

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136220 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/10 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000212

(22) 国際出願日: 2023年1月6日(06.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-002197 2022年1月11日(11.01.2022) JP

(71) 出願人: 凸版印刷株式会社 (TOPPAN INC.)
[JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 若林 寛之(WAKABAYASHI Hiroyuki);
〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 神永 純一(KAMINAGA Junichi); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 越山 良樹(KOSHIYAMA

Yoshiki); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小島 裕美子(KOJIMA Yumiko); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 石井 里佳(ISHII Rika); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

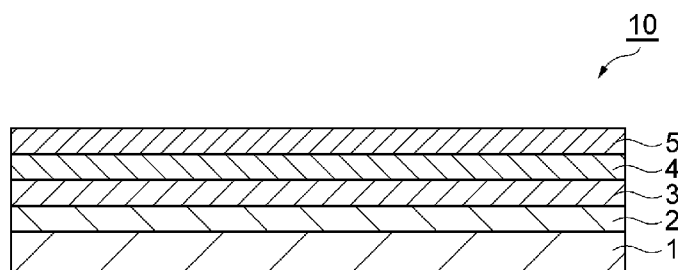
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: GAS BARRIER LAMINATE AND PACKAGING BAG

(54) 発明の名称: ガスバリア積層体及び包装袋

[図1]



(57) Abstract: One aspect of the present disclosure is a gas barrier laminate that comprises, in order, a paper substrate, an anchor coat layer, a metal oxide layer, and an overcoat layer. Between the anchor coat layer and the metal oxide layer, the gas barrier laminate also comprises a resin layer that includes at least one type of resin selected from the group that consists of acrylic resins, epoxy resins, acrylic urethane resins, polyester polyurethane resins, and polyether polyurethane resins.

(57) 要約: 本開示の一側面に係るガスバリア積層体は、紙基材と、アンカーコート層と、金属酸化物層と、オーバーコート層と、をこの順で備え、アンカーコート層と金属酸化物層との間に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、及び、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含む樹脂層を備える。

[続葉有]

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ガスバリア積層体及び包装袋

技術分野

[0001] 本開示は、ガスバリア積層体及び包装袋に関する。

背景技術

[0002] 食品、飲料、医薬品及び化学品等の多くの分野では、それぞれの内容物に応じた包装材が使用されている。包装材は、内容物の変質の原因となる水蒸気等の透過防止性（ガスバリア性）が求められる。

[0003] 近年、海洋プラスチックごみ問題等に端を発する環境意識の高まりから、脱プラスチックの機運が高まっている。プラスチック材料の使用量削減の観点から、種々の分野において、プラスチック材料の代わりに、紙を使用することが検討されている。例えば下記特許文献1では、紙にバリア層を積層するガスバリア積層体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-69783号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 紙を使用したガスバリア積層体としては、紙に金属を蒸着してバリア層を形成した積層体が知られている。しかし、金属の蒸着により形成されたバリア層は金属光沢を有するため、ガスバリア積層体は紙としての見た目が損なわれることとなる。また、このようなガスバリア積層体を用いて包装袋を製作する場合、バリア層を内側にして製袋されるが、袋開封時にバリア層の金属光沢が視認されることとなるため、見た目が劣る。そこで、紙としての見た目を損なわないようにするために、金属酸化物によりバリア層を形成したガスバリア積層体が検討されている。

[0006] ところで、紙は、折り目保持性（デッドホールド性とも称される）を有す

ることから、加工がしやすいという特徴を有する。そのため、紙を使用したガスバリア積層体は、折り目を有する包装袋の作製に利用される。しかしながら、本発明者らの検討によれば、鋭角な折り目を有する包装袋（ピロー包装、三方シール包装及びガゼット包装）の作製にガスバリア積層体を適用した場合、上述した金属酸化物によりバリア層を形成したガスバリア積層体は、金属の蒸着によりバリア層を形成したガスバリア積層体と比較して、バリア層にクラックが生じやすく、ガスバリア性が低下しやすいことが判明した。

[0007] そこで、本開示は、紙及び金属酸化物を使用したガスバリア積層体であって、初期の水蒸気バリア性だけでなく、折り曲げられた後であっても十分な水蒸気バリア性を有するガスバリア積層体、及びこれを含む包装袋を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本開示は、以下のガスバリア積層体及び包装袋を提供する。

[1] 紙基材と、アンカーコート層と、金属酸化物層と、オーバーコート層と、をこの順で備え、上記アンカーコート層と上記金属酸化物層との間に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、及び、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む樹脂層を備える、ガスバリア積層体。

[2] 紙基材と、アンカーコート層と、樹脂層と、金属酸化物層と、オーバーコート層と、をこの順で備えるガスバリア積層体であって、上記ガスバリア積層体の厚さ方向の断面において、局所熱分析法により測定される上記樹脂層の軟化温度が180℃以上である、ガスバリア積層体。

[3] 上記ガスバリア積層体の厚さ方向の断面において、局所熱分析法により測定される上記樹脂層の軟化温度が180℃以上である、上記[1]に記載のガスバリア積層体。

[4] 上記アンカーコート層が、極性基を有するポリオレフィンを含む、上

記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔５〕上記アンカーコート層が、ポリビニルアルコール系樹脂を含む、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔６〕上記オーバーコート層が、極性基を有するポリオレフィンを含む、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔７〕上記金属酸化物層の厚さが、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔８〕上記樹脂層の厚さが、０．０１μｍ以上３μｍ以下である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔９〕上記アンカーコート層の厚さが、１μｍ以上５μｍ以下である、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔１０〕上記オーバーコート層の厚さが、２μｍ以上１０μｍ以下である、上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔１１〕上記紙基材の厚さが３０μｍ以上１００μｍ以下であり、且つ、上記紙基材の厚さが上記ガスバリア積層体全体の厚さの７０％以上である、上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のガスバリア積層体。

〔１２〕上記〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のガスバリア積層体を含む包装袋。

〔１３〕折り曲げ部を有する、上記〔１２〕に記載の包装袋。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、紙及び金属酸化物を使用したガスバリア積層体であって、初期の水蒸気バリア性だけでなく、折り曲げられた後であっても十分な水蒸気バリア性を有するガスバリア積層体、及びこれを含む包装袋を提供することができる。上記ガスバリア積層体は、紙を使用しているため、紙の特徴である折り目保持性を有すると共に、プラスチック材料の使用量削減に寄与する。また、上記ガスバリア積層体は、バリア層が金属酸化物層であるため、紙としての見た目が損なわれることを防ぐことができ、且つ、マイクロ波加熱（電子レンジ）に利用することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の一実施形態に係るガスバリア積層体を示す模式断面図である。

[図2]本開示の一実施形態に係る包装袋を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、場合により図面を参照しながら、本開示の実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0012] <ガスバリア積層体>

図1は、一実施形態に係るガスバリア積層体を示す模式断面図である。一実施形態に係るガスバリア積層体10は、紙基材1と、アンカーコート層2と、樹脂層3と、金属酸化物層4と、オーバーコート層5と、をこの順に備える。樹脂層3は、下記条件(a)及び条件(b)のうちの少なくとも一方を満たす層であり、両方を満たす層であってもよい。

条件(a)：樹脂層3は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、及び、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む。

条件(b)：ガスバリア積層体10の厚さ方向の断面において、局所熱分析法により測定される樹脂層3の軟化温度が180℃以上である。

[0013] ガスバリア積層体10は、上記特定の樹脂を含む又は上記特定の軟化温度を有する樹脂層3をアンカーコート層2と金属酸化物層4との間に備えることで、初期の水蒸気バリア性だけでなく、折り曲げられた後であっても十分な水蒸気バリア性を有することができる。

[0014] 上記効果が奏される理由について、本発明者らは以下のように推察する。紙を使用したガスバリア積層体の場合、紙基材とバリア層との間にポリオレフィン系樹脂やポリビニルアルコール系樹脂を用いたアンカーコート層を設けることで、折り曲げ後の水蒸気バリア性を良好にできる傾向がある。しかし、アンカーコート層上に金属酸化物を用いたバリア層を形成した場合、金属酸化物層に欠陥が生じやすく、水蒸気バリア性が安定しないことを本発明者らは見出した。そして、この問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果

、アンカーコート層と金属酸化物層との間に特定の樹脂を含む又は特定の軟化温度を有する樹脂層を設けることで、金属酸化物層に欠陥が生じることを抑制でき、初期及び折り曲げ後のいずれの場合でも、バラツキがなく安定して良好な水蒸気バリア性が得られることを本発明者らは見出した。これは、金属酸化物層を蒸着等により形成する際に、その下地となる層に一定の熱がかかるところ、上記特定の樹脂を含む又は上記特定の軟化温度を有する樹脂層が優れた耐熱性を有することで、熱によって下地の層が変形することを抑制できるためであると考えられる。その結果、樹脂層上に形成された金属酸化物層の初期及び折り曲げ後の割れが抑制され、良好な水蒸気バリア性を得ることができる。なお、アンカーコート層上に直接金属酸化物層を形成した場合、熱によってアンカーコート層が変形し、その上に形成された金属酸化物層に欠陥が生じると考えられる。更に、上記ガスバリア積層体は、ポリビニルアルコール系樹脂を用いたアンカーコート層等の酸素バリア性を有する層を備えた場合、初期及び折り曲げ後のいずれの場合でも、バラツキがなく安定して良好な酸素バリア性を得ることができる。

[0015] 上記ガスバリア積層体を用いることで、脱プラスチックや海洋ゴミ問題に対応した、紙成分比率の高い、安定して優れた水蒸気バリア性を有し、屈曲後のバリア性劣化が少なく、袋開封時の見た目が良好であり、マイクロ波加熱（電子レンジ）に利用できる、紙製包装材料を提供することができる。

[0016] [紙基材]

紙基材1としては、特に制限されるものではなく、ガスバリア積層体10が適用される包装袋の用途に応じて適宜選択すればよい。紙基材1は、植物由来のパルプを主成分としている紙であれば特に制限はない。紙基材1の具体例として、上質紙、特殊上質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、模造紙、クラフト紙、グラシン紙が挙げられる。紙基材1の厚さは、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $30\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下であってよい。また、紙基材の厚さは、ガスバリア積層体全体の厚さの70%以上であってよい。紙基材の厚さが、ガスバリア積層体全体の厚さの70

%以上であれば、環境適性に優れているといえる。

[0017] 紙基材 1 には、少なくとも後述するアンカーコート層 2 と接する側にコート層を設けてあってもよい。コート層を設けることで、紙にアンカーコート層 2 が染み込むことを防ぐことができるほか、紙の凹凸を埋める目止めの役割を果たすこともでき、アンカーコート層を欠陥なく均一に製膜することができる。コート層には、バインダー樹脂として、例えば、スチレンーブタジエン系、スチレンーアクリル系、エチレンー酢酸ビニル系などの各種共重合体、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、パラフィン（WAX）等を用い、填料として、例えばクレー、カオリン、炭酸カルシウム、タルク、マイカ等が含まれていてもよい。コート層は、少なくとも填料としてクレーを含有するクレーコート層であってもよい。

[0018] 紙基材 1 がコート層を備える場合、コート層の厚さは、特に制限されるものではないが、例えば、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、又は $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であってよい。

[0019] 紙の質量は、ガスバリア積層体全体の質量を基準として、50 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上であることがより好ましく、80 質量%以上であることが更に好ましい。紙の質量がガスバリア積層体全体の質量を基準として、50 質量%以上であれば、プラスチック材料の使用量を十分に削減することができ、ガスバリア積層体全体として紙製であるということができるとともに、リサイクル性に優れる。

[0020] [アンカーコート層]

アンカーコート層 2 は、紙基材の表面上に設けられ、紙基材 1 と後述する樹脂層 3 との間の密着性向上や、ガスバリア積層体のガスバリア性の向上のために設けられるものである。アンカーコート層 2 は、極性基を有するポリオレフィン及びポリビニルアルコール系樹脂のうち少なくとも一方を含んでいてよい。これにより、ガスバリア積層体 10 は、ガスバリア性（特に、水蒸気バリア性）に優れる。アンカーコート層 2 は、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に一層優れることから、ポリビニルアルコール系樹脂を含んでいてもよい。また、アンカーコート層 2 が極性基を有するポリオレフィンを含む

場合、ポリオレフィンの結晶性による緻密な膜の形成が可能であり、水蒸気バリア性が発現する。ポリオレフィンの結晶性により水蒸気バリア性が発現し、極性基を有することで樹脂層3との密着性が発現する。

[0021] 極性基を有するポリオレフィン、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、カルボン酸無水物基及びカルボン酸エステルより選ばれる少なくとも1種を有していてもよい。

[0022] 極性基を有するポリオレフィンとして、エチレンやプロピレンに、不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する不飽和化合物）や、不飽和カルボン酸エステルを共重合したもの、及びカルボン酸を塩基性化合物で中和した塩などを用いてもよく、その他、酢酸ビニル、エポキシ系化合物、塩素系化合物、ウレタン系化合物、ポリアミド系化合物等と共重合したものなどを用いてもよい。

[0023] 極性基を有するポリオレフィンとして、具体的には、アクリル酸エステルと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

[0024] ポリビニルアルコール系樹脂とは、例えば、完全けん化のポリビニルアルコール樹脂、部分けん化のポリビニルアルコール樹脂、変性ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂である。また、ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、300以上、1700以下が好ましい。重合度が300以上であれば、ガスバリア積層体のガスバリア性及び屈曲耐性が良好になり、重合度が1700以下であれば、後述するポリビニルアルコール系樹脂の塗液の粘度が低くなり、塗布性が良好になる。

[0025] アンカーコート層2がポリビニルアルコール系樹脂を含む場合には、柔軟性に優れ、屈曲後（折り曲げ後）であってもガスバリア性の劣化を抑えることができるとともに、アンカーコート層2と樹脂層3との密着性を向上させることができる。

[0026] アンカーコート層2は、上記極性基を有するポリオレフィン及びポリビニルアルコール系樹脂のほか、他の成分を含んでもよい。他の成分として

は、例えば、上記極性基を有するポリオレフィン以外のポリオレフィン、ポリアクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリウレア、メラミン、フェノール、ポリエチレンイミン、ポリ乳酸、ポリアミド、ポリイミド、でんぷん及びその誘導体、及びセルロース誘導体等の樹脂、並びにシランカップリング剤、有機チタネート、グリセリン、グリコール類、カゼイン及びワックス等の添加剤が挙げられる。

[0027] アンカーコート層2における極性基を有するポリオレフィン及びポリビニルアルコール系樹脂の合計の含有量は、例えば、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、100質量%であってよい。

[0028] アンカーコート層2の厚さは、例えば、1 μm 以上であってよく、2 μm 以上であってよく、20 μm 以下であってよく、10 μm 以下であってよく、5 μm 以下であってよい。アンカーコート層2の厚さが1 μm 以上であれば、上述した紙基材の凹凸を効率的に埋めることができ、後述する樹脂層3及び金属酸化物層4を均一に積層させることができる。また、アンカーコート層2の厚さが20 μm 以下であれば、コストを抑えつつ上記の各層を均一に積層させることができる。

[0029] アンカーコート層2を設ける方法としては、紙基材上に上述したアンカーコート層2の構成材料及び溶媒を含む塗液を塗布し、乾燥させる方法が挙げられる。塗液に含まれる溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、特性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、水が好

ましい。また環境の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、水が好ましい。

[0030] [樹脂層]

樹脂層 3 は、アンカーコート層の表面上に設けられ、金属酸化物層 4 に欠陥が生じることの抑制、及び、アンカーコート層 2 と後述する金属酸化物層 4 との間の密着性向上などのために設けられるものである。

[0031] 樹脂層 3 は、下記条件 (a) 及び条件 (b) のうちの一方又は両方を満たす。

条件 (a) : 樹脂層 3 は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、及び、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含む。

条件 (b) : ガスバリア積層体 10 の厚さ方向の断面において、局所熱分析法により測定される樹脂層 3 の軟化温度が 180℃ 以上である。

[0032] 樹脂層 3 が条件 (a) を満たす場合、初期及び折り曲げ後のいずれの場合でも、より良好な水蒸気バリア性を安定して得る観点から、樹脂層 3 は、アクリルウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含むことが好ましい。

[0033] 樹脂層 3 が条件 (a) を満たす場合、樹脂層 3 は、上述した特定の樹脂以外の樹脂を含んでいてもよいが、初期及び折り曲げ後のいずれの場合でも、より良好な水蒸気バリア性を安定して得る観点から、樹脂層 3 中の上記特定の樹脂の含有量は、樹脂層 3 全量を基準として 50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上であることがより好ましい。

[0034] 樹脂層 3 が条件 (b) を満たす場合、局所熱分析法により測定される樹脂層 3 の軟化温度は 180℃ 以上であるが、185℃ 以上であることが好ましく、190℃ 以上であることがより好ましく、200℃ 以上であることが更に好ましく、205℃ 以上であることが特に好ましい。樹脂層 3 の軟化温度の上限値は特に限定されない。樹脂層 3 の軟化温度が 180℃ 以上であれば

、金属酸化物層 4 を蒸着等により形成する際に、熱によって樹脂層 3 が変形することを抑制でき、その結果、樹脂層 3 上に形成された金属酸化物層 4 の初期及び折り曲げ後の割れが抑制され、良好な水蒸気バリア性を得ることができる。樹脂層 3 の軟化温度は、ガスバリア積層体 10 の厚さ方向の断面において、以下の方法で測定することができる。

[0035] (軟化温度測定方法)

軟化温度とは、樹脂などの物質が軟化の挙動を示す温度のことである。本実施形態での軟化温度の評価には、原子間力顕微鏡を用いた局所熱分析 (L T A) を用い、試料の加熱はヒーターを有するカンチレバーに電圧を印加することで行う。局所熱分析 (L T A) では測定サンプルの形状測定を行ったのち、サンプルの所定箇所にカンチレバーで試料表面に一定の力 (触圧) を加え、触圧を一定に保ったまま加熱を行い、加熱前後の試料表面の硬度変化によりカンチレバーの高さ位置 (Z 変位) に変化が生じる温度を軟化温度として算出する。カンチレバーの高さ位置の変化とは、試料表面の熱膨張によるカンチレバーの垂直方向の位置上昇と、試料表面の軟化によるカンチレバーの垂直方向の位置下降による変化をいう。このようなカンチレバーの高さ位置の変化が生じる際のカンチレバーのヒーターの印加電圧を温度に換算することで、ナノスケール領域の局所的、且つ表面近傍の軟化温度を知ることができる。

[0036] 装置は、オックスフォード・インストルメンツ社製の原子間力顕微鏡 (A F M) である M F P - 3 D - S A (商品名) と、局所熱分析オプションである Z t h e r m を用いる。形状測定では A C モード (タッピングモード) を用い、軟化温度測定にはコンタクトモードを用いる。

[0037] カンチレバーは、ばね定数: $0.5 \sim 3.5 \text{ N/m}$ 仕様のアナシス・インストルメンツ社製の A N 2 - 2 0 0 (商品名) を用いる。

[0038] 軟化温度の測定におけるカンチレバーの電圧印加速度 (昇温速度) は 0.5 V/秒 とする。

[0039] Z t h e r m ではカンチレバーの触圧 (カンチレバーのたわみ量 (D e f

lection) の変化量) を一定に制御して測定する。しかし、カンチレバーのたわみ量 (Deflection) は、試料に接触せずとも印加電圧により変化するため、印加電圧によるカンチレバーのたわみ量 (Deflection) を差し引いた上で触圧の制御を行う必要がある。Ztherm では、印加電圧に対するカンチレバーのたわみ量 (Deflection) の変化を取得する Detrend 補正機能があり、カンチレバーが試料表面に接触しない状態で、測定に用いる最大印加電圧をカンチレバーに印加し、Detrend 補正する。本実施形態では、形状測定後、軟化温度測定前に測定に用いる最大印加電圧と電圧印加速度 (昇温速度) 0.5 V/秒 において Detrend 補正したのち、測定を行う。触圧の設定は 0.5 V とする。

[0040] 測定を停止するためのカンチレバーの下降変位量の設定値は 50 nm とする。

[0041] 軟化地点は、カンチレバーの垂直方向の高さ (Z 変位) が最大の地点とし、この地点の印加電圧を読み取る。

[0042] カンチレバーのヒーターの印加電圧を軟化温度に換算するため、印加電圧と融点 (融解ピーク温度) の校正曲線の作成を行う。校正用サンプルとしては、示差走査熱量計 (DSC) で融点 (融解ピーク温度) の値を測定済であるサンプルを用い、各校正用サンプルにおいて測定位置を変えて軟化温度測定し、軟化地点の印加電圧の平均値と融点 (融解ピーク温度) を最小二乗法により 3 次関数で近似した検量線を作成して、校正曲線とする。校正用サンプルはポリカプロラクトンのペレット (融点: 60°C)、低密度ポリエチレンのペレット (融点: 112°C)、ポリプロピレンのペレット (融点: 166°C)、ポリエチレンテレフタレーートの二軸延伸フィルム (融点: 255°C) とし、それぞれガラス転移温度以下の環境で作成した断面試料を用いる。断面試料の作成にはウルトラミクロトームとクライオシステムを用い、ポリカプロラクトンは -80°C 、低密度ポリエチレンは -140°C 、ポリプロピレンは -40°C 、ポリエチレンテレフタレートは室温 25°C の環境下で断面

切削を行う。

[0043] この印加電圧と融点（融解ピーク温度）の校正曲線を用いて、軟化地点の印加電圧を温度に換算し軟化温度とする。

[0044] 樹脂層 3 を設ける方法としては、アンカーコート層 2 上に樹脂層 3 の構成材料及び溶媒を含む塗液を塗布し、乾燥させる方法が挙げられる。塗液に含まれる溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；メチルエチルケトン等のケトン類；及び、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。また、乾燥後の樹脂層 3 に対し、必要に応じて 40℃ 以上 60℃ 以下程度の温度範囲内でエージング処理を行ってもよい。

[0045] このような樹脂層 3 は、耐熱性に優れ、初期の金属酸化物層 4 の割れを抑制することができるとともに、金属酸化物層 4 と樹脂層 3 との密着性を向上させることができる。樹脂層 3 は、上記効果をより有効に得る観点から、金属酸化物層 4 と接していることが好ましい。また、樹脂層 3 は、上記効果をより有効に得る観点から、アンカーコート層 2 と接していることが好ましい。

[0046] 樹脂層 3 の厚さは、例えば、0.01 μm 以上であってよく、0.05 μm 以上であってよく、0.1 μm 以上であってよく、0.5 μm 以上であってよい。また、樹脂層 3 の厚さは、例えば、3 μm 以下であってよく、2 μm 以下であってよく、1.5 μm 以下であってよい。厚さが 0.01 μm 以上であれば、金属酸化物層 4 の割れを抑制することができ、初期及び折り曲げ後のより良好な水蒸気バリア性を安定して得ることができる。また、厚さが 3 μm 以下であれば、コストを抑えつつ金属酸化物層を均一に積層させることができる。

[0047] [金属酸化物層]

金属酸化物層 4 は、金属酸化物を含む層である。金属酸化物層 4 は、金属酸化物を蒸着することで形成することができる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ケイ素 (SiO_2) が挙げられる。

[0048] 金属酸化物層4の厚さは、使用用途によって適宜設定すればよいが、好ましくは10nm以上、20nm以上、又は、30nm以上であってよく、100nm以下、又は、80nm以下であってよい。金属酸化物層4の厚さを10nm以上とすることで金属酸化物層4の連続性を十分なものとしやすく、100nm以下とすることでカールやクラックの発生を十分に抑制でき、十分なガスバリア性能及び可撓性を達成しやすい。また、金属酸化物層の厚さを10nm以上100nm以下とすることで、金属酸化物層がより割れにくくなり、折り曲げ後であっても十分な水蒸気バリア性を得ることができる。

[0049] 金属酸化物層4は、真空成膜手段によって成膜することが、水蒸気及び酸素ガスバリア性能や膜均一性の観点から好ましい。成膜手段には、真空蒸着法、スパッタリング法、化学的気相成長法（CVD法）などの公知の方法があるが、成膜速度が速く生産性が高いことから真空蒸着法が好ましい。また真空蒸着法の中でも、特に電子ビーム加熱による成膜手段は、成膜速度を照射面積や電子ビーム電流などで抑制しやすいことや蒸着材料への昇温降温が短時間で行えることから有効である。

[0050] ガスバリア積層体10は、金属酸化物層4を備えることで、良好な水蒸気バリア性を得ることができる。また、金属酸化物層4は金属光沢を有さないため、ガスバリア積層体10を用いた包装袋は、袋開封時の見た目が良好であると共に、マイクロ波加熱（電子レンジ）に利用できる。なお、袋開封時の見た目を良好とし、マイクロ波加熱への利用を可能とする観点から、ガスバリア積層体は、金属の蒸着により形成された層を備えないことが好ましい。

[0051] [オーバーコート層]

オーバーコート層5は、金属酸化物層4の表面上に、金属酸化物層4に接するように設けられる。オーバーコート層5は、極性基を有するポリオレフィンを含んでいてよい。

[0052] 極性基を有するポリオレフィン、カルボキシル基、カルボキシル基の塩

、カルボン酸無水物基及びカルボン酸エステルより選ばれる少なくとも1種を有していてもよい。

[0053] 極性基を有するポリオレフィンとして、エチレンやプロピレンに、不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸等カルボキシル基を有する不飽和化合物）や、不飽和カルボン酸エステルを共重合したもの、及びカルボン酸を塩基性化合物で中和した塩などを用いてもよく、その他、酢酸ビニル、エポキシ系化合物、塩素系化合物、ウレタン系化合物、ポリアミド系化合物等と共重合したものなどを用いてもよい。

[0054] 極性基を有するポリオレフィンとして、具体的には、アクリル酸エステルと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等を用いてもよい。

[0055] 極性基を有するポリオレフィンを含むことで、オーバーコート層5は、柔軟性に優れ、屈曲後（折り曲げ後）に金属酸化物層の割れを抑制することができるとともに、金属酸化物層との密着性に優れる。さらに、上述した極性基を有するポリオレフィンを含むことで、水蒸気バリア性に優れるガスバリア積層体を得ることができる。また、オーバーコート層5は、上記極性基を有するポリオレフィンを含むことで、ヒートシール層としての役割も兼ねることができるため、ヒートシール層を別途設けなくともよい。

[0056] オーバーコート層5は、上記極性基を有するポリオレフィンのほかに他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、シランカップリング剤、有機チタネート、ポリアクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリウレア、ポリアミド、ポリオレフィン系エマルジョン、ポリイミド、メラミン、フェノール等が挙げられる。

[0057] オーバーコート層5における極性基を有するポリオレフィンの含有量は、例えば、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、100質量%であってよい。

[0058] オーバーコート層5の厚さは、例えば、2 μm 以上であってよく、3 μm 以上であってよく、10 μm 以下であってよく、8 μm 以下であってよく、

5 μm 以下であってよい。オーバーコート層5の厚さが2 μm 以上であれば、上述したヒートシール層としての役割を十分に発揮することができる。また、オーバーコート層5の厚さが10 μm 以下であれば、コストを抑えつつ金属酸化物層との密着性やバリア性を十分に発揮することができる。

[0059] オーバーコート層5を設ける方法としては、金属酸化物層上に上述したポリオレフィン及び溶媒を含む塗液を塗布し、乾燥させる方法が挙げられる。塗液に含まれる溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、特性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、水が好ましい。また環境の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、水が好ましい。

[0060] アンカーコート層2及びオーバーコート層5にそれぞれ含まれる極性基を有するポリオレフィンは、それぞれ同種のものであっても異種のものであってもよいが、製造の容易性等を考慮すれば、それぞれ同種のものであることが好ましい。

[0061] 以上、本実施形態に係るガスバリア積層体の一実施形態について説明したが、本開示はこれ以外のガスバリア積層体を含んでいてもよい。

[0062] <包装袋>

図2は、ガスバリア積層体10からなるガゼット袋20を示す斜視図である。ガゼット袋20の上部の開口部をシールすることで包装袋が製造される。ガゼット袋20はガスバリア積層体10が折り曲げられている箇所（折り曲げ部B1、B2）を有する。折り曲げ部B1は、最内層側からみてガスバ

リア積層体 10 が谷折りされている箇所であり、他方、折り曲げ部 B 2 は、最内層側からみてガスバリア積層体 10 が山折りされている箇所である。

[0063] 包装袋は、1 枚のガスバリア積層体を、オーバーコート層 5 が対向するように二つ折りにした後、所望の形状になるように適宜折り曲げてヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよく、2 枚のガスバリア積層体をオーバーコート層 5 が対向するように重ねた後、ヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよい。

[0064] 本実施形態に係る包装袋において、ヒートシール強度は、2 N 以上であってよく、4 N 以上であってよい。なお、ヒートシール強度の上限値は特に制限されるものではないが、例えば 10 N 以下であってよい。

[0065] ここでヒートシール強度は、2 枚のガスバリア積層体 10 をオーバーコート層 5 が対向するように重ねて、ヒートシーラーで、120℃、0.2 MPa、1 秒の条件でヒートシールを行い、そこから 15 mm 幅の短冊に切り出して、剥離速度 300 mm/分 で T 字剥離した時の最大荷重を測定したものである。

[0066] 包装袋は、内容物として、食品、医薬品等の内容物を収容することができる。特に食品において、お菓子等を収容するのに適している。本実施形態に係る包装袋は、折り曲げ部を有する形状であっても高いガスバリア性を維持することができる。

[0067] なお、本実施形態においては、包装袋の一例としてガゼット袋を挙げたが、本実施形態に係るガスバリア積層体を使用して、例えば、ピロー袋、三方シール袋又はスタンディングパウチを作製してもよい。

実施例

[0068] 以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明するが、本開示はこれらの例に限定されるものではない。

[0069] <ガスバリア積層体の作製>

(実施例 1)

紙基材（クレーコート紙、紙の厚さ：50 μm、クレーコート層の厚さ：

5 μm) のクレーコート層側の表面上に、けん化度 98 モル%、重合度 500 のポリビニルアルコール樹脂を水 / IPA = 8 / 2 (質量比) の溶媒に溶解した塗液を、バーコーターで塗工し、オーブンで乾燥させ、厚さ 3 μm のアンカーコート層を形成した。続いて、アンカーコート層上に、アクリルポリオールとポリイソシアネートとの混合液を、乾燥後の厚さが 1 μm となるように塗工し、加熱乾燥させ、アクリルウレタン系樹脂からなる樹脂層を形成した。その後、樹脂層上に、真空蒸着法にて SiO_x 蒸着を施し、厚さ 30 nm の金属酸化物層を形成した。金属酸化物層上に、カルボキシル基の塩を含むポリオレフィンの水分散液をバーコーターで塗工し、オーブンで乾燥させ、厚さ 3 μm のオーバーコート層を形成した。これによりガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、81 質量%であった。

[0070] (実施例 2)

アンカーコート層を、カルボキシル基の塩を含むポリオレフィンの水分散液をバーコーターで塗工し、オーブンで乾燥させて形成したこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、81 質量%であった。

[0071] (実施例 3)

金属酸化物層の厚さを 10 nm としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、81 質量%であった。

[0072] (実施例 4)

金属酸化物層の厚さを 100 nm としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、81 質量%であった。

[0073] (実施例 5)

樹脂層の厚さを 0.01 μm としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、82 質量%であった。

[0074] (実施例 6)

樹脂層の厚さを $3\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、78 質量%であった。

[0075] (実施例 7)

アンカーコート層の厚さを $1\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、83 質量%であった。

[0076] (実施例 8)

アンカーコート層の厚さを $5\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、78 質量%であった。

[0077] (実施例 9)

オーバーコート層の厚さを $2\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、82 質量%であった。

[0078] (実施例 10)

オーバーコート層の厚さを $10\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、72 質量%であった。

[0079] (実施例 11)

金属酸化物層の材料を AlO_x としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、81 質量%であった。

[0080] (実施例 12)

樹脂層を以下の方法で形成したこと以外は実施例 1 と同様の操作によって、ガスバリア積層体を得た。すなわち、アンカーコート層上に、エポキシ樹脂の溶液をバーコーターで塗工し、オーブンで乾燥させ、厚さ $3\ \mu\text{m}$ の樹脂

層を形成した。エポキシ樹脂の溶液は、メタノール／酢酸エチル＝１／１（質量比）の混合溶媒１７質量部に、マクシーブＣ９３ＡＴ（商品名、三菱ガス化学社製）を２４質量部と、マクシーブＭ－１００（商品名、三菱ガス化学社製）を２質量部とを混合して調製した。ガスバリア積層体における紙の質量は、８１質量％であった。

[0081]（実施例１３）

アンカーコート層を、カルボキシル基の塩を含むポリオレフィンの水分散液をバーコーターで塗工し、オーブンで乾燥させて形成したこと以外は、実施例１２と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、８１質量％であった。

[0082]（比較例１）

樹脂層を形成せずに、アンカーコート層上に金属酸化物層を蒸着したこと以外は、実施例１と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、８２質量％であった。

[0083]（比較例２）

樹脂層を形成せずに、アンカーコート層上に金属酸化物層を蒸着したこと以外は、実施例２と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、８２質量％であった。

[0084]（比較例３）

アンカーコート層を形成せずに、紙基材のクレーコート層側の表面上に樹脂層を形成したこと以外は、実施例１と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、８５質量％であった。

[0085]（比較例４）

アンカーコート層を、実施例１の樹脂層の材料、膜厚及び形成方法により形成し、樹脂層を、実施例１のアンカーコート層の材料、膜厚及び形成方法により形成したこと以外は、実施例１と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、８１質量％であった。ガスバリア積層体における紙の質量は、８１質量％であった。

[0086] (比較例 5)

アンカーコート層を、実施例 2 の樹脂層の材料、膜厚及び形成方法により形成し、樹脂層を、実施例 2 のアンカーコート層の材料、膜厚及び形成方法により形成したこと以外は、実施例 2 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、81 質量%であった。

[0087] (比較例 6)

樹脂層を、実施例 2 のアンカーコート層の材料、膜厚及び形成方法により形成したこと以外は、実施例 1 と同様の操作によってガスバリア積層体を得た。ガスバリア積層体における紙の質量は、78 質量%であった。

[0088] <軟化温度測定>

以下に示す方法で、樹脂層の軟化温度を測定した。

実施例及び比較例で作製したガスバリア積層体を試料とし、試料を底辺 1.0 mm×高さ 5.0 mm のくさび型（上記底辺及び高さを有する三角形の面がサンプルの表裏面であり、底面及び側面がサンプルの断面である形状）にカミソリにて裁断した。裁断した試料を光硬化樹脂で包埋し、ハロゲンランプ（ケンコー・トキナー社製、商品名：KTX-100R）にて硬化した。光硬化樹脂には東亜合成製の D-800（商品名）を用いた。光硬化後の試験片を AFM 試料ホルダー用インサートで固定し、常温（25℃）においてガラスナイフでフィルムの断面切削を行った。その後、常温においてダイヤモンドナイフで切削スピード 1.0 mm/s、切削膜厚 200 nm 設定で最終的な断面切削を実施し、鏡面となったところで切削終了とした。断面切削装置として、ウルトラミクロトーム（ライカ社製、商品名：EM UC7）、クライオシステム（ライカ社製、商品名：EM FC7）を用いた。また、ナイフの切削方向は、層の膜厚方向に対し垂直とした。断面出した試験片は AFM 試料ホルダー用インサートで固定して軟化温度測定に用いた。

[0089] 原子間力顕微鏡（AFM）はオックスフォード・インストゥルメンツ株式会社性の MF P-3D-SA（商品名）、局所熱分析オプションは Z t e r m システム、カンチレバーはばね定数：0.5～3.5 N/m の仕様のアナ

シス・インスツルメンツ社製のAN2-200（商品名）を用いて、軟化温度測定と形状測定を行った。

[0090] カンチレバーの触圧（カンチレバーのたわみ量（Deflection）の変化量）を2.0V、電圧印加速度（昇温速度）を0.5V/秒、最大印加電圧を7.1Vとして、Detrend補正後に測定面、すなわち、樹脂層の断面を加熱したところ、測定面が膨張し、カンチレバーの高さ位置が上昇した。測定面を更に加熱すると、測定面が軟化し、カンチレバーの高さ位置が50nm下降したところで、測定終了とした。高さ位置が変化点から50nm下降せずに最大印加電圧に達した場合は、Detrend補正時と測定時の最大印加電圧を0.5V昇圧して再度測定を実施した。

[0091] カンチレバーの垂直方向の高さ位置が最大の地点の印加電圧を軟化地点の印加電圧とし、電圧値を読み取った。

[0092] カンチレバーのヒーターの印加電圧を軟化温度に換算するため、印加電圧と融点（融解ピーク温度）の校正曲線の作成を行った。校正用サンプルとしては、示差走査熱量計（DSC）で融点（融解ピーク温度）の値を測定済であるサンプルを用い、各校正用サンプルにおいて測定位置を変えて軟化温度測定し、軟化地点の印加電圧の平均値と融点（融解ピーク温度）を最小二乗法により3次関数で近似した検量線を作成して、校正曲線とした。校正用サンプルはポリカプロラク톤のペレット（融点：60℃）、低密度ポリエチレンのペレット（融点：112℃）、ポリプロピレンのペレット（融点：166℃）、ポリエチレンテレフタレータの二軸延伸フィルム（融点：255℃）とし、それぞれガラス転移温度以下の環境で作成した断面試料を用いた。断面試料の作成にはウルトラミクロトームとクライオシステムを用い、ポリカプロラク톤は-80℃、低密度ポリエチレンは-140℃、ポリプロピレンは-40℃、ポリエチレンテレフタレータは室温25℃の環境下で断面切削を行った。

[0093] 印加電圧と融点（融解ピーク温度）の校正曲線を用いて、樹脂層の軟化地点の印加電圧を温度に換算し、軟化温度とした。結果を表1～表3に示す。

[0094] <水蒸気透過度の測定>

実施例及び比較例に係るガスバリア積層体の水蒸気透過度をMOCON法で測定した。測定条件は、温度40℃、相対湿度90%とした。600gのローラーを300mm/分の速さで転がしながら、ガスバリア積層体に折り目を付け、開いた後のガスバリア積層体の水蒸気透過度も同様に測定した。なお、表1～表3における「内折り」は、紙基材側からみてガスバリア積層体を山折りした後のガスバリア積層体を意味し、「外折り」は、紙基材側からみてガスバリア積層体を谷折りした後のガスバリア積層体を示す。また、同一のガスバリア積層体を5つ用意し、N=5の測定結果の平均値、最小値及び最大値を求めた。表1～表3に結果を単位 $[g/m^2 \cdot day]$ で表記した。

[0095] <酸素透過度の測定>

実施例及び比較例に係るガスバリア積層体のうち、アンカーコート層にポリビニルアルコール樹脂を用いたガスバリア積層体の酸素透過度を、JISK7126、B法（等圧法）により測定した。測定装置は、Nodern Control社製OXTRAN 2/20を用い、温度30℃、相対湿度70%で測定した。600gのローラーを300mm/分の速さで転がしながら、ガスバリア積層体に折り目を付け、開いた後のガスバリア積層体の酸素透過度も同様に測定した。なお、表1～表3における「内折り」及び「外折り」の意味は、上述した通りである。また、同一のガスバリア積層体を5つ用意し、N=5の測定結果の平均値、最小値及び最大値を求めた。表1～表3に結果を単位 $[cc/m^2 \cdot day \cdot atm]$ で表記した。

[0096]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
紙基材 (厚さ)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)
アソコート層 (厚さ)	PVA (3 μm)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)	PVA (3 μm)	PVA (3 μm)	PVA (3 μm)	PVA (3 μm)
樹脂層 (厚さ)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (0.01 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (3 μm)
樹脂層の軟化温度 [°C]	210.9	210.9	210.9	210.9	210.9	210.9
金属酸化物層 (厚さ)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (10nm)	SiOx (100nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)
オパコート層 (厚さ)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)	極性基含有 β^+ リゾイン (3 μm)
水蒸気透過度 [g/m ² ・day]	初期	平均値	範囲	平均値	範囲	平均値
		2.65	2~4	2.33	2~3	3.02
	内折り	4.20	3~6	4.30	3~6	4.50
酸素透過度 [cc/m ² ・ day・atm]	外折り	6.78	4~8	7.89	4~9	7.32
		平均値	範囲	平均値	範囲	平均値
		1.76	1~3	1.73	1~2	2.52
	初期	2.71	2~4	4.87	2~6	3.56
	内折り	5.99	4~7	7.02	5~8	6.33
	外折り					

[0097] [表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
紙基材 (厚さ)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)
アーカーコート層 (厚さ)	PVA (1 μm)	PVA (5 μm)	PVA (3 μm)	PVA (3 μm)	PVA (3 μm)	PVA (3 μm)	極性基含有ポリアレフィン (3 μm)
樹脂層 (厚さ)	アクリルアクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルアクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルアクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルアクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルアクリル系樹脂 (1 μm)	エポキシ樹脂 (1 μm)	エポキシ樹脂 (1 μm)
樹脂層の軟化温度 [°C]	210.9	210.9	210.9	210.9	210.9	205.7	205.7
金属酸化物層 (厚さ)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	AlOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)
オーバークート層 (厚さ)	極性基含有ポリアレフィン (3 μm)	極性基含有ポリアレフィン (3 μm)	極性基含有ポリアレフィン (2 μm)	極性基含有ポリアレフィン (10 μm)	極性基含有ポリアレフィン (3 μm)	極性基含有ポリアレフィン (3 μm)	極性基含有ポリアレフィン (3 μm)
水蒸気透過度 [g/m ² ・day]	初期	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値
	内折り	2.88	3.57	1.43	2.84	3.34	2.68
	外折り	4.15	5.23	2.97	4.71	3.81	3.71
酸素透過度 [cc/m ² ・ day・atm]	初期	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値
	内折り	6.26	3.43	4.52	4.51	3.02	—
	外折り	7.65	6.19	6.11	6.46	4.87	—

[0098] [表3]

	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		
	紙基材 (厚さ)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	クレコート紙 (紙+クレコート: 50 μm +5 μm)	
アンカーコート層 (厚さ)		PVA (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	-		アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	PVA (3 μm)			
樹脂層 (厚さ)		-	-		アクリルメタクリル系樹脂 (1 μm)	PVA (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)			
樹脂層の軟化温度 [°C]		-	-	210.9	168.5	34.0	34.0						
金属酸化物層 (厚さ)		SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)	SiOx (30nm)			
オパールコート層 (厚さ)		極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)	極性基含有 β' リゾフィン (3 μm)			
水蒸気透過度 [g/m ² ・day]	初期	平均値 13.98	範囲 2～30	平均値 4.21	範囲 2～10	平均値 2.89	範囲 2～4	平均値 17.22	範囲 2～30	平均値 3.86	範囲 0.5～10	平均値 6.25	範囲 2～15
	内折り	28.42	3～60	11.90	3～25	123.80	100～150	25.36	3～60	13.65	2～30	19.64	3～30
	外折り	48.32	5～100	31.84	3～70	378.10	300～400	34.98	5～100	34.19	3～80	32.33	4～50
酸素透過度 [cc/m ² ・ day・atm]	初期	平均値 6.21	範囲 1～10	-	-	-	-	平均値 5.82	範囲 1～10	-	-	平均値 5.79	範囲 1～10
	内折り	12.71	2～20	-	-	-	-	10.69	2～20	-	-	11.55	2～20
	外折り	28.32	4～40	-	-	-	-	25.76	4～40	-	-	23.19	4～40

[0099] 表1～表3に示される通り、実施例のガスバリア積層体は、初期だけでなく折り曲げ後も水蒸気透過度が低く、水蒸気バリア性が良好であった。また、実施例のガスバリア積層体は、初期及び折り曲げ後のいずれも水蒸気透過度のバラツキが少なく、安定して良好な水蒸気バリア性が得られた。また、ポリビニルアルコール系樹脂を用いたアンカーコート層を備える実施例のガスバリア積層体は、初期だけでなく折り曲げ後も酸素透過度が低く、酸素バリア性が良好であった。更に、ポリビニルアルコール系樹脂を用いたアンカーコート層を備える実施例のガスバリア積層体は、初期及び折り曲げ後のいずれも酸素透過度のバラツキが少なく、安定して良好な酸素バリア性が得られた。本開示のガスバリア積層体によれば、折り曲げ部を有する形状の包装袋を形成した場合であっても、長期にわたり内容物の劣化を抑えることができる。

符号の説明

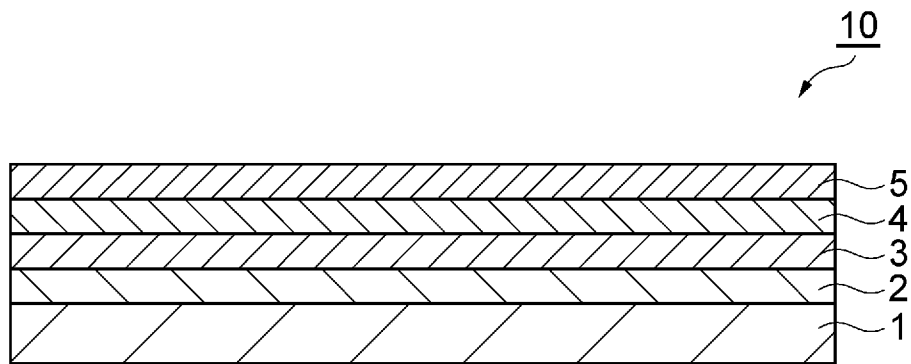
[0100] 1…紙基材、2…アンカーコート層、3…樹脂層、4…金属酸化物層、5…オーバーコート層、10…ガスバリア積層体、20…ガゼット袋、B1、B2…折り曲げ部。

請求の範囲

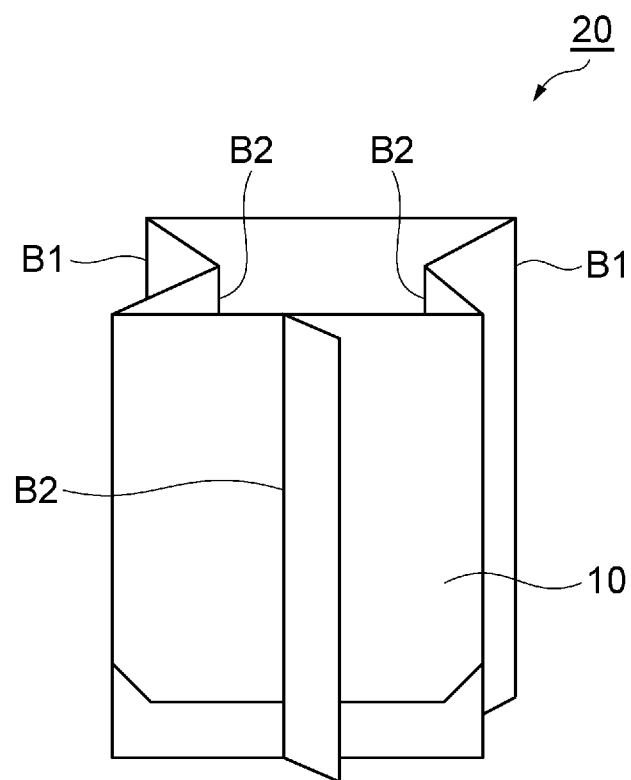
- [請求項1] 紙基材と、アンカーコート層と、金属酸化物層と、オーバーコート層と、をこの順で備え、
- 前記アンカーコート層と前記金属酸化物層との間に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、及び、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む樹脂層を備える、ガスバリア積層体。
- [請求項2] 紙基材と、アンカーコート層と、樹脂層と、金属酸化物層と、オーバーコート層と、をこの順で備えるガスバリア積層体であって、
- 前記ガスバリア積層体の厚さ方向の断面において、局所熱分析法により測定される前記樹脂層の軟化温度が180℃以上である、ガスバリア積層体。
- [請求項3] 前記ガスバリア積層体の厚さ方向の断面において、局所熱分析法により測定される前記樹脂層の軟化温度が180℃以上である、請求項1に記載のガスバリア積層体。
- [請求項4] 前記アンカーコート層が、極性基を有するポリオレフィンを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項5] 前記アンカーコート層が、ポリビニルアルコール系樹脂を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項6] 前記オーバーコート層が、極性基を有するポリオレフィンを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項7] 前記金属酸化物層の厚さが、10nm以上100nm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項8] 前記樹脂層の厚さが、0.01μm以上3μm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項9] 前記アンカーコート層の厚さが、1μm以上5μm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。

- [請求項10] 前記オーバーコート層の厚さが、 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項11] 前記紙基材の厚さが $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記紙基材の厚さが前記ガスバリア積層体全体の厚さの70%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項12] 請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体を含む包装袋。
- [請求項13] 折り曲げ部を有する、請求項12に記載の包装袋。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/10**(2006.01)i; **B32B 9/00**(2006.01)i; **B65D 65/40**(2006.01)i

FI: B32B27/10; B32B9/00 A; B65D65/40 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B9/00; B32B27/00-27/42; B65D65/40

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-17449 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 January 2004 (2004-01-22)	1-5, 7, 9, 12, 13
Y	claims, paragraphs [0005]-[0009], [0024]-[0035], [0045]-[0062], fig. 4-6	4, 6, 8-11
X	WO 2021/111973 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10)	1-3, 5-8, 10-13
Y	claims, paragraphs [0001], [0019]-[0042], [0065]-[0074], [0086]-[0113], [0141]-[0144], [0182]-[0191], fig. 1-5	4, 6, 8, 10, 11
X	WO 2021/220830 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 04 November 2021 (2021-11-04)	1-3, 5, 7, 8, 10, 12, 13
Y	claims, paragraphs [0001]-[0025], [0039]-[0102], fig. 1-6	4, 8, 9
X	JP 2021-70311 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 06 May 2021 (2021-05-06)	1-3, 5, 7, 8, 11-13
Y	claims, paragraphs [0001]-[0016], [0054]-[0109], fig. 1-6	4, 9, 11
Y	JP 2003-291296 A (ISHIDA CO., LTD.) 14 October 2003 (2003-10-14)	6, 10
	claims, paragraph [0022], fig. 2	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2023

Date of mailing of the international search report

07 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000212

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-533506 A (TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.) 15 November 2018 (2018-11-15) claims, paragraphs [0061], [0062], fig. 1-3	4, 9
Y	JP 56-118992 A (MITSUI PETROCHEM IND. LTD.) 18 September 1981 (1981-09-18) claims, p. 3, lower right column, line 6 to p. 4, lower right column, line 14	4, 9
L	JP 2022-14245 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 19 January 2022 (2022-01-19) paragraph [0149]	1-3, 5, 7, 8, 10-13
A	JP 2010-264984 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 25 November 2010 (2010-11-25) entire text	1-13
A	JP 2004-204366 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 22 July 2004 (2004-07-22) entire text	1-13
A	WO 2021/010040 A1 (OJI HOLDINGS CORP.) 21 January 2021 (2021-01-21) entire text	1-13
A	US 2014/0312103 A1 (SIG TECHNOLOGY AG) 23 October 2014 (2014-10-23) entire text	1-13
A	US 2019/0270288 A1 (JINDAL FILMS AMERICAS, LLC) 05 September 2019 (2019-09-05) entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/000212

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-17449	A	22 January 2004	(Family: none)	
WO	2021/111973	A1	10 June 2021	EP 4070949	A1
				claims, paragraphs [0001], [0021]-[0061], [0102]-[0117], [0137]-[0188], [0232]-[0240], [0296]-[0315], fig. 1-5	
				JP 2021-91108	A
				JP 2021-91109	A
				JP 2022-73601	A
				JP 2022-73606	A
WO	2021/220830	A1	04 November 2021	JP 2022-68262	A
JP	2021-70311	A	06 May 2021	JP 2022-145735	A
JP	2003-291296	A	14 October 2003	(Family: none)	
JP	2018-533506	A	15 November 2018	US 2019/0077132	A1
				claims, paragraphs [0064], [0065], fig. 1-3	
				WO 2017/072120	A1
				EP 3368302	A1
				CN 108349205	A
				BR 112018008579	A
JP	56-118992	A	18 September 1981	US 4599275	A
				claims, column 11, line 12 to column 12, line 18	
				GB 2053283	A
				DE 3024259	A
				FR 2460780	A
				AU 5961680	A
				ES 492875	A
				CA 1147617	A
				AU 535806	A
JP	2022-14245	A	19 January 2022	(Family: none)	
JP	2010-264984	A	25 November 2010	(Family: none)	
JP	2004-204366	A	22 July 2004	(Family: none)	
WO	2021/010040	A1	21 January 2021	(Family: none)	
US	2014/0312103	A1	23 October 2014	WO 2013/013801	A1
				EP 2736716	A1
				DE 102011108402	A
				CN 103702830	A
				MX 2014000982	A
				RU 2014101670	A
				IN 225DEN2014	A
				BR 112014001723	A
US	2019/0270288	A1	05 September 2019	WO 2018/107177	A1
				EP 3551454	A1
				CN 110049868	A
				MX 2019006246	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/10(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B27/10; B32B9/00 A; B65D65/40 D		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B9/00; B32B27/00-27/42; B65D65/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-17449 A（大日本印刷株式会社）22.01.2004（2004-01-22） 特許請求の範囲,段落[0005]-[0009],[0024]-[0035],[0045]-[0062],図4-6	1-5,7,9,12,13
Y		4,6,8-11
X	WO 2021/111973 A1（大日本印刷株式会社）10.06.2021（2021-06-10） 請求の範囲,段落[0001],[0019]-[0042],[0065]-[0074],[0086]-[0113],[0141]-[0144],[0182]-[0191],図1-5	1-3,5-8,10-13
Y		4,6,8,10,11
X	WO 2021/220830 A1（大日本印刷株式会社）04.11.2021（2021-11-04） 請求の範囲,段落[0001]-[0025],[0039]-[0102],図1-6	1-3,5,7,8,10,12,13
Y		4,8,9
X	JP 2021-70311 A（大日本印刷株式会社）06.05.2021（2021-05-06） 請求の範囲,段落[0001]-[0016],[0054]-[0109],図1-6	1-3,5,7,8,11-13
Y		4,9,11
Y	JP 2003-291296 A（株式会社インダ）14.10.2003（2003-10-14） 特許請求の範囲,段落[0022],図2	6,10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.02.2023		国際調査報告の発送日 07.03.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松岡 美和 4S 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-533506 A (テトラ ラパル ホールディングス アンド ファイナンス エス エイ) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 特許請求の範囲, 段落[0061]-[0062], 図1-3	4, 9
Y	JP 56-118992 A (三井石油化学工業株式会社) 18.09.1981 (1981 - 09 - 18) 特許請求の範囲, 第 3 頁右下欄第 6 行 - 第 4 頁右下欄第 1 4 行	4, 9
L	JP 2022-14245 A (大日本印刷株式会社) 19.01.2022 (2022 - 01 - 19) 段落[0149]	1-3, 5, 7, 8, 10-13
A	JP 2010-264984 A (凸版印刷株式会社) 25.11.2010 (2010 - 11 - 25) 全文	1-13
A	JP 2004-204366 A (凸版印刷株式会社) 22.07.2004 (2004 - 07 - 22) 全文	1-13
A	WO 2021/010040 A1 (王子ホールディングス株式会社) 21.01.2021 (2021 - 01 - 21) 全文	1-13
A	US 2014/0312103 A1 (SIG TECHNOLOGY AG) 23.10.2014 (2014 - 10 - 23) 全文	1-13
A	US 2019/0270288 A1 (JINDAL FILMS AMERICAS LLC) 05.09.2019 (2019 - 09 - 05) 全文	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/000212

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2004-17449	A	22.01.2004	(ファミリーなし)		
WO	2021/111973	A1	10.06.2021	EP	4070949	A1
				claims, [0001], [0021]-[0061], [0102]-[0117], [0137]-[0188], [0232]-[0240], [0296]-[0315], Fig. 1-Fig. 5		
				JP	2021-91108	A
				JP	2021-91109	A
				JP	2022-73601	A
				JP	2022-73606	A
WO	2021/220830	A1	04.11.2021	JP	2022-68262	A
JP	2021-70311	A	06.05.2021	JP	2022-145735	A
JP	2003-291296	A	14.10.2003	(ファミリーなし)		
JP	2018-533506	A	15.11.2018	US	2019/0077132	A1
				claims, [0064]-[0065], FIG. 1-FIG. 3		
				WO	2017/072120	A1
				EP	3368302	A1
				CN	108349205	A
				BR	112018008579	A
JP	56-118992	A	18.09.1981	US	4599275	A
				claims, 第 1 1 欄第 1 2 行-第 1 2 欄第 1 8 行		
				GB	2053283	A
				DE	3024259	A
				FR	2460780	A
				AU	5961680	A
				ES	492875	A
				CA	1147617	A
				AU	535806	A
JP	2022-14245	A	19.01.2022	(ファミリーなし)		
JP	2010-264984	A	25.11.2010	(ファミリーなし)		
JP	2004-204366	A	22.07.2004	(ファミリーなし)		
WO	2021/010040	A1	21.01.2021	(ファミリーなし)		
US	2014/0312103	A1	23.10.2014	WO	2013/013801	A1
				EP	2736716	A1
				DE	102011108402	A
				CN	103702830	A
				MX	2014000982	A
				RU	2014101670	A
				IN	225DEN2014	A
				BR	112014001723	A
US	2019/0270288	A1	05.09.2019	WO	2018/107177	A1
				EP	3551454	A1
				CN	110049868	A
				MX	2019006246	A