0 8 6
<b>B 3 2 B 23/06 (2006.01)</b>	B 3 2 B 23/06	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 23/08 (2006.01)</b>	B 3 2 B 23/08	4 J 0 0 2
<b>B 3 2 B 23/10 (2006.01)</b>	B 3 2 B 23/10	
<b>B 6 5 D 65/40 (2006.01)</b>	B 6 5 D 65/40 D	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-565989 (P2020-565989)  
 (86) (22) 出願日 令和1年5月30日 (2019.5.30)  
 (85) 翻訳文提出日 令和3年1月20日 (2021.1.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IL2019/050621  
 (87) 国際公開番号 W02019/229759  
 (87) 国際公開日 令和1年12月5日 (2019.12.5)  
 (31) 優先権主張番号 62/678, 381  
 (32) 優先日 平成30年5月31日 (2018.5.31)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(71) 出願人 516224204  
 メロデア リミテッド  
 Melodea Ltd.  
 イスラエル国 7610001 レホボト  
 , ザ ヘブライ ユニバーシティー オブ  
 エルサレム, フード アンド エンヴァ  
 イロメント, ザ ロバート エイチ. スミ  
 ス ファキュリティ オブ アグリカルチ  
 ャー, ザ インスティテュート オブ プ  
 ラント サイエンスズ アンド ジェネテ  
 イクス イン アグリカルチャー, ピー.  
 オー. ボックス 12  
 (74) 代理人 110001302  
 特許業務法人北青山インターナショナル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層物品

(57) 【要約】

本発明は、セルロースナノ材料に基づく、様々な用途のために調整及び加工される、食品包装産業における優秀な材料としての、非常に安定で多用途である多層構造体又は物品を提供する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

3つ以上の材料層を備えた多層構造体の形態の物品であって、前記3つ以上の材料層の少なくとも1つは、基材層であり、前記3つ以上の材料層の別の少なくとも1つは、セルロースナノ結晶(CNC)とポリビニルアルコール(PVOH)とのブレンドの層である、物品。

## 【請求項 2】

以下の1つ以上：

(1) TAPPI T 559規格を用いて特定された場合のグリースバリア性12；

(2) 23、相対湿度(RH)80%で測定された場合の酸素透過率(OTR)0.01~15cc/m<sup>2</sup>-日；及び/又は、

(3) 38、RH90%で測定された場合の水蒸気透過率(WVTR)0.01~20gr/m<sup>2</sup>-日、

を特徴とする、請求項1に記載の物品。

10

## 【請求項 3】

23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、前記OTRが、0.01~1cc/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

## 【請求項 4】

23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、前記OTRが、0.01~5cc/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

20

## 【請求項 5】

23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、前記OTRが、1~10cc/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

## 【請求項 6】

23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、前記OTRが、1~5cc/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

## 【請求項 7】

23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、1cc/m<sup>2</sup>-日未満のOTRを特徴とする、請求項1に記載の物品。

## 【請求項 8】

38、RH90%で測定された場合、前記WVTRが、0.01~1gr/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

30

## 【請求項 9】

38、RH90%で測定された場合、前記WVTRが、0.01~5gr/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

## 【請求項 10】

38、RH90%で測定された場合、前記WVTRが、1~10gr/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

## 【請求項 11】

38、RH90%で測定された場合、前記WVTRが、1~5gr/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

40

## 【請求項 12】

38、RH90%で測定された場合、前記WVTRが、5~10gr/m<sup>2</sup>-日である、請求項2に記載の物品。

## 【請求項 13】

38、RH90%で測定された場合、1gr/m<sup>2</sup>-日未満のWVTRを特徴とする、請求項1に記載の物品。

## 【請求項 14】

生分解性である、請求項1~13のいずれか一項に記載の物品。

## 【請求項 15】

50

CNCとPVOHとの前記ブレンドが、0.001:1~1:0.001(CNC対PVOH)の比でのCNCとPVOHとの混合物である、請求項1~14のいずれか一項に記載の物品。

【請求項16】

前記比が、0.001:1、0.01:1、0.1:1、1:1、1:0.1、1:0.01、1:0.001、重量/重量、CNC:PVOHである、請求項15に記載の物品。

【請求項17】

3~7の材料層から成り、前記多層構造体が、形態ABCであり、A、B、及びCの各々は、材料の単一層、又は2つ以上の層を指し：

層Aは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニスから選択される材料を含む基材であり；

層Bは、所望に応じて少なくとも1つの追加の材料を含む、CNC-PVOHブレンドの層であり、

層Cは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニスから選択される材料を含むカバー層である、

請求項1~16のいずれか一項に記載の物品。

【請求項18】

CNC-PVOHブレンドの前記層が、さらに、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリビニルピロリドン(PVP)、デンプン、キトサン、ポリアクリル酸(PAA)、ポリエチレンイミン(PEI)、炭水化物、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エラストマー、イソシアナート、ポリウレタン、及び不活性充填材から選択される少なくとも1つの追加の材料を含む、請求項17に記載の物品。

【請求項19】

CNC-PVOHブレンドの前記層が、CNC及びPVOHから成る、請求項1に記載の物品。

【請求項20】

構造ABCにおいて、層Bが、CNC-PVOHブレンドの層、並びにナノ結晶(CNC)、マイクロフィブリル化セルロース(MFC)、CNCとMFCとの組み合わせ、CNCとMFCとの組み合わせ、CNCと少なくとも1つの水溶性又は水分散性添加剤とのブレンド、及びCNCとポリビニルアルコール(PVOH)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリビニルピロリドン(PVP)、デンプン、キトサン、ポリアクリル酸(PAA)、ポリエチレンイミン(PEI)、炭水化物、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エラストマー、イソシアナート、ポリウレタン、及び不活性充填材から選択される1又は複数の追加の材料とのブレンドから選択されるセルロースナノ材料の層、を含む、請求項17に記載の物品。

【請求項21】

前記材料層のいずれも、ポリマー、可塑剤、界面活性剤、粒子状材料、顔料、炭水化物、塩、導電性材料、酸素捕捉剤、リグニン、及び天然抽出物から選択される少なくとも1つの添加剤を含む、請求項1又は17に記載の物品。

【請求項22】

前記CNC-PVOH層が、前記層の総重量に対して0.1重量%~3重量%の不純物を含み、前記不純物は、炭水化物及び塩から選択される、請求項1に記載の物品。

【請求項23】

CNC及びPVOHから成るブレンドの層；基材層；及びカバー層から成る、請求項1に記載の物品。

【請求項24】

層A及び層Cの各々が、紙又は紙ベースの材料である、請求項17に記載の物品。

10

20

30

40

50

## 【請求項 25】

層 A 及び層 C の各々が、ポリマー材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、又はナノセルロース/ポリマーフィルムの層である、請求項 17 に記載の物品。

## 【請求項 26】

層 B が、100 nm ~ 20 μm の厚さの層である、請求項 17 に記載の物品。

## 【請求項 27】

層 A 及び C の各々が、互いに独立して、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される材料の層である、請求項 17 に記載の物品。

10

## 【請求項 28】

層 A 及び C のうちの一方又は両方が、ポリマーコーティングされたボール紙であり、前記ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される、請求項 17 に記載の物品。

20

## 【請求項 29】

層 A 及び C の各々が、互いに独立して、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリブチレンスクシネート、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、又は上述したポリマーの 2 つ以上のいずれかのポリマーブレンドから選択される生分解性材料の層である、請求項 17 に記載の物品。

## 【請求項 30】

層 A 及び C のうちの一方又は両方が、生分解性ポリマーでコーティングされたボール紙であり、前記生分解性ポリマーは、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリブチレンスクシネート、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、又は上述したポリマーの 2 つ以上のいずれかのポリマーブレンドから選択される、請求項 17 に記載の物品。

30

## 【請求項 31】

層 A 及び C のうちの少なくとも 1 つが、互いに独立して、布である、又は布を含む、請求項 17 に記載の物品。

## 【請求項 32】

層 A 及び B、並びに / 又は層 B 及び C が、互いに直接結合されているか、又はプライマー材料及び接着材料から選択される界面材料によって分離されている、請求項 17 に記載の物品。

40

## 【請求項 33】

前記多層構造体が、A A B C C、A B C C、A A B C、A A B C B C、A B C B C C から選択される形態であり、A、B、及び C の各々は、請求項 17 で定められる通りである、請求項 17 に記載の物品。

## 【請求項 34】

商品、食品、液体、及び医薬品の包装に用いる場合の、請求項 1 ~ 33 のいずれか一項に記載の物品。

## 【請求項 35】

50

紙又は紙ベースの材料の基材、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項36】

紙又は紙ベースの材料の基材、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項37】

ポリオレフィンの層、紙又は紙ベースの材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、ポリマー水蒸気バリア材料の層、及びポリオレフィンのさらなる層の5層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項38】

ポリオレフィンの層、紙又は紙ベースの材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の4層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項39】

ボール紙、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項40】

ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項41】

ポリオレフィンの層、ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の4層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項42】

ポリオレフィンの層、ボール紙、ポリオレフィンの第二の層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の5層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項43】

ポリオレフィンの層、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項44】

ポリオレフィンの層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項45】

ポリオレフィンの層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項46】

生分解性プラスチック材料の層、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項47】

生分解性プラスチック材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項48】

生分解性プラスチック材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチック材料のさらなる層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項49】

ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチックの層の3層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項50】

生分解性プラスチックの層、ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチックのさらなる層の4層を備える、請求項1に記載の物品。

【請求項51】

生分解性プラスチックの層、ボール紙、生分解性プラスチックの第二の層、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチックのさらなる層の5層を備える、請求項1

10

20

30

40

50

に記載の物品。

【請求項 5 2】

前記紙又は紙ベースの材料が、クラフト紙又はボール紙である、請求項 3 5 ~ 5 1 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 5 3】

前記紙又は紙ベースの材料が、クラフト紙である、請求項 5 1 に記載の物品。

【請求項 5 4】

前記ポリマー水蒸気バリア材料が、スチレン、スチレン - ブタジエン、アクリルポリマー、又はワニスである、請求項 3 5 ~ 5 1 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 5 5】

前記ポリマー水蒸気バリア材料が、スチレン又はスチレン - ブタジエンである、請求項 5 4 に記載の物品。

【請求項 5 6】

前記ポリオレフィンが、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される、請求項 3 5 ~ 5 1 のいずれか一項に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層物品及びその使用全般に関する。

【背景技術】

【0002】

セルロースナノ結晶 (CNC) は、セルロースの公知の形態の 1 つであり、樹木及び植物の細胞壁の主成分である。CNC は、液晶水溶液として存在し得るものであり、自己組織化して、ナノスケールの厚さを有するマクロスケールの組織化フィルムとなることが知られている。

【0003】

ナノサイズの結晶は、興味深いサイズに依存した構造及び光学特性を有する。処理変数を操作することができることにより、そのようなナノ結晶の分散体の構造、組成、サイズ、及びレベルを制御することが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 2017 / 046798 号

【特許文献 2】国際公開第 2017 / 199252 号

【特許文献 3】国際公開第 2013 / 132491 号

【特許文献 4】米国特許出願公開第 2005 / 0042443 号

【特許文献 5】米国特許第 9, 227, 381 号

【特許文献 6】米国特許第 5, 547, 764 号

【発明の概要】

【0005】

本明細書で開示される技術の発明者らは、セルロースナノ結晶 (CNC) などのセルロースナノ材料に基づいて、様々な用途のために調整及び加工することができ、例えば食品包装産業で用いられるアルミニウム板よりも、さらには他のポリマーベースの構造体及び物品よりも優秀な材料であり、並びに気体、有機溶媒、油、及び他の剤に対して優秀なバリア特性を呈する、非常に安定で多用途である多層構造体及び物品を開発した。

【0006】

本明細書で示されるように、様々な製品及び用途に用いることができる多層構造体である本発明の物品は、セルロースナノ材料及びポリビニルアルコール (PVOH) などのポリマーの多層から構築された既存の公知の製品と比較しても、優位性を示した。

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の多層構造体の優位性は、とりわけ、CNCとPVOHとのブレンド（CNC - PVOHブレンド）の層が存在することに基づいている。その優位性は、以下に反映されている。

(1) TAPPI T 559規格（加工及び品質部門の物性委員会（Physical Properties Committee of the Process and Product Quality Divisionによって承認）を用いて特定された場合のグリースバリア性12；

(2) 23、相対湿度（RH）80%で測定された場合の酸素透過率（OTR）0.01~15、若しくは0.01~1、若しくは0.01~5、若しくは1~10、若しくは1~5、若しくは一般に1cc/m<sup>2</sup> - 日未満の値；並びに/又は、

(3) 38、RH90%で測定された場合の水蒸気透過率（WVTR）0.01~20、若しくは0.01~1、若しくは0.01~5、若しくは1~10、若しくは1~5、若しくは5~10、若しくは一般に1gr/m<sup>2</sup> - 日未満の値。

#### 【0008】

これらの特性は、本技術分野における類似の物品とはまったく比較することのできない非常に独特で有用な物品を支持するものである。例えば、CNC - PVOHブレンドフィルムは、純PVOHフィルムと比較して、及びCNCフィルムと比較して、より良好な機械的特性及びバリア特性を示す。本発明の多層構造体では、純PVOH層と比較した場合のCNC - PVOH層の利点は、CNC - PVOH層とその隣接層との間のより良好な相互作用の形成によってさらに高められ、それは、純PVOHを含む多層構造体と比較して、層間の接着を向上し、バリア特性及び機械的特性を改善する。PVOHは、バリアとしての良好な性能を示すが、CNC - PVOHは、その性能を上回り、優れたから優秀までの特性を呈し、多層構造体を含めることによって、性能をさらにより向上する。

#### 【0009】

米国特許出願公開第20050042443号に開示されるものなどを例とする本技術分野の多層構造体と対比すると、紙基材にコーティングされる場合、PVOHコーティングの少なくとも1つの層、及び少なくとも7gr/m<sup>2</sup>の総コーティング重量が、TAPPI T 559規格の等級12を得るために必要とされる。CNC - PVOHコーティングは、僅かに2.5gr/m<sup>2</sup>のコーティング重量が用いられた場合に、TAPPI T 559規格の等級12が得られる結果となり、したがって、そのような本発明の多層構造体の性能は、例えばPVOHコーティング単独と比較した場合に、有益であることが示される。

#### 【0010】

PVOHベースの層を上回るCNC - PVOHブレンドを含む多層構造体の酸素バリア特性も示された。クラフト紙及びボール紙上において、PVOHから成る構造体の酸素透過率は、同じ重量において、プラスチック層から構成されていない場合、CNC - PVOHを用いた構造体よりも1.5~2倍高い（より低いバリア性）と測定された。プラスチック層及びPVOHバリア層を用いた構造体は、2~20倍高いOTR値（より低いバリア性）を示した。5g/m<sup>2</sup>のPVOH層でコーティングされたクラフト紙のOTR（RH80%で）は、同じ条件下の5g/m<sup>2</sup>のCNC - PVOH層の場合の8~15cc/m<sup>2</sup> - 日のOTRと比較して、20~30cc/m<sup>2</sup> - 日という結果であった。PP/ボール紙/PVOH（5g/m<sup>2</sup>）/PPの構造体のOTR（RH80%で）は、同じ条件下の5g/m<sup>2</sup>のCNC - PVOH層を有する同じ構造体の場合の0.5~5cc/m<sup>2</sup> - 日のOTRと比較して、10~20cc/m<sup>2</sup> - 日という結果であった。

#### 【0011】

当業者であれば、OTR値は、典型的には、相対湿度（RH）0%で試験された多層構造体に対して得られ、報告されることは認識される。実質的な意味では、この値は、包装目的で構造体を製造する場合は意味を持たず、なぜなら、そのような構造体の使用の条件は、必ず、常に0%よりも高いRHレベルを含むからである。しかも、産業界でバリア製品が用いられるRHレベルは、RH80%である。PVOH又はPVOHベースの層を含む多くのバリア層は、約50%のRHで測定された場合、安定なOTRを示すが、その後

10

20

30

40

50

、RHレベルが増加するに従って、OTR値が指数関数的に増加する。したがって、PVOHベースの層がRH0%で $4 \sim 12 \text{ cc/m}^2$  - 日のOTR値をもたらす米国特許第9,227,381号などの先行技術は、RH80%でのバリア能力を示唆するものでも、又はそれを予測可能とするものでもない。対照的に、CNC-PVOH層を有する構造体で測定されたOTR値は、同じ条件下で $1 \text{ cc/m}^2$  - 日未満であり、したがって、本技術分野において報告されている金属化層を含有する構造体と同等である。

#### 【0012】

米国特許第5,547,764号では、PVOH及びPVOHグレードの混合物が、ポリプロピレン(PP)上にコーティングされ、RH0%及び75%でのOTRについて試験された。開示されている最良のOTRは、RH75%で $> 20.15 \text{ cc/m}^2$  - 日であり、これは、比較としてRH80%で $< 15 \text{ cc/m}^2$  - 日の値を示した本発明のCNC-PVOH層でコーティングされたPP層に対して得られたOTR値よりも高い。

10

#### 【0013】

本発明に従って用いられるCNC-PVOHバリア層の、PVOHバリア層を上回る接着性の利点も、本明細書で示されている。いずれかの片面又は両面においてバリア層がプラスチック層と接触している多層構造体は、バリア層とプラスチック層との間に強い接着性を有する必要がある。接着性が低い場合、パッケージなどの最終製品の製造の過程で、又は製品の使用時に、層の剥離及び分離が引き起こされると考えられる。示されるように、CNC-PVOHの層の代わりにPVOHがプラスチック層と接触して用いられた多層構造体では、バリア層とプラスチック層との間の接着相互作用が、CNC-PVOH層の同じプラスチック層に対する接着性と比較して、3~10倍弱い結果となった(CNC-PVOHの場合の $1.5 \sim 5 \text{ N/15 mm}$ と比較して、PVOHの場合は $0.5 \text{ N/15 mm}$ )。

20

#### 【0014】

本発明の物品は、金属層を含まず、そのような層がなくても、その安定性、耐久性、及び改善された特性を実現している。実際、本発明の物品は、金属ナノ粒子をまったく含まず、及び金属含有層を一般的には含まず、したがって、食品、飲料、消費財、及び医薬品のための包装材料を含む、より広く様々な用途に適している。これらの物品は、1又は複数の最終的な使用又は用途に応じて、調整又は予備構築され得る。例えば、本発明に従う物品は、乾燥食品の包装材料として、又は液体食品の包装材料として、特に調整され得る。加えて、本発明の物品は、十分に生分解性である、又は生分解性である少なくとも1つの層を備える、又は一般的に分解性である。

30

#### 【0015】

第一の態様では、本発明は、3つ以上の材料層を例とする複数の材料層を備える多層構造体の形態(実質的に2次元のシート、又は3次元の物品若しくは製品の形態であってよい)である物品を提供し、前記3つ以上の材料層の少なくとも1つは、セルロースナノ結晶(CNC)、マイクロフィブリル化セルロース(MFC)、CNCとナノフィブリルセルロース(NFC)との組み合わせ、CNCとMFCとの組み合わせ、又はCNCと水溶性若しくは水分散性のポリマー(ヒドロキシル又はカルボキシルに富むポリマーなど)を例とする少なくとも1つの添加剤とのブレンドから選択されるセルロースナノ材料を含む。

40

#### 【0016】

いくつかの実施形態では、セルロースナノ材料は、CNCである、又はマイクロフィブリル化セルロース(MFC)ではない。

#### 【0017】

いくつかの実施形態では、3つ以上(少なくとも3つ)の材料層の各々は、生分解性又は一般的に分解性であり、金属の材料又は成分を含まない。

#### 【0018】

いくつかの実施形態では、多層物品は、基材、CNCベースの層(CNCとPCOHとのブレンドなど)を例とするセルロースナノ材料、及びカバー層を備え、それによって、セルロースナノ材料層は、基材とカバー層との間の界面を形成する。多層構造体が4つ以

50

上の層を備える場合、すなわち、基材、セルロースナノ材料、カバー層、及び基材とカバー層との間に挿入された別の層を備える場合、セルロースナノ材料層は、別の層に対してどのような位置に配置されてもよい（例：セルロースナノ材料層は、基材及びカバー層から等距離に配置される必要はない）。

【0019】

いくつかの実施形態では、多層物品は、基材、CNCベースの層、及びカバー層から成り、それによって、CNCベースの層は、基材とカバー層との間の界面を形成する。

【0020】

いくつかの実施形態では、基材及びカバー層は同じである。いくつかの実施形態では、基材及びカバー層は異なっている。

10

【0021】

本明細書で用いられる場合、「材料層」とは、示される材料を含み又は示される材料から成り、層に沿って材料の均一又は均質な分布を呈する層である。材料層は、単一層から構成されてよく、又は複数の層から構成されてもよく、その場合、複数の層の各々は、同じ材料を含む。2つの層がその組成で異なっている場合、それらは、2つの異なる材料層と見なされ得る。例えば、少なくとも1つのセルロースナノ材料を含む材料層が、同じ材料の複数の層から構築されていてよく、この場合、複数の層は、例えば層の厚さを増加するために用いられる。2つの異なるセルロース材料が、定められるように、ブレンドとして用いられる場合、そのようなブレンドは、材料層を形成するために用いられてよい。しかし、本明細書で定められるように、2つの材料がブレンドの形態でない場合、各々は、

20

【0022】

各材料層は、100nm～20μmの範囲内の厚さを有する。いくつかの実施形態では、厚さは、100～900nm、900nm～20μm、1000nm～20μm、1μm～20μm、又は1μm～10μmである。

【0023】

多層構造体の各材料層は、1つ又は2つの隣接する（隣の）層と接着して接続、結合、又は付着されている。「接着接続/結合/付着」の用語又はこれらのいずれかの言語的変化形は、多層中のいずれか2つの隣接する層が、接着層の使用を通して、又は結合されるべき層の一方若しくは両方を前処理して効果的な結合を可能とすることによって、互いに密接に結合されていることを意味する。そのような前処理としては、熱処理、プラズマ、コロナ、火炎、プライマー塗布による処理、又は他の公知のいずれかの前処理法が挙げられ得る。接着層が用いられる場合、それは、100nm～3μmの厚さを有するいずれか2つの材料層間の界面層であってよく、又は場合によっては多層の独立層として見なされてもよい。適切な接着剤又はプライマー材料は、以降で開示される。

30

【0024】

いくつかの実施形態では、2つの層間の結合又は接着は、接着剤又はプライマー製剤の使用を必要とせず、結合されることになる層のいずれに対するいかなる前処理も必要としない。いくつかの場合では、CNC-PVOHブレンドの層を例とする本明細書で述べる層は、接着剤、プライマー製剤、又はいずれかの前処理の使用を必要とすることなく、紙ベースの基材を例とする他の層の上に形成される。

40

【0025】

別の態様では、本発明は、複数の材料層（3つ以上の層）を備えた多層構造体の形態の物品を提供し、前記材料層のうちの少なくとも1つは、基材層であり、前記材料層のうちの別の少なくとも1つは、CNC-PVOHブレンドの層である。

【0026】

いくつかの実施形態では、多層構造体は、以下のうちの1つ以上を特徴とする。

(1) TAPPI T 559規格（加工及び品質部門の物性委員会によって承認）を用いて特定された場合のグリースパリア性12；

(2) 23、相対湿度（RH）80%で測定された場合の酸素透過率（OTR）0 .

50

0.1～1.5、若しくは0.01～1、若しくは0.01～5、若しくは1～10、若しくは1～5、若しくは一般に1未満の値；並びに/又は、

(3) 38、RH90%で測定された場合の水蒸気透過率(WVTR)0.01～20、若しくは0.01～1、若しくは0.01～5、若しくは1～10、若しくは1～5、若しくは5～10、若しくは一般に1未満の値。

【0027】

別の態様では、本発明は、複数の材料層(3つ以上の層)を備えた多層構造体の形態の物品を提供し、前記材料層のうち少なくとも1つは、基材層であり、前記材料層のうちの別の少なくとも1つは、CNC-PVOHブレンドの層であり、物品は、TAPPI T 559規格(加工及び品質部門の物性委員会によって承認)を用いて特定された場合のグリースバリア性値12を有する。

10

【0028】

別の態様では、本発明は、複数の材料層(3つ以上の層)を備えた多層構造体の形態の物品を提供し、前記材料層のうち少なくとも1つは、基材層であり、前記材料層のうちの別の少なくとも1つは、CNC-PVOHブレンドの層であり、物品は、23、相対湿度(RH)80%で測定された場合の、0.01～1.5、又は0.01～1、又は0.01～5、又は1～10、又は1～5、又は一般に1未満の値の酸素透過率(OTR)を有する。

【0029】

別の態様では、本発明は、複数の材料層(3つ以上の層)を備えた多層構造体の形態の物品を提供し、前記材料層のうち少なくとも1つは、基材層であり、前記材料層のうちの別の少なくとも1つは、CNC-PVOHブレンドの層であり、物品は、38、RH90%で測定された場合の、0.01～20、又は0.01～1、又は0.01～5、又は1～10、又は1～5、又は5～10、又は一般に1未満の値の水蒸気透過率(WVTR)を有する。

20

【0030】

本明細書で用いられる場合、「ブレンド」の用語は、本発明の層を形成する、示されるいずれか2つ以上の成分の混合物を意味する。例えば、「CNC-PVOHブレンド」の層とは、いずれかの材料比でのCNCとPVOHとの混合物を含む材料層を意味する。典型的には、そのような材料層は、ブレンドされた材料から成り、すなわち、層が形成されるブレンドは、2つ(又は2つ以上)の材料のみから成る。いくつかの実施形態では、ブレンドは、1若しくは複数の接着剤又は他の材料を含んでよい。したがって、いくつかの実施形態では、CNC-PVOH材料層は、CNC及びPVOHから成る。いくつかの実施形態では、CNCとPVOHとのブレンドを含むCNC-PVOH層が提供される。

30

【0031】

CNCとPVOHとのブレンドは、0.001:1～1:0.001(CNC対PVOH)の比での2つの成分の混合物である。いくつかの実施形態では、比は、0.001:1、0.01:1、0.1:1、1:1、1:0.1、1:0.01、1:0.001、重量/重量、CNC:PVOHである。

【0032】

いくつかの実施形態では、比は、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:16、1:17、1:18、1:19、又は1:20、重量/重量、CNC:PVOHである。

40

【0033】

いくつかの実施形態では、CNCとPVOHとのブレンド中、CNCの量は、CNC+PVOHの重量の1～99%である。いくつかの実施形態では、CNC+PVOHの組み合わせ中のCNCの量は、1～99%、1～95%、1～90%、1～85%、1～80%、1～75%、1～70%、1～65%、1～60%、1～55%、1～50%、1～45%、1～40%、1～35%、1～30%、1～25%、1～20%、1～15%、

50

1 ~ 10 %、1 ~ 5 %、10 ~ 99 %、15 ~ 99 %、20 ~ 99 %、25 ~ 99 %、30 ~ 99 %、35 ~ 99 %、40 ~ 99 %、45 ~ 99 %、50 ~ 99 %、55 ~ 99 %、60 ~ 99 %、65 ~ 99 %、70 ~ 99 %、75 ~ 99 %、80 ~ 99 %、85 ~ 99 %、90 ~ 99 %、10 ~ 50 %、15 ~ 50 %、20 ~ 50 %、25 ~ 50 %、30 ~ 50 %、35 ~ 50 %、又は40 ~ 50 %、重量 / 重量である。

【0034】

いくつかの実施形態では、複数の材料層の各々は、生分解性であり、金属の材料又は成分を含まない。いくつかの実施形態では、基材層は、生分解性であり、他の実施形態では、CNC - PVOH層は、生分解性である。

【0035】

いくつかの実施形態では、物品は、3層構造についての図1に示すように、形態ABCの層構造を有し、A、B、及びCの各々は、1又は複数の材料層であり：Aは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ボール紙を例とするポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム（すなわち、本明細書で定めるセルロースナノ材料のいずれか）、ナノセルロース / ポリマーフィルム（すなわち、本明細書で定めるセルロースナノ材料のいずれか）であり、その片面又は両面にポリマー材料がコーティング又は結合された場合）、布材料、多孔性材料、又は膜材料から選択される材料を含む又はそれから成る基材であり；Bは、CNCを含む、又はCNC若しくはCNC - PVOHブレンドから成るCNCベースの材料を例とする、本明細書で選択されるセルロースナノ材料であり；Cは、ポリマー材料、紙若しくは紙ベースの材料、ボール紙を例とするポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース / ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、又は膜材料から選択される材料を含む又はそれから成るカバー層である。

【0036】

いくつかの実施形態では、材料層A、B、及びCの各々は、金属材料又は金属成分を含まない。

【0037】

いくつかの実施形態では、層A及び / 又はCは、独立して、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ボール紙を例とするポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース / ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、及び膜材料から選択されてよい。

【0038】

「ポリマー材料」とは、独立した層として、又は紙ベースの材料若しくはナノセルロース材料のコーティング層として、又は層のいずれかを構築する材料のいずれかに対する添加剤として用いられる場合、熱可塑性ポリマー及び熱硬化性ポリマーなどの公知のいずれかのポリマー材料又は樹脂に属する材料であってよい。ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート（polyhydroxyalkanoate）、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンブン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートなどのポリマーの中から選択され得る。いくつかの実施形態では、ポリマー材料は、ポリエステルである（熱硬化性及び熱可塑性から選択されてよい）。

【0039】

いくつかの実施形態では、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンブン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート

10

20

30

40

50

、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネート、又はこれらの2つ以上のいずれかのブレンドから選択される。

【0040】

本明細書で用いられる場合、「紙又は紙ベースの材料」とは、本技術分野で公知の材料である。紙又は紙ベースの材料は、そのまま用いられてよく、又はその片面若しくは両面がポリマーでコーティングされて用いられてもよい。いくつかの実施形態では、このコーティングされた紙材料は、ボール紙である。いくつかの実施形態では、紙は、クラフト紙である。本技術分野において公知のように、クラフト紙は、本技術分野において公知のように、クラフトプロセスで製造された化学パルプから製造された紙又はボール紙（板紙）である。紙は、高い弾性及び高い耐引き裂き性を有する多孔性紙であり、強度及び耐久性

10

【0041】

いくつかの実施形態では、紙は、バンクペーパー、バナナペーパー、ボンドペーパー、書籍用紙、コーティングされた紙製品、工作用紙、シュガーペーパー、コットンペーパー、フィッシュペーパー、インクジェット紙、クラフト紙、袋用クラフト紙、すの目紙、擬革紙、マミーペーパー（mummy paper）、オークタグペーパー（oak tag paper）、サンドペーパー、Tyvek紙、壁紙、和紙、防水紙、ろう紙、ウーブペーパー、画仙紙（Xuan paper）などから選択される。

【0042】

本技術分野において公知のように、上記で述べたいずれかの種類の市販の紙又は紙ベースの製品は、クレイ、炭酸カルシウム、ラテックスなどの添加剤を含有する場合があります、それらは、その製造プロセスで紙に添加されるものである。

20

【0043】

「布材料」とは、典型的には天然又は人工の繊維材料の網目構造から構築された可撓性材料である、本技術分野において公知のいずれかの材料である。布は、セルロース、ビスコース、ガラス繊維、炭素繊維、及び合成繊維から選択される材料のテキスタイル、天然布、合成布、ニット、織布材料、不織布材料、又はメッシュのいずれであってもよい。いくつかの実施形態では、布は、必要に応じて選択される多孔性材料又は膜の形態であってもよい。

30

【0044】

「多孔性材料」又は「膜材料」とは、一般的に、固体、液体、若しくは気体の材料を保持又は含有することができる細孔を有する材料である。いくつかの実施形態では、細孔は、空隙であり、すなわち、そのようないずれの材料も含んでいない。いくつかの実施形態では、多孔性材料は、膜として作用し、すなわち、膜の細孔サイズに依存する選択性の度合いを有する選択性バリアとして作用する。いくつかの実施形態では、膜は、布ベース又は紙ベースであってもよい。

【0045】

加えて、又は別の選択肢として、層A及びCの各々は、互いに独立して、ワニス材料として知られるポリマー材料でコーティングされていてよい、又はそれから作られていてよい。本技術分野において公知のように、そのようなワニスは、それ自体が耐水性層、水蒸気バリアとして作用することができる疎水性材料であり、又は本明細書で定めるそれらが結合されるいずれの層、例えば層Bに、又は層A及びCのいずれに対しても機械的保護を提供する。ワニス層は、層B上に直接、又は層A若しくはCの一方又は両方に直接、その上に印刷可能とするために提供されてもよい。ワニス材料又は組成物は、市販品として入手されてよく、又は特定の目的のために調整されてもよい。ワニス材料は、ポリウレタン、アクリル、エポキシ、ポリエステルから選択されるポリマー；フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂などの樹脂；スチレン、スチレン-ブタジエン、天然ラテックスなどのラテックス；並びに亜麻仁油、胡桃油、桐油、及び大豆油などの油を含有する組成物の中から選択され得る。

40

50

## 【0046】

いくつかの実施形態では、基材 A 又はカバー層 C のいずれも、ナノセルロースフィルムではなく、又はそのような材料を含んでもいない。

## 【0047】

「基材」及び「カバー層」の用語は、本発明の物品に対するいかなる方向性への示唆又は暗示としても見なされるべきではないことには留意されたい。言い換えると、「基材」の用語は、最も底にある層である必要はなく、又は物品の製造がそこから開始される層である必要もない。同様に、「カバー層」の用語は、最も上にある層としても、又は多層構造体の残りの層若しくは特徴を覆う、包む、又はカバーする層としても見なされるべきではない。

10

## 【0048】

本明細書に記載されるように、層 B は、CNC と NFC とのブレンドなどのセルロースナノ材料を含む又はセルロースナノ材料から成る。いくつかの実施形態では、層 B は、NFC を含まない。

## 【0049】

セルロースナノ結晶 (CNC) 又はナノ結晶セルロース (NCC) は、セルロースから製造された繊維であり、CNC は、典型的には、高純度の単結晶である。それらは、隣接する原子の結合力と同等の機械的強度を有する材料の一般的分類を構成する。得られる高度に組織化された構造体は、特別に高い強度を発するだけでなく、熱、電気、光学、磁性、強磁性、誘電性、導電性、及びさらには超伝導性の特性に著しい変化ももたらす。CNC の引張強度特性は、現行の高体積含有量の強化材よりも遥かに高く、達成可能な最も高い複合体強度の加工を可能とするものである。

20

## 【0050】

CNC は、セルロース若しくはいずれかのセルロース含有材料から、又はフィブリル化セルロースから、各々参照により本明細書に援用される国際公開第 2012/014213 号、国際公開第 2015/114630 号、及びこれらから派生した米国特許出願を例とする本技術分野において公知の手段によって、製造することができる。

## 【0051】

本技術分野において公知のように、セルロースナノフィブリル (CNF 又は NFC) は、結晶領域及びアモルファス領域を含有し、アスペクト比が通常は 50 超である少なくとも 1 つの一次フィブリルから構成されるセルロース系材料である。それらの長さは、0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  であり、直径は、5 ~ 60 nm である。同様に、セルロースマイクロフィブリル (CMF 又は MFC) は、結晶領域及びアモルファス領域を含有し、アスペクト比が通常は 50 超であるセルロース系材料である。それらの長さは、数マイクロメートルであり、直径は、100 nm よりも大きい。CMF は、一部 CNF を含有し得る。

30

## 【0052】

いくつかの実施形態では、セルロースナノ材料は、少なくとも 50 パーセントの結晶度を有することを特徴とする。いくつかの実施形態では、セルロースナノ材料は、単結晶である。いくつかの実施形態では、セルロースナノ材料は、高純度の単結晶材料である。

## 【0053】

いくつかの実施形態では、ナノ材料のナノ結晶は、少なくとも約 50 nm の長さを有する。他の実施形態では、それらは、少なくとも約 100 nm の長さである、又は 1000 nm 以下の長さである。他の実施形態では、ナノ結晶は、約 100 nm ~ 1000 nm の長さ、100 nm ~ 900 nm の長さ、100 nm ~ 600 nm の長さ、又は 100 nm ~ 500 nm の長さである。

40

## 【0054】

いくつかの実施形態では、ナノ結晶は、約 10 nm ~ 100 nm の長さ、100 nm ~ 1000 nm、100 nm ~ 900 nm、100 nm ~ 800 nm、100 nm ~ 600 nm、100 nm ~ 500 nm、100 nm ~ 400 nm、100 nm ~ 300 nm、又は約 100 nm ~ 200 nm の長さである。

50

## 【0055】

ナノ結晶は、平均アスペクト比（長さ対直径比）が10以上となるように選択されてよい。いくつかの実施形態では、平均アスペクト比は、10～100、又は20～100、又は30～100、又は40～100、又は50～100、又は60～100、又は70～100、又は80～100、又は90～100、又は61～100、又は62～100、又は63～100、又は64～100、又は65～100、又は66～100、又は67～100、又は68～100、又は69～100である。

## 【0056】

いくつかの実施形態では、平均アスペクト比は、67～100である。

## 【0057】

いくつかの実施形態では、セルロースナノ材料は、CNCである。いくつかの実施形態では、ナノ材料は、NFCではない。

## 【0058】

CNCの製造のために用いられるプロセスに応じて、この材料は様々な純度であり得る。いくつかの場合では、セルロースナノ材料は、塩、及び/又はヘミセルロース、キシログルカン、セルロース誘導体などの炭水化物を含み得る。したがって、本発明に従って用いられるCNCは、0.01%～0.5%の不純物を、例えば炭水化物及び塩を含み得る。

## 【0059】

層Bは、適切な基材若しくはカバー層を選択することによって、又はある特定の層数の増加、減少、若しくは選択によって、高める、低下させる、又はそれ以外で修飾することができる1又は複数の特性を、多層構造体に付与する。いくつかの実施形態では、層Bの材料組成は、ガスバリア特性、オイルバリア特性、及び水蒸気バリア特性を呈するように選択される。ガスバリア特性は、多層構造体を通してのガスの浸透若しくは輸送を防止、阻止、又は最小限化することを含み、ガスは、酸素、二酸化炭素、芳香、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、メタン、フッ素化ガスなどから選択される。オイルバリア特性は、植物油、鉱油、及びグリースなどの油の浸透又は輸送を防止、阻止、又は最小限化することを含む。

## 【0060】

層Bは、多層構造体に機械的支持を付与する組成又は厚さを有するように選択されてもよい。それは、透明層、又は不透明若しくは非透明性であってよく、いくつかの場合では、ある特定の波長をブロックするように調整されてもよい。

## 【0061】

いくつかの実施形態では、層Bは、CNCと、NFCなどの少なくとも1つの他のナノセルロース材料との、又は少なくとも1つの添加剤との、又は少なくとも1つのさらなる材料とのブレンドを含む。

## 【0062】

いくつかの実施形態では、層Bは、CNC、又はCNCとNFCとの組み合わせから成る。

## 【0063】

CNCとNFCとのブレンドは、0.001：1～1：0.001（CNC対NFC）の比での2つの成分の混合物である。いくつかの実施形態では、比は、0.001：1、0.01：1、0.1：1、1：1、1：0.1、1：0.01、1：0.001、重量/重量、CNC：NFCである。

## 【0064】

いくつかの実施形態では、層Bは、CNCを、ポリビニルアルコール（PVOH）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、ポリビニルピロリドン（PVP）、デンプン、キトサン、ポリアクリル酸（PAA）、ポリエチレンイミン（PEI）、炭水化物、エチレン酢酸ビニル（EVA）、エラストマー、イソシアナート、及びポリウレタンから選択される少なくとも1つのポリマーと組み合わせて（ブレンドとして）含む。

10

20

30

40

50

## 【0065】

いくつかの実施形態では、層Bは、CNCから成っていてよい、又はCNCと、ガスバリア、オイルバリア、水蒸気バリア、より良好な機械的特性、熱特性、接着特性などから選択される1又は複数の特性をCNC材料又は層に付与するように選択される少なくとも1つの添加剤とのブレンド（混合物であり、別個の層ではない）を含んでいてよいCNC層である。

## 【0066】

いくつかの実施形態では、Bは、CNCとPVOHとのブレンドの層である。

## 【0067】

少なくとも1つの添加剤は、本明細書で定められるように、ポリマーであってよく、又はグリセロール若しくはソルビトールを例とする可塑剤；ポリソルベートを例とする界面活性剤；Mgの粒子若しくはナノ粒子（他の元素のナノ粒子を除く）を例とする粒子状材料；顔料；デンプン若しくはキトサンを例とする炭水化物；炭酸カルシウムを例とする塩；グラフェンを例とする導電性材料；鉄塩を例とする酸素捕捉剤；リグニン；ローズマリーオイルを例とする天然抽出物などの他のいずれかの添加剤であってもよい。

10

## 【0068】

いくつかの実施形態では、CNC及び/又はNFCと組み合わせて用いられる添加剤又は他のいずれかの材料は、二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）ではない。

## 【0069】

いくつかの実施形態では、添加剤は、ポリマー材料である。

20

## 【0070】

いくつかの実施形態では、添加剤は、ポリマー材料ではない。

## 【0071】

添加剤がポリマーではない場合、添加剤は、本明細書で示される量で、又は製剤の総重量の1%～30%（重量/重量）の範囲内の量で存在してよい。いくつかの実施形態では、添加剤の量は、1～10%、1～20%、1～5%、5～10%、10～15%、又は10～20%であってよい。

## 【0072】

CNCを例とするセルロースナノ材料の層は、CNCなどのナノ材料、及びポリマー材料を例とする少なくとも1つの添加剤又は添加材料を含んでよく、ポリマー材料を例とする添加剤の量は、ナノ材料層の（層を成す材料の総重量に対して）0.1～99重量%の範囲内である。いくつかの実施形態では、ポリマー材料の量は、0.1～95%、0.1～90%、0.1～85%、0.1～80%、0.1～75%、0.1～70%、0.1～65%、0.1～60%、0.1～55%、0.1～50%、0.1～45%、0.1～40%、0.1～35%、0.1～30%、0.1～25%、0.1～20%、0.1～15%、0.1～10%、0.1～9%、0.1～8%、0.1～7%、0.1～6%、0.1～5%、0.1～4%、0.1～3%、0.1～2%、0.1～1%、1～90%、5～90%、10～90%、15～90%、20～90%、25～90%、30～90%、35～90%、40～90%、45～90%、50～90%、55～90%、60～90%、65～90%、70～90%、75～90%、80～90%、85～90%、1～85%、5～80%、10～80%、15～75%、20～70%、25～65%、30～60%、35～55%、又は40～50%である。

30

40

## 【0073】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの追加材料は、PVOHなどのポリマーであり、添加剤及びCNCから成る組成物の50～70%、又は60～70%、又は70～95%、又は70～80%の量で存在する（言い換えると、70%～90%の量のポリマーとは、70～90%のポリマー及び30～10%のCNCを意味する）。

## 【0074】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの追加材料のCNCに対する比は、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、10:

50

1、9：1、8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、又は2：1である。

【0075】

いくつかの実施形態では、層Bは、CNC及びPVOH(CNC-PVOH)を含む。この層は、100nm~20µmの厚さを有する。いくつかの実施形態では、厚さは、100~900nm、900nm~20µm、1000nm~20µm、1µm~20µm、又は1µm~10µmである。

【0076】

いくつかの実施形態では、厚さは、1µm~20µm、1µm~20µm、1µm~15µm、1µm~10µm、又は1µm~5µmである。

【0077】

層A及びCの各々は、1又は複数の最終用途に見合うように調整することができる機械的性能及びバリア性能を多層構造体に付与する。基材及びカバー層のいずれにも、1若しくは複数の層、シート、フィルム、又はコートを、印刷、積層、又はそれ以外で結合することができる。一般形態ABCを有する多層構造体は、折り畳まれて又は配列されて、ポケット又は容器又は封入容器とされてよく、その場合、A又はCのいずれが、ポケット若しくは容器若しくは封入容器の外表面、又はそれらの内表面となってもよい。最終製品に応じて、層A及びCの各々の材料又は組成が選択されてよい。

【0078】

いくつかの実施形態では、層A及びCの各々は、互いに独立して、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシパリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートの中から選択される。

【0079】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうちの一方は、ポリマーコーティングされたボール紙であり、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシパリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される。

【0080】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうちの少なくとも1つは、互いに独立して、布である、又は布を含む。布は、セルロース、ビスコース、ガラス繊維、炭素繊維、及び合成繊維から選択される材料のテキスタイル、天然布、合成布、ニット、織布材料、不織布材料、又はメッシュのいずれであってもよい。同様に、布は、必要に応じて選択される膜の形態であってもよい。

【0081】

層A及びB、並びに/又は層B及びCは、互いに直接結合されていてよく、又は図2に例示の目的で示す界面材料によって分離されていてよい。AとBとの間の界面材料は、層B及びCに結合している界面材料と同じである必要はなく、又は一方若しくは両方の界面材料が存在していなくてもよい。層が直接結合しているか又は界面材料を介して結合しているかに関わらず、基材層及び/又はカバー層は、層間の安定で長期間持続する結合を可能とするために、前処理されてもよい。前処理は、プラズマ、コロナ、火炎、熱、又は公知のいずれかの前処理法の1又は複数を含んでよい。

【0082】

加えて、又は別の選択肢として、層は、層AとBとの間の層として又は層BとCとの間

10

20

30

40

50

の層として図2に示されるプライマー材料又は接着材料を介して、定められるように、互いに接着して結合されていてもよい。このプライマー又は接着剤は、基材に又はカバー層に固有であってよく(すなわち、基材/カバー層内に埋め込まれている、又は基材/カバー層と予め結合されている、又は基材/カバー層の材料である)、したがって、別のフィルム若しくは層として、又は別の前処理若しくは処理工程として添加されなくてもよい。プライマー又は接着材料が基材又はカバー層の一部ではない場合、それらは、基材又はカバー層上にコーティングされて、層間の接着又は結合を誘導することが目的であり得る追加の層を形成してよく、それは、任意であるが典型的には、多層構造体の機械的又は機能的又はそれ以外の特徴的な特性のいずれにも影響を与えない。プライマー若しくは接着層又はフィルムは、典型的には、多層構造体に1又は複数の機能的特性を付与するためには用いられない。しかし、プライマー又は接着材料の選択は、全体としての多層構造体に又はその1若しくは複数の層に付随する1又は複数の特性を追加的に誘導、強化、又は減少させるためであってもよい。そのような特性は、折り畳み性、弾性、透明性、吸収性、光透過性、ガス又は溶媒の浸透性、湿潤性、耐熱性などであってもよい。プライマー層又は接着層は、ポリウレタン、エポキシ、アクリレート、ホットメルト接着剤、高分子電解質(例:ポリエチレンイミン)、及びワニス材料から選択される材料を含む。

10

20

30

40

50

**【0083】**

理解され得るように、接着剤又はプライマーは、多層のいずれか2層以上を互いに結合させるために用いられてもよい。そのようにして結合された層は、基材又はカバー層である必要はない。それらは、多層のいずれの層と多層の他のいずれの層とであってもよい。

**【0084】**

いくつかの実施形態では、多層構造体は、各々本明細書で定められ、図1に例示される基材層(A)、CNC層(B)、及びカバー層(C)の3層を備える。いくつかの実施形態では、多層構造体は、3又は4又は5又は6又は7又は8又は9又は10層を備え、この場合、少なくとも1つの層は、定められるように、基材層、定められるように、セルロースナノ材料層、及び定められるように、カバー層を構成する。いくつかの実施形態では、各層の材料は、隣接層の材料と、又は多層構造体中の1若しくは複数の他の層の材料と異なっていてよく、又は、いずれか1つの隣接層の材料とは異なるが、隣接しない層の材料とは同じであってもよい。例えば、形態ABC Cの多層構造体の場合、材料層Aは、材料層Cの各々と異なっていてよく、材料層Cの各々も、互いに異なっていてよく、形態ABC 1 C 2の多層構造体が形成される。例示的な多層構造体は、図3A~Dに示される。

**【0085】**

そのような多層の名称では、C1及びC2の両方が、Cについて本明細書で定められるように選択されるが、それにも関わらず、互いに異なっている。

**【0086】**

いくつかの実施形態では、層A及びCの各々は、2回以上繰り返され、すなわち、多層構造体は、AABC C又はABC C又はAABC又はAABCBC又はABCBC Cの形態であってもよく、A、B、及びCの各々は、本明細書で定められる通りであり、さらに、隣接している層の各対は、直接、又はプライマー若しくは接着フィルム又は層を介して結合されていてよい。例えば、形態AABC Cの構造では、各Aは、他のAと異なっていてよく、各Cは、別のCと異なっていてよい。材料層A及びCは、同じ材料の中から選択されてよいことから、この多層構造体は、中央層Bに対して対称であってもよく、又は非対称であってもよい。

**【0087】**

本発明の多層構造体は、本明細書で定められるように、材料のシート、又は折り畳まれた若しくは成形された材料のシートの形態であってもよい。材料シートとして提供される場合、それは、いかなるサイズ及び形状であってもよく、印刷若しくは着色されていてもよく、完全に透明又は不透明であってもよく、表面処理されていてもよい。シートは、カット、折り畳み、又は加工されて、シートから形成されるか又は本発明の多層構造体から成る少なくとも1つの要素又は特徴を備える、ポケット若しくは封入容器若しくは封筒若し

くは容器など、いずれか1つの形状、サイズ、又は物体とされてもよい。いくつかの実施形態では、物体は、商品、食品、液体、医薬品、又はガス、水蒸気、ある特定の光波長、及び多層構造体が（不透過性バリアを形成することによって）保護することができる他の損傷を与える剤若しくは影響を例とする環境からの隔離若しくは保護を必要とする任意の材料の包装用である。

【0088】

その特独の特性に起因して、シートは、包装材料におけるアルミニウムシートの代替品として用いることができる。本分野で公知のように、アルミニウムシートは、ガス、水、及び光の浸透を完全にブロックする能力のために、さらには包装材の機械的安定性への寄与のために、製品の包装に広く用いられている。しかし、アルミニウム箔の使用に対してはある特定の欠点が存在し、それは主として、それが分解を受けることができないことに起因する環境への影響、及びアルミニウムを含有する包装材の再利用に伴う問題点に関係している。アルミニウムの光遮蔽性も、透明な包装材が必要とされる場合には、欠点と見なされる。アルミニウムの別の欠点は、熱伝導性であり、これは、良好なガスバリア性は必要とされるが、高い熱移動は不要である真空断熱パネルなどの用途では所望されないものである。

10

【0089】

本発明の層構造は、再利用可能及び生分解性である、光に対して透過性である、断熱材であるという有益性と共にバリア特性及び機械的特性を有する材料を提供することによって、アルミニウムの適切な代替品であり、非常により薄いバリア層として提供して同じ所望されるバリア特性を実現することができる（例えば、2  $\mu\text{m}$ のバリア層が、5  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔が通常は用いられる構造体中で、所望されるOTRレベルをもたらす）。

20

【0090】

したがって、いくつかの態様によると、本発明は、3~7の材料層から成る多層構造体の形態の物品を提供し、多層構造体は、形態ABCであり、A、B、及びCの各々は、本明細書で示されるように選択される材料層である。いくつかの実施形態では：

層Aは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニスから選択される材料を含む基材であり；

層Bは、ナノ結晶(CNC)、マイクロフィブリル化セルロース(MFC)、CNCとMFCとの組み合わせ、CNCとMFCとの組み合わせ、及びCNCと少なくとも1つの水溶性若しくは水分散性の剤又は材料との、又は場合によっては添加剤とのブレンドから選択されるCNC-PVOH又はセルロースナノ材料であり；

30

層Cは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニス材料から選択される材料を含むカバー層である。

【0091】

いくつかの実施形態では、層の総重量に対して0.1重量%~3重量%の不純物を含むセルロースナノ材料の層であって、不純物は、炭水化物及び塩から選択される。

【0092】

いくつかの実施形態では、CNCの層又はCNCと少なくとも1つの追加の剤とのブレンドの層；基材；及びカバー層から成る物品である。

40

【0093】

いくつかの実施形態では、CNCとPVOHとのブレンドの層；基材；及びカバー層から成る物品である。

【0094】

いくつかの実施形態では、層A及び層Cの各々は、紙又は紙ベースの材料である。

【0095】

いくつかの実施形態では、層A及び層Cの各々は、ポリマー材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、又はナノセルロース/ポリマーフィルムの層である。

50

## 【0096】

いくつかの実施形態では、層Bは、PVOH、PVAc、EVOH、PVP、デンプン、キトサン、ポリアクリル酸、ポリエチレンイミン、炭水化物、EVA、エラストマー、イソシアナート、及びポリウレタンから選択される少なくとも1つのポリマーとブレンドされたCNCを含む。

## 【0097】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの添加剤は、ポリマー、又は可塑剤、界面活性剤、粒子状材料、顔料、炭水化物、塩、導電性材料、及び酸素捕捉剤から選択される添加剤である。

## 【0098】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つの添加剤は、1%～20%の範囲内の量で存在する。

## 【0099】

いくつかの実施形態では、層Bは、100nm～20μmの厚さの層である。

## 【0100】

いくつかの実施形態では、層A及びCの各々は、互いに独立して、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される材料の層である。

## 【0101】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうち的一方又は両方は、ポリマーコーティングされたボール紙であり、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される。

## 【0102】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうち少なくとも1つは、互いに独立して、布である、又は布を含む。

## 【0103】

いくつかの実施形態では、層A及びB、並びに/又は層B及びCは、互いに直接結合されているか、又はプライマー材料及び接着材料から選択される界面材料によって分離されている。

## 【0104】

いくつかの実施形態では、物品は、基材層、CNC層、及びカバー層の3層から成る。

## 【0105】

いくつかの実施形態では、CNCとPVOHとのブレンドから成るCNC層である。

## 【0106】

いくつかの実施形態では、多層構造体は、AABCC、ABCC、AABC、AABCBC、ABCBCから選択される形態であり、A、B、及びCの各々は、本明細書で定められる通りである。

## 【0107】

いくつかの実施形態では、商品、食品、液体、及び医薬品の包装に用いる場合の物品が提供される。

10

20

30

40

50

## 【0108】

本発明はさらに、3～7の材料層から成る多層構造体の形態の物品を提供し、多層構造体は、形態ABCであり、A、B、及びCの各々は、材料層であり、この場合：

層Aは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニス材料から選択される材料を含む基材であり；

層Bは、ナノ結晶(CNC)、及びCNCと少なくとも1つの水溶性若しくは水分散性の添加剤又は材料とのブレンドから選択されるセルロースナノ材料であり、層は、金属ナノ粒子状材料及びナノフィブリル化セルロース(NFC)を含まず；

層Cは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニス材料から選択される材料を含むカバー層である。

10

## 【0109】

良好なガスバリア特性を有する包装材は、食料品及び飲料の長期間の無菌包装に適している。したがって、開発される包装のソリューションにおいて、非常に低い酸素透過率(OTR)を実現することは非常に重要である。さらに、そのような低いOTR値は、「現実の」条件により良好に相関し、包装された食料品又は飲料により長い保存寿命を与える場合のバリアの性能がより良好に予測される多湿条件下で実現される必要がある。優れた酸素バリアは、 $10\text{cc}/\text{m}^2$  - 日未満のOTR値を示す。良好な酸素バリアは、数ダースのOTR値を示す、などである。クーロメトリック酸素センサーを用いて測定されるOTR値は、最終バリア品の性能の特定において非常に重要であり、数OTR単位の改善が、製品の保存寿命を延長する最終包装材の能力における大きな違いを証明し得る。この理由から、PVOHバリア層から成る構造体と比較して、CNC-PVOHバリア層から成る構造体でより良好なOTR値が実現されることは、CNC-PVOHをバリア層として用いた場合に、最終包装材がより優秀であることを示すものである。

20

## 【0110】

したがって、本発明はまた、定められるように、多層構造体を提供し、層Bは、CNCとPVOHとの本明細書で示される比でのブレンドを含む、又はそのブレンドから成る。ブレンド中でのCNCとPVOHとの比は、本明細書で詳述されるように、1:1~1:40のCNC/PVOHから選択されてよい。

30

## 【0111】

本発明の以下の限定されない例は、それ自体で、又は1若しくは複数の追加の材料層を含むように改変された場合に、本技術分野において公知の既存の構造体に対して有益な改善を提供する多層構造体を示す。いくつかの実施形態では、本発明の多層構造体は、以下のいずれか1又は複数から成る、又はそれらを含む(例の各々において、「/」の印は、層間の分離を示す)：

- 紙又は紙ベースの材料(クラフト紙など)/CNC-PVOHブレンド；
- 紙又は紙ベースの材料(クラフト紙など)/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア(スチレン、スチレン-ブタジエン アクリルポリマー、及びワニスなど)；

40

- ポリオレフィン(ポリプロピレンなど)/紙又は紙ベースの材料(クラフト紙など)/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア(スチレン、スチレン-ブタジエン アクリルポリマー、及びワニスなど)/ポリオレフィン(ポリプロピレンなど)；

- ポリオレフィン(ポリプロピレンなど)/紙又は紙ベースの材料(クラフト紙など)/CNC-PVOHブレンド/ポリオレフィン(ポリプロピレンなど) - このような実施形態では、ポリオレフィンの各々は、同じでも又は異なってもよい；

- ボール紙(PB)/CNC-PVOHブレンド；
- ボール紙/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア(スチレン、スチレン-ブタジエン アクリルポリマー、及びワニスなど)；

- ポリオレフィン(ポリプロピレンなど)/ボール紙/CNC-PVOHブレンド/

50

ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）；

- ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/ボール紙/ポリオレフィン（ポリエチレンなど）/CNC-PVOHブレンド/ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）-このような実施形態では、ポリオレフィンの各々は、同じでも又は異なってもよい；

- ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/CNC-PVOHブレンド；

- ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア（スチレン、スチレン-ブタジエン アクリルポリマー、及びワニスなど）；

- ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/CNC-PVOHブレンド/ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）-このような実施形態では、ポリオレフィンの各々は、同じでも又は異なってもよい；

- 生分解性プラスチック（ポリヒドロキシアルケノエート、PHAなど）/CNC-PVOHブレンド；

- 生分解性プラスチック（PHAなど）/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア（スチレン、スチレン-ブタジエン アクリルポリマー、及びワニスなど）；並びに

- 生分解性プラスチック（PHAなど）/CNC-PVOH製剤/生分解性プラスチック（PHAなど）。

#### 【0112】

以下は、具体的な特性である。

#### 【0113】

1. 構造体：クラフト紙/CNC-PVOHブレンド

クラフトは、 $30 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の範囲内の重量の紙であり、CNC-PVOHブレンドバリア層は、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 又は $3 \sim 6 \text{ g/m}^2$ の範囲内の重量を有する。

#### 【0114】

この多層は、以下を特徴とする：

a. RH50%、23 で、 $< 1 \text{ cc/m}^2$  - 日、又はRH80%、23 で、 $< 1.5 \text{ cc/m}^2$  - 日の酸素透過率；

b. 12以上のTAPPI T 559規格に従う構造体のグリースバリア性。

#### 【0115】

2. 多層構造体：クラフト紙/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア（スチレン-ブタジエン）

$30 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の重量を有するクラフト、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 又は $3 \sim 6 \text{ g/m}^2$ の重量を有するCNC-PVOHブレンド層、及び $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 又は $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の重量を有するポリマー水蒸気バリア。

#### 【0116】

この多層は、以下を特徴とする：

a. RH50%、23 で、 $< 1 \text{ cc/m}^2$  - 日、又はRH80%、23 で、 $< 1.5 \text{ cc/m}^2$  - 日の酸素透過率；

b. 12以上のTAPPI T 559規格に従うグリースバリア性；

c. RH90%、38 で $< 50 \text{ gr/m}^2$  - 日の水蒸気透過率；

d. 未処理クラフト紙よりも少なくとも40倍良好であるCOBB60試験に従う吸水性 - 多層構造体に対する $0.1 \sim 0.7 \text{ gr/m}^2$ と比較してクラフト紙に対しては $30 \sim 40 \text{ gr/m}^2$ 。

#### 【0117】

3. 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/クラフト紙/CNC-PVOHブレンド/ポリマー水蒸気バリア/ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）

$30 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の重量を有するクラフト、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 又は $3 \sim 6 \text{ g/m}^2$ の重量を有するCNC-PVOHブレンド層、及び $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 又は $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の重量を有するポリマー水蒸気バリア、及びポリオレフィン層の各々は、厚さ $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の層である。

10

20

30

40

50

## 【0118】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又は RH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；
- b . 12 以上の T A P P I T 559 規格に従うグリースバリア性；グリースバリア性は、構造体に折り目を付け折り畳んだ後にもその効果が維持される。
- c . RH 90 %、38 で  $< 5 \text{ g r} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率
- d . 構造体への吸水性なし。

## 【0119】

4 . 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/クラフト紙 / CNC - P V O H ブレンド / ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）

30 ~ 50  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有するクラフト、1 ~ 15  $\text{g} / \text{m}^2$  又は 3 ~ 6  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有する CNC - P V O H ブレンド層、及びポリオレフィン層の各々は、厚さ 15 ~ 30  $\mu\text{m}$  の層である。

10

## 【0120】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又は RH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；
- b . 12 以上の T A P P I T 559 規格に従うグリースバリア性；グリースバリア性は、構造体に折り目を付け折り畳んだ後にもその効果が維持される。
- c . RH 90 %、38 で  $< 5 \text{ g r} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率；
- d . 構造体への吸水性なし。

20

## 【0121】

上記の例示的な多層の各々と比較して、バリアなしのクラフト紙は、酸素バリアをまったく呈さず、紙は、グリース試験に不合格であり、水及び水蒸気に対するバリア特性をまったく示さなかった。

## 【0122】

いくつかの実施形態では、層 A は、ボール紙であり、層 B は、1 : 2 ~ 1 : 40 の CNC / P V O H を例とする定められる比での CNC と P V O H とのブレンドを含む。限定されない例は、以下を含む。

30

## 【0123】

5 . 多層構造体：ボール紙 ( P B ) / CNC - P V O H ブレンド

P B は、200 ~ 500  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有し、バリア層は、1 ~ 15  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有する。

## 【0124】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又は RH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；
- b . 12 以上の T A P P I T 559 規格に従うグリースバリア性。

## 【0125】

6 . 多層構造体：ボール紙 / CNC - P V O H ブレンド / ポリマー水蒸気バリア（スチレン - ブタジエンなど）

P B は、200 ~ 500  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有し、バリア層は、1 ~ 15  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有し、ポリマー水蒸気バリアは、3 ~ 20  $\text{g} / \text{m}^2$  の重量を有する。

40

## 【0126】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又は RH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率
- b . 12 以上の T A P P I T 559 規格に従うグリースバリア性；グリースバリア性は、構造体に折り目を付け折り畳んだ後にもその効果が維持される。

50

c. RH 90%、38 で  $< 50 \text{ gr} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率

d. 未処理ボール紙よりも少なくとも10倍良好であるCOBB 1800試験に従う吸水性 - 多層構造体に対する  $4 \sim 7 \text{ gr} / \text{m}^2$  と比較してボール紙に対しては  $70 \sim 90 \text{ gr} / \text{m}^2$ 。

【0127】

7. 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/ ボール紙 / CNC - PVOHブレンド / ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）

PBは、 $200 \sim 500 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、バリア層は、 $1 \sim 15 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、ポリオレフィン層の各々は、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0128】

この多層は、以下を特徴とする：

a. RH 50%、23 で、 $< 1 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80%、23 で、 $< 5 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；

b. 12以上のTAPPI T 559規格に従うグリースバリア性；

c. RH 90%、38 で  $< 5 \text{ gr} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率；

d. 構造体への吸水性なし。

【0129】

上記の例示的な多層の各々に対する比較実験から、CNC / PVOHバリア層なしのボール紙は、酸素バリアをまったく呈さず、ボール紙は、グリース試験に不合格であり、水及び水蒸気に対するバリア特性をまったく示さなかった。

【0130】

8. 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/ ボール紙 / ポリオレフィン（ポリエチレンなど）/ CNC - PVOHブレンド / ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）

PBは、 $200 \sim 500 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、バリア層は、 $1 \sim 15 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、ポリエチレンは、 $5 \sim 20 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、ポリオレフィン層の各々は、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0131】

この多層は、以下を特徴とする：

a. RH 50%、23 で、 $< 1 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80%、23 で、 $< 5 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；

b. 12以上のTAPPI T 559規格に従うグリースバリア性；

c. RH 90%、38 で  $< 5 \text{ gr} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率；

d. 構造体への吸水性なし。

【0132】

バリアなしのボール紙は、酸素バリアをまったく示さず、グリース試験に不合格であり、水及び水蒸気に対するバリア特性を有していなかった。ポリオレフィンでコーティングされても、ボール紙は、酸素バリア特性を示さない。

【0133】

9. 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/ CNC - PVOHブレンド / CNC - PVOHブレンドは、 $3 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、ポリオレフィン層は、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さを有していた。

【0134】

この多層は、以下を特徴とする：

a. RH 50%、23 で、 $< 1 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80%、23 で、 $< 15 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率。

【0135】

10. 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/ CNC - PVOHブレンド / ポリマー水蒸気バリア（スチレン - ブタジエンなど）

CNC - PVOHブレンドは、 $3 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$  の重量を有し、ポリオレフィン層は、

10

20

30

40

50

15 ~ 30  $\mu\text{m}$ の厚さを有し、ポリマー水蒸気バリアは、3 ~ 20  $\text{g}/\text{m}^2$ の重量を有していた。

【0136】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率、
- b . RH 90 %、38 で $< 5 \text{ g r} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率。

【0137】

11 . 多層構造体：ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）/ CNC - PVOHブレンド / ポリオレフィン（ポリプロピレンなど）

CNC - PVOHブレンドは、3 ~ 10  $\text{g}/\text{m}^2$ の重量を有し、ポリオレフィン層は、15 ~ 30  $\mu\text{m}$ の厚さを有していた。

【0138】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；
- b . RH 90 %、38 で $< 5 \text{ g r} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率。

【0139】

比較実験から示されるように、バリアなしのPPなどのポリオレフィンは、酸素バリア特性をまったく有していなかった。

【0140】

12 . 多層構造体：生分解性プラスチック（PHAなど）/ CNC - PVOHブレンド

CNC - PVOHブレンドは、3 ~ 10  $\text{g}/\text{m}^2$ の重量を有し、PHA層は、25 ~ 200  $\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0141】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率。

【0142】

13 . 多層構造体：生分解性プラスチック（PHAなど）/ CNC - PVOHブレンド / ポリマー水蒸気バリア（スチレン - ブタジエンなど）

CNC - PVOHブレンドは、3 ~ 10  $\text{g}/\text{m}^2$ の重量を有し、PHA層は、25 ~ 200  $\mu\text{m}$ の厚さを有し、ポリマー水蒸気バリアは、3 ~ 20  $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内の重量を有していた。

【0143】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；
- b . RH 90 %、38 で $< 40 \text{ g r} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率。

【0144】

14 . 多層構造体：生分解性プラスチック（PHAなど）/ CNC - PVOHブレンド / 生分解性プラスチック（PHAなど）

CNC - PVOHブレンドは、3 ~ 10  $\text{g}/\text{m}^2$ の重量を有し、PHA層は、25 ~ 200  $\mu\text{m}$ の厚さを有する。

【0145】

この多層は、以下を特徴とする：

- a . RH 50 %、23 で、 $< 1 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日、又はRH 80 %、23 で、 $< 15 \text{ c c} / \text{m}^2$  - 日の酸素透過率；
- b . RH 90 %、38 で $< 200 \text{ g r} / \text{m}^2$  - 日の水蒸気透過率。

【0146】

10

20

30

40

50

比較実験から、バリアなしの P H A が、 $> 50 \text{ cc} / \text{m}^2$  - 日の酸素バリア率を有することが示される。P H A の水蒸気バリアは、非バイオプラスチックほど良好ではない。水蒸気透過率は、本明細書で選択されるように、ポリマー水蒸気バリアで P H A がコーティングされた場合、3 ~ 20 倍低下した。

【0147】

示されるように、本発明の多層構造体は、本技術分野の多層構造体と比較して、ほんの数例を挙げると、改善された酸素透過率、水蒸気透過率、グリース及び油バリア能力、さらには吸水特性を呈した。

【0148】

例えば、クラフト紙又はボール紙にコーティングされた場合に、P V O H ベースの層又は水蒸気ポリマーの層と比較して、C N C - P V O H ブレンド層を備えた多層構造体の改善された油バリア特性が示された。

10

【0149】

1. クラフト紙又はボール紙に  $< 10 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量でコーティングされたスチレン - ブタジエン、アクリルエマルジョン、ラッカーなどをベースとするポリマー水蒸気バリアは、T A P P I T 559 規格の等級  $< 8$  が得られる結果となり、これは、包装目的には不十分である。それらは、耐折り畳み性も示さない。

【0150】

2.  $< 5 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量での P V O H 層は、T A P P I T 559 規格の最大等級 10 が得られる結果となり、耐折り畳み性は示さなかった。

20

【0151】

3.  $< 5 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量でのポリマー水蒸気バリアでコーティングされた、 $< 5 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量での P V O H 層は (合計コーティング量  $< 10 \text{ g} / \text{m}^2$ )、T A P P I T 559 規格の最大等級 11 が得られる結果となり、耐折り畳み性は示さなかった。

【0152】

4.  $< 5 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量での C N C - P V O H 層は、T A P P I T 559 規格の等級 12 (又はそれ以上) が得られる結果となり、耐折り畳み性は示さなかった。

【0153】

5.  $< 5 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量でのポリマー水蒸気バリアでコーティングされた、 $< 5 \text{ g} / \text{m}^2$  のコーティング重量での C N C - P V O H 層では (合計コーティング量  $< 10 \text{ g} / \text{m}^2$ )、T A P P I T 559 規格の等級 12 (又はそれ以上) が得られ、十分に耐折り畳み性であった。

30

【0154】

したがって、本発明の多層構造体中の C N C - P V O H 層は、バリア層として作用する改善された特性を示し、加えて、ポリマー水蒸気バリア層との、特にアクリルエマルジョン又はスチレン - ブタジエンエマルジョンをベースとする層との相乗効果も示した。これら 2 つの層の組み合わせによって、液体及び食品包装材の製造において不可欠である折り畳みに対する耐性を含む最良の油 / グリースバリア能力がもたらされた。

40

【0155】

本発明は、したがって：

3 つ以上の材料層を備えた多層構造体の形態の物品であって、前記 3 つ以上の材料層の少なくとも 1 つは、基材層であり、前記 3 つ以上の材料層の別の少なくとも 1 つは、セルロースナノ結晶 (C N C) とポリビニルアルコール (P V O H) とのブレンドの層である、物品、  
を提供する。

【0156】

以下の実施形態は、本明細書で開示される態様のいずれかに、並びに開示されるいずれかの実施形態に、組み合わせて関連する。

50

## 【0157】

いくつかの実施形態では、物品は、以下のうちの1つ以上を特徴とする。

(1) TAPPI T 559規格(加工及び品質部門の物性委員会によって承認)を用いて特定された場合のグリースパリア性12;

(2) 23、相対湿度(RH)80%で測定された場合の酸素透過率(OTR)0.01~15cc/m<sup>2</sup>-日;及び/又は、

(3) 38、RH90%で測定された場合の水蒸気透過率(WVTR)0.01~20gr/m<sup>2</sup>-日。

## 【0158】

いくつかの実施形態では、23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、OTRは、0.01~1cc/m<sup>2</sup>-日である。

10

## 【0159】

いくつかの実施形態では、23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、OTRは、0.01~5cc/m<sup>2</sup>-日である。

## 【0160】

いくつかの実施形態では、23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、OTRは、1~10cc/m<sup>2</sup>-日である。

## 【0161】

いくつかの実施形態では、23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、OTRは、1~5cc/m<sup>2</sup>-日である。

20

## 【0162】

いくつかの実施形態では、23、相対湿度(RH)80%で測定された場合、OTRは、1cc/m<sup>2</sup>-日未満である。

## 【0163】

いくつかの実施形態では、38、RH90%で測定された場合、WVTRは、0.01~1gr/m<sup>2</sup>-日である。

## 【0164】

いくつかの実施形態では、38、RH90%で測定された場合、WVTRは、0.01~5gr/m<sup>2</sup>-日である。

## 【0165】

いくつかの実施形態では、38、RH90%で測定された場合、WVTRは、1~10gr/m<sup>2</sup>-日である。

30

## 【0166】

いくつかの実施形態では、38、RH90%で測定された場合、WVTRは、1~5gr/m<sup>2</sup>-日である。

## 【0167】

いくつかの実施形態では、38、RH90%で測定された場合、WVTRは、5~10gr/m<sup>2</sup>-日である。

## 【0168】

いくつかの実施形態では、38、RH90%で測定された場合、WVTRは、1gr/m<sup>2</sup>-日未満である。

40

## 【0169】

いくつかの実施形態では、物品は、生分解性である。

## 【0170】

いくつかの実施形態では、CNCとPVOHとのブレンドは、0.001:1~1:0.001(CNC対PVOH)の比でのCNCとPVOHとの混合物である。

## 【0171】

いくつかの実施形態では、比は、0.001:1、0.01:1、0.1:1、1:1、1:0.1、1:0.01、1:0.001、重量/重量、CNC:PVOHである。

## 【0172】

50

いくつかの実施形態では、物品は、3～7の材料層から成り、この多層構造体は、形態ABCであり、A、B、及びCの各々は、材料の単一層、又は2つ以上の層を指し：

層Aは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニスから選択される材料を含む基材であり；

層Bは、所望に応じて少なくとも1つの追加の材料を含む、CNC-PVOHブレンドの層であり、

層Cは、ポリマー材料、紙又は紙ベースの材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、ナノセルロースフィルム、ナノセルロース/ポリマーフィルム、布材料、多孔性材料、膜材料、無機材料、及びワニスから選択される材料を含むカバー層である。

10

【0173】

いくつかの実施形態では、CNC-PVOHブレンドの前記層は、さらに、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリビニルピロリドン(PVP)、デンプン、キトサン、ポリアクリル酸(PAA)、ポリエチレンイミン(PEI)、炭水化物、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エラストマー、イソシアナート、ポリウレタン、及び不活性充填材から選択される少なくとも1つの追加の材料を含む。

【0174】

いくつかの実施形態では、CNC-PVOHブレンドの前記層は、CNC及びPVOHから成る。

【0175】

いくつかの実施形態では、構造ABCにおいて、層Bは、CNC-PVOHブレンドの層、並びにナノ結晶(CNC)、マイクロフィブリル化セルロース(MFC)、CNCとNFCとの組み合わせ、CNCとMFCとの組み合わせ、CNCと少なくとも1つの水溶性又は水分散性添加剤とのブレンド、及びCNCとポリビニルアルコール(PVOH)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、ポリビニルピロリドン(PVP)、デンプン、キトサン、ポリアクリル酸(PAA)、ポリエチレンイミン(PEI)、炭水化物、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エラストマー、イソシアナート、ポリウレタン、及び不活性充填材から選択される1又は複数の追加の材料とのブレンドから選択されるセルロースナノ材料の層、を含む。

20

【0176】

いくつかの実施形態では、材料層のいずれも、ポリマー、可塑剤、界面活性剤、粒子状材料(ナノ粒子及びマイクロ粒子を含む)、顔料、炭水化物、塩、導電性材料、酸素捕捉剤、リグニン、及び天然抽出物から選択される少なくとも1つの添加剤を含む。

30

【0177】

いくつかの実施形態では、CNC-PVOHの層は、層の総重量に対して0.1重量%～3重量%の不純物を含み、不純物は、炭水化物及び塩から選択される。

【0178】

いくつかの実施形態では、CNC及びPVOHから成るブレンドの層；基材層；及びカバー層から成る物品。

【0179】

いくつかの実施形態では、層A及び層Cの各々は、紙又は紙ベースの材料である。

40

【0180】

いくつかの実施形態では、層A及び層Cの各々は、ポリマー材料、ポリマーコーティングされた紙ベースの材料、又はナノセルロース/ポリマーフィルムの層である。

【0181】

いくつかの実施形態では、層Bは、100nm～20µmの厚さの層である。

【0182】

いくつかの実施形態では、層A及びCの各々は、互いに独立して、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポ

50

リヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンブン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される材料の層である。

【0183】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうち的一方又は両方は、ポリマーコーティングされたボール紙であり、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンスクシネート、ポリ塩化ビニリデン、デンブン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、及びポリカーボネートから選択される。

10

【0184】

いくつかの実施形態では、層A及びCの各々は、互いに独立して、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリブチレンスクシネート、デンブン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、又は上述したポリマーの2つ以上のいずれかのポリマーブレンドから選択される生分解性材料の層である。

20

【0185】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうち的一方又は両方は、生分解性ポリマーでコーティングされたボール紙であり、生分解性ポリマーは、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ酢酸ビニル、ポリブチレンスクシネート、デンブン、セルロース、ポリヒドロキシバリレート、ポリヒドロキシヘキサノエート、ポリ無水物、又は上述したポリマーの2つ以上のいずれかのポリマーブレンドから選択される。

【0186】

いくつかの実施形態では、層A及びCのうち少なくとも1つは、互いに独立して、布である、又は布を含む。

30

【0187】

いくつかの実施形態では、層A及びB、並びに/又は層B及びCは、互いに直接結合されているか、又はプライマー材料及び接着材料から選択される界面材料によって分離されている。

【0188】

いくつかの実施形態では、多層構造体は、A A B C C、A B C C、A A B C、A A B C B C、A B C B C Cから選択される形態であり、A、B、及びCの各々は、請求項16で定められる通りである。

【0189】

いくつかの実施形態では、物品は、商品、食品、液体、及び医薬品の包装に用いられる。

40

【0190】

いくつかの実施形態では、物品は、紙又は紙ベースの材料の基材、及びCNC-PVOHブレンドの層を備える。

【0191】

いくつかの実施形態では、物品は、紙又は紙ベースの材料の基材、CNC-PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える。

【0192】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、紙又は紙ベースの材料の層、CNC-PVOHブレンドの層、ポリマー水蒸気バリア材料の層、及びポリオレフィンのさらなる層の5層を備える。

50

## 【0193】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、紙又は紙ベースの材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の4層を備える。

## 【0194】

いくつかの実施形態では、物品は、ボール紙、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える。

## 【0195】

いくつかの実施形態では、物品は、ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える。

## 【0196】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の4層を備える。

## 【0197】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、ボール紙、ポリオレフィンの第二の層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の5層を備える。

## 【0198】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える。

## 【0199】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える。

## 【0200】

いくつかの実施形態では、物品は、ポリオレフィンの層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリオレフィンのさらなる層の3層を備える。

## 【0201】

いくつかの実施形態では、物品は、生分解性プラスチック材料の層、及びCNC - PVOHブレンドの層を備える。

## 【0202】

いくつかの実施形態では、物品は、生分解性プラスチック材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、及びポリマー水蒸気バリア材料の層の3層を備える。

## 【0203】

いくつかの実施形態では、物品は、生分解性プラスチック材料の層、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチック材料のさらなる層の3層を備える。

## 【0204】

いくつかの実施形態では、物品は、ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチックの層の3層を備える。

## 【0205】

いくつかの実施形態では、物品は、生分解性プラスチックの層、ボール紙、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチックのさらなる層の4層を備える。

## 【0206】

いくつかの実施形態では、物品は、生分解性プラスチックの層、ボール紙、生分解性プラスチックの第二の層、CNC - PVOHブレンドの層、及び生分解性プラスチックのさらなる層の5層を備える。

## 【0207】

いくつかの実施形態では、紙又は紙ベースの材料は、クラフト紙又はボール紙である。

## 【0208】

いくつかの実施形態では、紙又は紙ベースの材料は、クラフト紙である。

## 【0209】

いくつかの実施形態では、ポリマー水蒸気バリア材料は、スチレン、スチレン - ブタジ

10

20

30

40

50

エン、アクリルポリマー、又はワニスである。

【0210】

いくつかの実施形態では、ポリマー水蒸気バリア材料は、スチレン又はスチレン-ブタジエンである。

【0211】

いくつかの実施形態では、ポリオレフィン、ポリプロピレン及びポリエチレンから選択される。

【0212】

本明細書で開示される主題をより良く理解するために、及び実際にそれを実施することができる方法を例示するために、以降では、実施形態を、添付の図面を参照しながら単なる限定されない例として記載する。

10

【図面の簡単な説明】

【0213】

【図1】図1は、本発明に従う例示的な多層構造体を示す。

【図2】図2は、本発明に従う別の例示的な多層構造体を示す。

【図3】図3A-Dは、本発明に従う別の例示的な多層構造体の異なる実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0214】

上記で提示した例に加えて、以下の例が考慮されるべきである。

【実施例】

20

【0215】

例1：3層構造体：

層A：低密度ポリエチレン(LDPE) - 20  $\mu\text{m}$ 、コロナ処理

層B：PVOH/CNCの層 - 5  $\text{g}/\text{m}^2$

層C：低密度ポリエチレン(LDPE) - 20  $\mu\text{m}$ 、コロナ処理し、処理側を接着剤でコーティング

【0216】

多層は、層A/層B/層Cを含む。

【0217】

製造方法：

30

1. LDPEフィルム(層A)を、コロナで表面処理した；

2. PVOH/CNCの水懸濁液を、LDPEの処理面にコーティングし、続いて完全に乾燥させた(層B)；

3. コロナ処理したLDPEフィルムを、接着層でコーティングし、接着コーティング側がPVOH/CNC層に向くように層Bに積層した(層C)。

【0218】

多層構造体は、透明で可撓性であり、さらに積層して、良好なバリア能力を有する可撓性又は剛性の包装材料を製造するための追加の層を含めることができた。LDPE層は、水バリア、水蒸気バリア、及び油バリア能力を提供した。PVOH/CNC内層は、ガスバリア能力を提供した。

40

【0219】

例2：多層構造体(3層)：

層A：ポリプロピレン - 30  $\mu\text{m}$ 、ホットメルト接着剤(例：エチレン酢酸ビニル)層でコーティング

層B：PVOH/CNCの層 - 5  $\text{g}/\text{m}^2$

層C：ポリプロピレン - 30  $\mu\text{m}$ 、ホットメルト接着剤(例：エチレン酢酸ビニル)層でコーティング

【0220】

多層は、層A/層B/層Cを含む。

【0221】

50

製造方法：

1．ポリプロピレンフィルム（層A）を、ホットメルト接着剤（例：エチレン酢酸ビニル）でコーティングする。

2．PVOH/CNCの水懸濁液を、ホットメルト層上にコーティングし、続いて完全に乾燥させる（層B）。

3．ホットメルト層でコーティングしたポリプロピレンフィルムを、接着コーティング側がPVOH/CNC層に向くように層Bに積層する（層C）。

【0222】

多層構造体は、透明で可撓性であり、良好なバリア能力を有する可撓性又は剛性の包装材料を製造するために、さらなる層にさらに積層することができる。ポリプロピレン層は、水バリア、水蒸気バリア、及び油バリア能力を付与する。PVOH/CNC内層は、ガスバリア能力を付与し、機械的特性を改善する。

10

【0223】

例2で述べた層構造体の機械的特性を、Instronの装置を用いて引張試験によって試験した：

- 弾性率は、層AとCとを一緒に積層したレファレンスとの比較で、40%～125%改善されている。

- 破断時伸びは、層AとCとを一緒に積層したレファレンスとの比較で、7～20%改善されている。

【0224】

20

例3：5層構造体：

層A1：低密度ポリエチレン（LDPE）- 20 μm

層A2：ボール紙、LDPEでコーティング

層A3：低密度ポリエチレン（LDPE）- 15 μm、コロナ処理

層B：PVOH/CNCの層 - 4 g/m<sup>2</sup>

層C1：低密度ポリエチレン（LDPE）- 15 μm、コロナ処理

層C2：低密度ポリエチレン（LDPE）

【0225】

多層は、層A1/層A2/層B/層C1/層C2を含む。

【0226】

30

製造方法：

1．LDPEフィルム（層A3）を、コロナで表面処理した；

2．PVOH/CNCの水懸濁液を、LDPEの処理面にコーティングし、続いて完全に乾燥させた（層B）；

3．コロナ処理したLDPEフィルムを、コロナ処理側がPVOH/CNC層に向くように層Bに積層した（層C1）；

4．LDPEを、ボール紙の表面上に押し出した（層A2）；

5．LDPEを、ボール紙の反対側に押し出した（層A1）；

6．層A3/B/C1の多層を、層A2に積層した；

7．LDPEを、層C1上に押し出した（層C2）。

40

【0227】

この多層構造体は、剛性包装材料に用いることができる。ボール紙層は、機械的安定性を付与し、LDPE層は、水バリア、水蒸気バリア、及び油バリア能力を付与した。PVOH/CNC内層は、ガスバリア能力を付与した：

- 約1.2 g/m<sup>2</sup>のバリア層を有する層Bを備えたこの構造体は、RH80%で約4のOTRを有していた。

- 約2.4 g/m<sup>2</sup>のバリア層を有する層Bを備えたこの構造体は、RH80%で約2のOTRを有していた。

- 約4 g/m<sup>2</sup>のバリア層を有する層Bを備えたこの構造体は、RH80%で約1のOTRを有していた。

50

- 約  $5 \text{ g} / \text{m}^2$  のバリア層を有する層 B を備えたこの構造体は、RH 80% で < 1 の OTR を有していた。

【 図 1 】

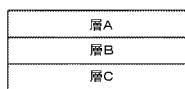


Figure 1

【 図 2 】

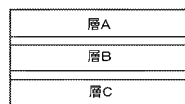


Figure 2

【 図 3 】

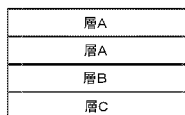


Figure 3A

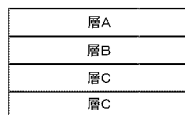


Figure 3B

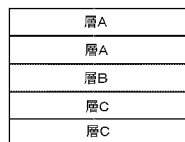


Figure 3C



Figure 3D

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IL2019/050621
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	B32B5/02	B32B9/02
	B32B9/04	B32B7/12
	B32B27/30	B32B27/32
		B32B23/00
		B32B27/18
		B32B27/34
		B32B27/10
		B32B27/20
		B32B27/36
		B32B29/00
		B32B27/22
		B32B27/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B C09J C08L		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/046798 A1 (MELODEA LTD [IL]) 23 March 2017 (2017-03-23) page 3, paragraph 3 page 12, paragraph 6 page 19, paragraphs 4,6 page 20, paragraphs 1,4 claim 73	1-56
A	WO 2017/199252 A1 (YISSUM RES DEV CO OF HEBREW UNIV JERUSALEM LTD [IL]; MELODEA LTD [IL]) 23 November 2017 (2017-11-23) the whole document	1-56
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 July 2019		Date of mailing of the international search report 31/07/2019
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 Yu, Sze Man

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/IL2019/050621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2017046798 A1	23-03-2017	AU 2016325112 A1	12-04-2018
		BR 112018005296 A2	09-10-2018
		CA 2998989 A1	23-03-2017
		CN 108290962 A	17-07-2018
		EP 3350227 A1	25-07-2018
		JP 2018531298 A	25-10-2018
		KR 20180067535 A	20-06-2018
		US 2018258188 A1	13-09-2018
		WO 2017046798 A1	23-03-2017
		-----	-----
WO 2017199252 A1	23-11-2017	AU 2017266592 A1	08-11-2018
		CA 3024308 A1	23-11-2017
		CN 109312539 A	05-02-2019
		EP 3458645 A1	27-03-2019
		JP 2019518144 A	27-06-2019
		KR 20190011752 A	07-02-2019
		WO 2017199252 A1	23-11-2017
		-----	-----

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
<b>C 0 8 L 29/04 (2006.01)</b>			C 0 8 L 29/04			B
<b>C 0 8 L 1/02 (2006.01)</b>			C 0 8 L 1/02			

(81) 指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72) 発明者 アゼラフ, クラライト  
イスラエル国 7 7 6 3 2 4 7 アシュドド, ピアリク ストリート 4 8 / 1

(72) 発明者 ネヴォ, ユヴァル  
イスラエル国 7 6 3 4 1 1 2 レホヴォト, デレク ヤヴネ ストリート 7 7 / 2

(72) 発明者 ライブラー, デビッド マイケル  
イスラエル国 6 8 0 0 7 0 9 テルアヴィヴ, ナマル ヤッフオ ストリート 2 0

(72) 発明者 ベン, シャロム, タル  
イスラエル国 7 6 8 0 5 0 0 タルシャハール, エム・ピー・エメク ソレーク 2 7 8

(72) 発明者 クルバック, エイナフ  
イスラエル国 9 9 8 0 3 0 0 キブツツアルアー, エム・ピー・シムシオン

(72) 発明者 ネヴォ, ヤニヴ  
イスラエル国 7 4 0 3 7 6 9 ネスジオナ, コーシェン ストリート 1 3

F ターム (参考) 3E086 AA01 AB01 BA14 BA15 BB21 BB90 CA01 CA11 CA28  
4F100 AA01A AA01C AJ01B AJ04A AJ04B AJ04C AJ07A AJ07B AJ07C AK01A  
AK01C AK03A AK03C AK04A AK04C AK07A AK07C AK12A AK12C AK15A  
AK15C AK16A AK16C AK21A AK21B AK21C AK22A AK22B AK22C AK24B  
AK27A AK27C AK41A AK41C AK42D AK45A AK45C AK46A AK46C AK51B  
AK63A AK63C AK68B AK69A AK69B AK69C AK73D AL09B AT00A BA03  
BA04 CA04A CA04B CA04C CA13A CA13B CA13C CA18A CA18B CA18C  
CA21A CA21B CA21C CB00D DG10A DG10C DG11A DG11C DJ00A DJ00C  
EC182 EJ65D GB15 GB23 GB66 JC00A JC00C JD03 JD04 JD04A  
JD04C YY00B  
4J002 AB012 BE021 GG02