

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)

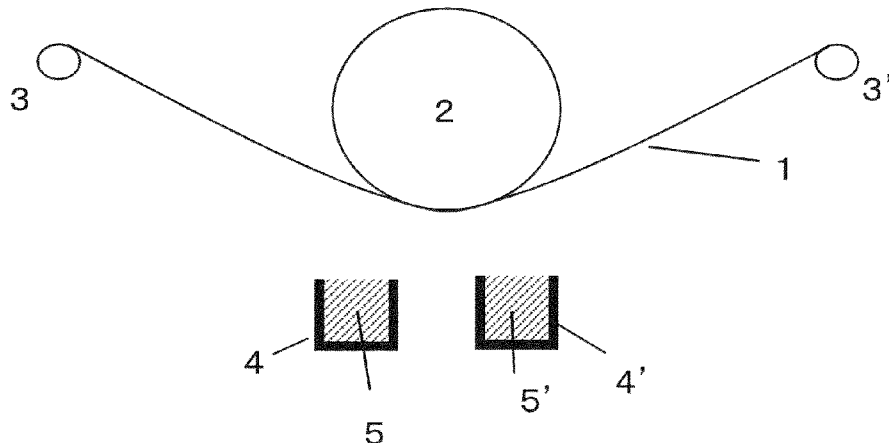


(10) 国際公開番号
WO 2016/017410 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) **C23C 14/06** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070027
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 13 日(13.07.2015)
- (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 2014-158176 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 江畑 崇(EBATA, Takashi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 稲垣 京子(INAGAKI, Kyoko); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: 積層フィルム



(57) Abstract: Provided is a multilayer film which exhibits excellent adhesion and oxygen gas barrier/water vapor barrier properties even in cases where an inorganic layer and an organic layer are laminated on a plastic film. A multilayer film which is obtained by laminating, on at least one surface of a plastic film, an inorganic layer, a first organic layer and a second organic layer in this order, with or without another layer being interposed therebetween. This multilayer film is characterized in that: the first organic layer contains a 1,3,5-triazine derivative that has a sulfur-containing group at least in the 2-, 4- or 6-position as a substituent; and the second organic layer contains a 1,3,5-triazine derivative that has an oxygen-containing and/or nitrogen-containing group at least in the 2-, 4- or 6-position as a substituent and/or a condensation product thereof.

(57) 要約: プラスチックフィルムの上に無機層および有機層を積層した場合であっても、密着性および酸素ガスバリア・水蒸気バリア性に優れた積層フィルムを提供する。プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、無機層、第一の有機層、第二の有機層が、他の層を介してまたは介さずに、この順で設けられた積層フィルムであって、第一の有機層は 2, 4, 6 位の少なくとも 1 つに硫黄を含む基を置換基として有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体を含み、第二の有機層は 2, 4, 6 位の少なくとも 1 つに酸素および/または窒素を含む基を置換基として有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体および/またはこれらの縮合体を含むことを特徴とする積層フィルムである。



WO 2016/017410 A1

明 細 書

発明の名称： 積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、無機層および有機層を備え、かつ密着性およびガスバリア性に優れた積層フィルムであって、食品、医薬品、工業製品等の包装用途のみならず、太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途にも広く用いることができる積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、食品包装用途等に用いられるガスバリア性を有する積層フィルムとして、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の無機酸化物の薄膜（以下、無機層という）や、プラスチックフィルムの表面に、アルミニウム等の金属薄膜を積層させたフィルムが知られていた。しかし、太陽電池、電子ペーパー、有機ＥＬ素子、半導体素子等の工業用途では、上記の積層フィルムではガスバリア性が不十分であり、さらにガスバリア性を向上させる必要がある。

[0003] ガスバリア性を向上させる手段の一つとして、無機層と、有機物を含有する薄膜（以下、有機層という）とをプラスチックフィルムに積層する方法が考えられる。

[0004] 有機層は、通常のコーティング法により形成する方法もあるが、蒸着法を採用することもできる。蒸着法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法と、PECVD（プラズマＣＶＤ）等の化学蒸着法とに大別されるが、通常、物理蒸着法が用いられている。

[0005] 物理蒸着法を用いると、ある程度のガスバリア性を発現させることができ、さらに広い面積に物質を蒸着させた場合でも膜厚を均一にすることができる。加えて、物理蒸着法を用いると、有機物と無機物とを連続的に真空製膜することで、コスト削減および製膜時間の短縮といった作製効率の向上を図ることができる。

[0006] 無機層と有機層とを備えた積層フィルムとしては、無機層とメラミンを含

む有機層とを積層した積層フィルムが知られている（例えば、特許文献1および2参照）。ここでは、プラスチックフィルムの上に無機層を積層し、無機層の上に真空蒸着法によって有機層を蒸着する方法が提案されている。有機層には、トリアジン誘導体（例えば、メラミン、メレム、メラム、アンメリン、アンメリド、シアヌル酸、2-ウレイドメラミンや、シアヌル酸メラミン等のメラミン塩や、アクリレート、エポキシ、ビニルエーテル等の重合性基で官能化させたメラミン等）または上記トリアジン誘導体の混合物が含まれている。

[0007] ところで、積層フィルムを包装用途で用いる場合には、ガスバリア性が優れているのみならず、有機層と無機層との層間の密着力（以下、密着力という）も優れている必要がある。しかし、特許文献1および2に記載の方法で作製された積層フィルムは、酸素ガスバリア性は有するものの、水蒸気バリア性が悪いことや密着力が弱いという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2007-503529号公報

特許文献2：特表2007-508161号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、無機層および有機層を備え、かつ密着性および酸素ガスバリア・水蒸気バリア性に優れた積層フィルムの提供を課題として掲げた。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、2，4，6位の少なくとも1つに硫黄を含む基を置換基として有する1，3，5-トリアジン誘導体を含む有機層と、2，4，6位の少なくとも1つに酸素を含む基および／または窒素を含む基を置換基として有する1，3，5-トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体を含む有機層を形成させた結果、密着性と酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性とを

共に発現させることができ、本発明を完成するに至った。

[0011] 本発明に係る積層フィルムは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、無機層、第一の有機層、第二の有機層が、他の層を介してまたは介さずに、この順で設けられており、第一の有機層は2, 4, 6位の少なくとも1つに硫黄を含む基を置換基として有する1, 3, 5-トリアジン誘導体を含み、第二の有機層は2, 4, 6位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有する1, 3, 5-トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体を含むことを特徴とする。

[0012] 第一の有機層に含まれる1, 3, 5-トリアジン誘導体は、トリアジントリチオールまたはトリアジンジチオールであることが好ましく、トリアジントリチオールであることがより好ましい。

[0013] 第二の有機層に含まれる1, 3, 5-トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体は、メラミン、メレム、メラム、アンメリン、アンメリド、シアヌル酸、2-ウレイドメラミン、シアヌル酸メラミン、および重合性基で官能化させたメラミンよりなる群から選択される1種以上であることが好ましく、メレムであることがより好ましい。

[0014] 無機層、第一の有機層および第二の有機層は、真空蒸着法によって形成されていることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明に係る積層フィルムは、密着性とガスバリア性とを共に発現させることができるものである。本発明に係る積層フィルムは、食品、医薬品、工業製品等の包装用途のみならず、太陽電池、電子ペーパー、有機EL素子、半導体素子等の工業用途にも広く用いることができる。

[0016] また、本発明に係る積層フィルムは、第一の有機層と第二の有機層の両方が、置換基は異なるが共にトリアジン骨格を有するトリアジン誘導体を含んでいる。このトリアジン骨格は平面状で比較的大きな分子構造を有するため、これらの有機層間で相互作用が起こりやすく、良好な物性が発現するものである。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に係る積層フィルムを作製するための蒸着装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の積層フィルムは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、無機層、第一の有機層、第二の有機層が、他の層を介してまたは介さずに、この順で設けられており、第一の有機層は2，4，6位の少なくとも1つに硫黄を含む基を置換基として有する1，3，5-トリアジン誘導体を含み、第二の有機層は2，4，6位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有する1，3，5-トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体を含むものである。以下、本発明に係る積層フィルムの物性や製造方法について説明する。

[0019] [プラスチックフィルム]

本発明におけるプラスチックフィルムとは、有機高分子樹脂からなり、熔融押し後、長手方向および／または幅方向に延伸され、さらに熱固定、冷却を施されたフィルムであり、有機高分子樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2，6-ナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン4、ナイロン66、ナイロン12、全芳香族ポリアミド等のポリアミド類；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイド等が挙げられる。これらの有機高分子樹脂は、他の有機単量体を少量共重合したり、他の有機重合体をブレンドしたりしてもよい。

[0020] 好ましいポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2，6-ナフタレート等が挙げられるが、これらを主成分とする共重合体であってもよい。

[0021] ポリエステル共重合体を用いる場合、そのジカルボン酸成分の主成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2，6-ナフタレンジカル

ボン酸等の芳香族ジカルボン酸が好ましく、他のカルボン酸成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多官能カルボン酸；アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が用いられる。また、グリコール成分の主成分としては、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールが好ましく、他のグリコール成分としては、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール；p-キシリレングリコール等の芳香族グリコール；1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール；重量平均分子量が150～20000のポリエチレングリコール等が用いられる。

[0022] ポリエステル共重合体中の共重合成分の好ましい比率は20質量%以下である。共重合成分が20質量%を超えると、フィルム強度、透明性、耐熱性等が劣る場合がある。これらのポリエステル共重合体には、他の有機単量体を少量共重合したり、他の有機重合体をブレンドしたりしてもよい。

[0023] また、好ましいポリアミドとしては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリ-ε-アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリ-ε-アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリンラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン2・6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン4・6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン6・6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン6・10）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン6・12）、ポリオクタメチレンドデカミド（ナイロン8・12）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン8・6）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン10・6）、ポリデカメチレンセバカミド（ナイロン10・10）、ポリドデカメチレンドデカミド（ナイロン12・12）、メタキシリレンジアミン-6ナイロン（MXD6）等が挙げられ、これらを主成分とする共重合体であってもよい。

[0024] ポリアミド共重合体としては、カプロラクタム／ラウリンラクタム共重合体、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、

ラウリンラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体等が挙げられる。

[0025] これらのポリアミドには、フィルムの柔軟性改質成分として、芳香族スルホンアミド類、*p*-ヒドロキシ安息香酸、エステル類等の可塑剤や低弾性率のエラストマー成分やラクタム類を配合することも有効である。

[0026] さらに、上記有機高分子樹脂には、公知の添加物、例えば、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤等が添加されてもよく、フィルムとしての透明度は特に限定するものではないが、透明性を要求される場合には、50%以上の光線透過率をもつものが好ましい。

[0027] 本発明では、本発明の目的を損なわないかぎりにおいて、有機層や無機層を積層する前のプラスチックフィルムに、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、火炎処理、表面粗面化処理等の表面処理、公知のアンカーコート処理、印刷、装飾等を施してもよい。

[0028] 本発明におけるプラスチックフィルムの厚みは、3～500 μm の範囲が好ましく、6～300 μm の範囲がより好ましい。

[0029] [無機層]

本発明でいう無機層は、特に制限はなく、物質としては、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Mg、Sn、Cu、Fe等の金属や、これら金属の酸化物、窒化物、フッ素物、硫化物等が挙げられ、具体的には、 SiO_x ($x=1.0\sim2.0$)、アルミナ、マグネシア、硫化亜鉛、チタニア、ジルコニア、酸化セリウム、あるいはこれらの混合物が例示される。無機層は1層でも2層以上の積層体でもよい。無機層および後に詳述する有機層は、プラスチックフィルムの片面のみに積層されていても、両面に積層されていてもよい。なお、プラスチックフィルムに無機層の蒸着が施された東洋紡社製「エコシ

アール（登録商標）VE100」といった市販の蒸着ポリエステルフィルムも使用できる。また、蒸着されたナイロンフィルムを用いることもできる。

[0030] 本発明における無機層は、ガスバリア性に優れる点から、少なくとも酸化アルミニウムを含む多元系無機層が好ましく、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとからなる二元系無機層か、酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとからなる二元系無機層が好ましい。

[0031] 上記酸化ケイ素とは、Si、SiOやSiO₂等の各種ケイ素酸化物の混合物からなり、上記酸化アルミニウムとは、Al、AlOや、Al₂O₃等の各種アルミニウム酸化物の混合物からなり、上記酸化マグネシウムとは、MgやMgO等の各種マグネシウム化合物の混合物であり、各酸化物内における酸素の結合量はそれぞれの製造条件によって異なってくる。

[0032] 酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを併用する場合、無機層中の酸化アルミニウムの含有率は、20～99質量%であることが好ましく、20～75質量%であることがより好ましい。

[0033] 酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとを併用する場合、無機層中の酸化アルミニウムの含有率は、20～99質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましい。

[0034] 酸化アルミニウムの含有率が20質量%未満になると、ガスバリア性が必ずしも十分でない場合がある。一方、酸化アルミニウムの含有率が99質量%を超えると、蒸着膜の柔軟性が低下し、積層フィルムが曲げや寸法変化に比較的弱くなり、二者併用の効果が低下する場合がある。

[0035] 無機層の厚みは、通常1～800nmが好ましく、5～500nmがより好ましい。厚みが1nm未満になると、満足のいくガスバリア性が得られ難くなるおそれがある。一方、800nmを超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性の向上効果は得られず、耐屈曲性や製造コストの点でかえって不利となる。

[0036] 無機層を形成する典型的な製法としては、公知の方法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法や、PEC

VD（プラズマCVD）等の化学蒸着法等が採用される。無機層は、真空蒸着法によって形成されているのが好ましい。

[0037] 例えば、真空蒸着法を採用する場合、蒸着原料としては、アルミニウム、珪素、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム、亜鉛等の金属、また、 SiO_x ($x = 1.0 \sim 2.0$)、アルミナ、マグネシア、硫化亜鉛、チタニア、ジルコニア等の化合物およびそれらの混合物が用いられる。真空蒸着法は、真空中で無機物を加熱し、るつぽに入った材料を加熱、蒸発させてプラスチックフィルムの上に付着させる方法である。真空にするためには、蒸着装置の内部を真空引きし、 $3.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ まで低下させるのが好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ まで低下させるのがより好ましい。

[0038] 無機物の加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱等を採用することができる。反応ガスとして、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用したりすることも可能である。

[0039] さらに、プラスチックフィルムにバイアスを印加したり、プラスチックフィルムをロールで加熱したり冷却する等変更することができ、ロール温度は、 $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ で行うのが好ましい。

[0040] 本発明における無機層が、少なくとも酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを含む多元系無機層である場合、この多元系無機層を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度、かつ $1 \sim 3 \text{kPa}$ の水蒸気ガス中で50時間以上処理することが好ましい。

[0041] 蒸着材料、反応ガス、基板バイアス、加熱・冷却等の薄膜形成条件は、スパッタリング法やイオンプレーティング法やCVD法を採用する場合にも同様に変更可能である。

[0042] [有機層]

有機層は無機層の上に積層されている。本発明の積層フィルムでは、無機層の表面に少なくとも2層の有機層（第一の有機層、第二の有機層）が積層されている。

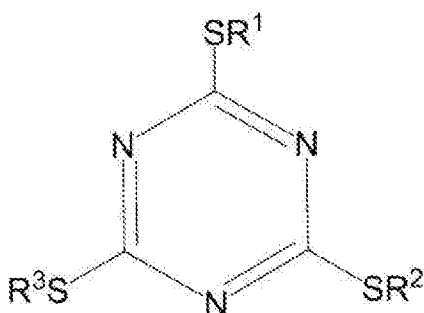
第一の有機層は、2，4，6位の少なくとも1つに硫黄を含む基を置換基

として有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体を含んでいる。第二の有機層は、2, 4, 6 位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体（トリアジン環に直接結合する硫黄を含む置換基は有さない）および／またはこれらの縮合体（これらの 2 量体や 2 環や 3 環の縮合体）を含む。第一の有機層と第二の有機層を無機層と組み合わせることで、密着性とガスバリア性がより一層向上する。有機層自体がガスバリア性を有していなくても構わないが、ガスバリア性を有している方が好ましい。

[0043] [第一の有機層]

2, 4, 6 位の少なくとも一つに硫黄を含む基を置換基として有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体としては、例えば、以下の化学式のような 1, 3, 5-トリアジン誘導体が挙げられ、単独で若しくは併用することができる。下記 1, 3, 5-トリアジン誘導体を有機層に含めることによって、密着性とガスバリア性を発現することができる。

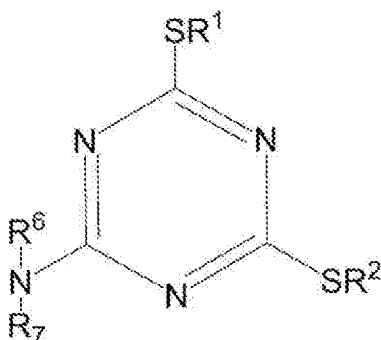
[0044] [化1]



[0045] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位に硫黄を含む基を置換基として有し、2, 4, 6 位の炭素原子に硫黄原子が直接結合している。上記式中の R^1 、 R^2 、 R^3 は、例えば、 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 $C_{10}H_{21}$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 、 $C_{20}H_{41}$ 、 $C_{22}H_{45}$ 、 $C_{24}H_{49}$ 、 $CF_3C_6H_4$ 、 $C_4F_9C_5H_4$ 、 $C_6F_{13}C_5H_4$ 、 $C_8F_{17}C_6H_4$ 、 $C_{10}F_{21}C_6H_4$ 、 $C_6F_{11}C_6H_4$ 、 $C_9F_{17}CH_2$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2$ 、 $C_4F_9CH_2$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2$ 、 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2$ 、 $CH_2=CHCH_2$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_8$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_9$ 、 $C_8H_{17}CH_2=C_8H_{16}$ 、 C_6H_{11} 、 $C_6H_5CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2CH_2$ 、 C

$\text{H}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_2\text{CH}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOCH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}$
 $\text{H}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}$
 $\text{H}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}$
 $\text{H})\text{CH}_2$, $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{C}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}$
 $_2)_9\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{COOCH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOCH}_2\text{CH}_2$
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOCH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ であり、 $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ は同じで
 あっても異なっても構わない。

[0046] [化2]

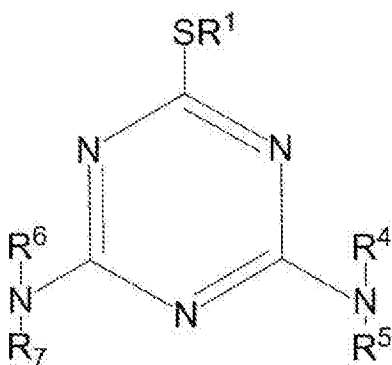


[0047] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか
 2 つに硫黄を含む基を置換基として有し、いずれか 1 つに窒素を含む基を置
 換基として有している。上記置換基の硫黄原子は、2, 4, 6 位のいずれか
 の炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 は、例えば、
 前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン
 誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7
 は同じであっても異なっても構わない。

上記式で示されるトリアジンジチオールとしては、6 位に置換基を有する
 1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールや、2 位に置換基を有する 1
 , 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオールが好適である。

[0048]

[化3]



[0049] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 1 つに硫黄を含む基を置換基として有し、いずれか 2 つに窒素を含む基を置換基として有している。上記置換基の硫黄原子は、2, 4, 6 位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 $R^4 \sim R^7$ は、例えば、前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 $R^4 \sim R^7$ は同じであっても異なっても構わない。

[0050] 上記の 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位の少なくとも 1 つに硫黄を含む基を置換基として有するが、硫黄を含む基の硫黄原子は 2, 4, 6 位のいずれかの炭素原子に直接結合しているのが好ましい。

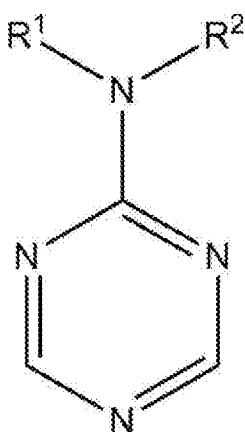
[0051] 上記の 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 2 つに硫黄を含む基を置換基として有するトリアジンジチオール、または 2, 4, 6 位のすべてに硫黄を含む基を置換基として有し、 R^1 、 R^2 、 R^3 のいずれもが H であるトリアジントリチオール（チオシアヌル酸）であることが好ましく、トリアジントリチオールであることがより好ましい。

[0052] [第二の有機層]

ガスバリア性向上のための第二の有機層は、1, 3, 5-トリアジン誘導体の 2, 4, 6 位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有するトリアジン誘導体を含んでいる。また、このトリアジン誘導体の 2 量体や、2 環や 3 環の縮合体を、単独で、または 1, 3, 5-トリアジン誘導体の 2, 4, 6 位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を

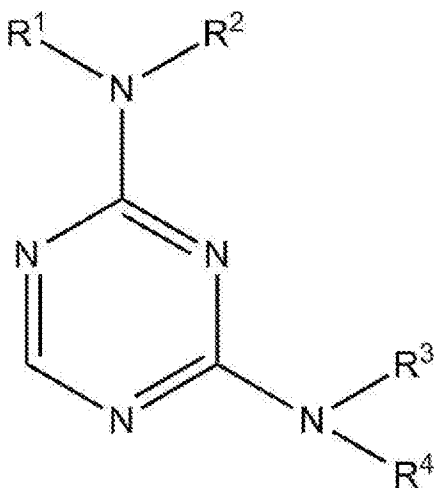
含む基を置換基として有するトリアジン誘導体との混合物として、含むものであってもよい。このような有機層を用いた場合、無機層と組み合わせたときに、ガスバリア性が向上する。本発明の第二の有機層で用いられる 1, 3, 5-トリアジン誘導体およびこれらの縮合体は、下記の 18 個の式で表される。

[0053] [化4]



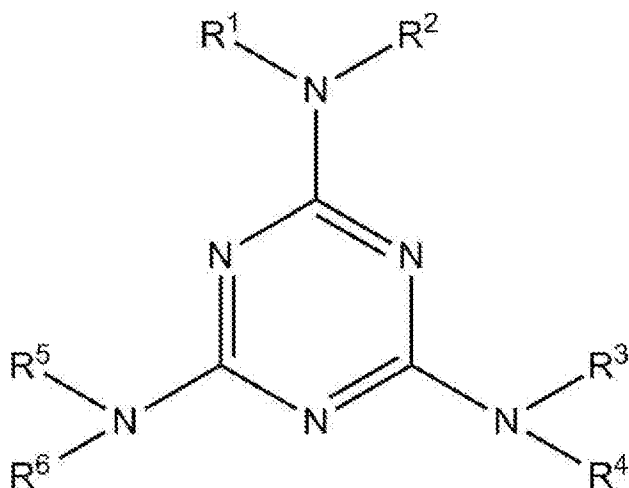
[0054] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 1 つに窒素を含む基を置換基として有し、上記置換基の窒素原子は、2, 4, 6 位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の R¹、R²は、例えば、前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体の R¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。上記式中、R¹、R²は同じであっても異なっても構わない。

[0055] [化5]



[0056] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 2 つに窒素を含む基を置換基として有し、上記置換基の窒素原子は、2, 4, 6 位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、例えば、前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同じであっても異なっても構わない。

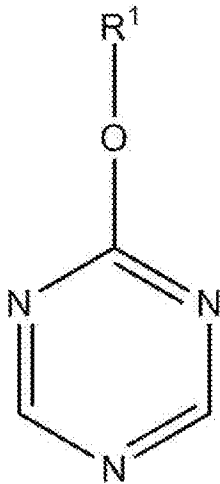
[0057] [化6]



[0058] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位に窒素を含む基を置換基として有し、上記置換基の窒素原子は、2, 4, 6 位の炭素原子に直接結合している。上記式中の $R^1 \sim R^6$ は、例えば、前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 $R^1 \sim R^6$ は同じであっても異なっても構わない。

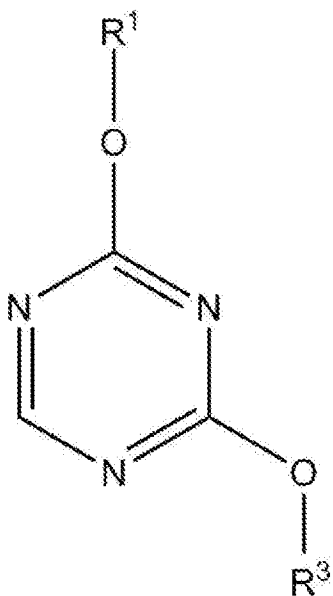
[0059]

[化7]



[0060] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 1 つに酸素を含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素原子は、2, 4, 6 位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の R¹は、例えば、前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体の R¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。

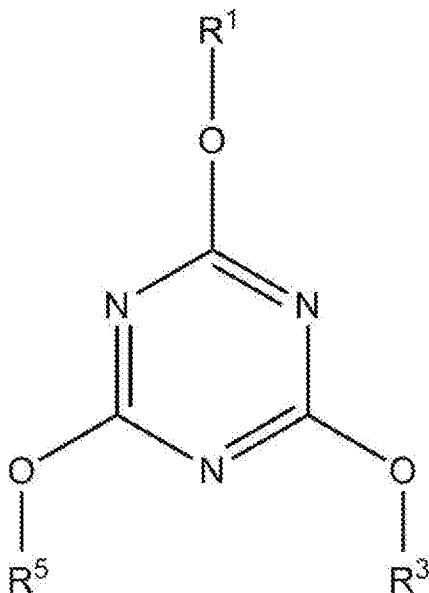
[0061] [化8]



[0062] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 2 つに酸素を含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素原子は、2, 4, 6 位のいずれか 2 つの炭素原子に直接結合している。上記式中の R¹、R³は

、例えば、前記した2, 4, 6位に硫黄を含む置換基を有する1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^3 は同じであっても異なっても構わない。

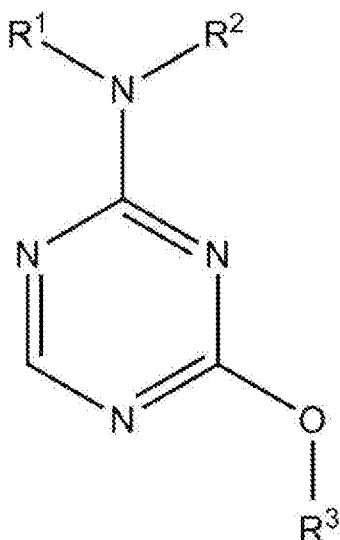
[0063] [化9]



[0064] 上記式に示す1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6位に酸素を含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素原子は、2, 4, 6位の炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 R^3 、 R^5 は、例えば、前記した2, 4, 6位に硫黄を含む置換基を有する1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^3 、 R^5 は同じであっても異なっても構わない。

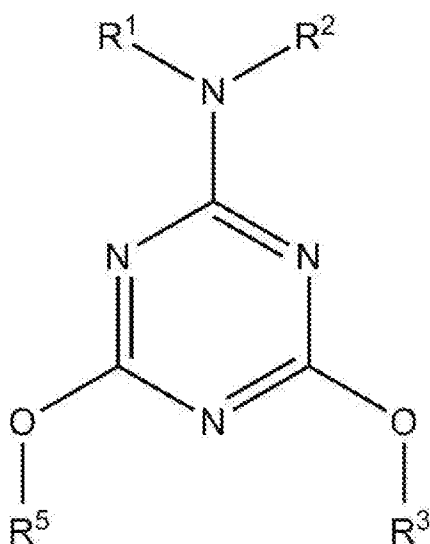
[0065]

[化10]



[0066] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれか 2 つに酸素、窒素をそれぞれ一つずつ含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素および窒素原子は、2, 4, 6 位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 R^2 、 R^3 は、例えば、前記した 2, 4, 6 位に硫黄を含む置換基を有する 1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同じであっても異なっても構わない。

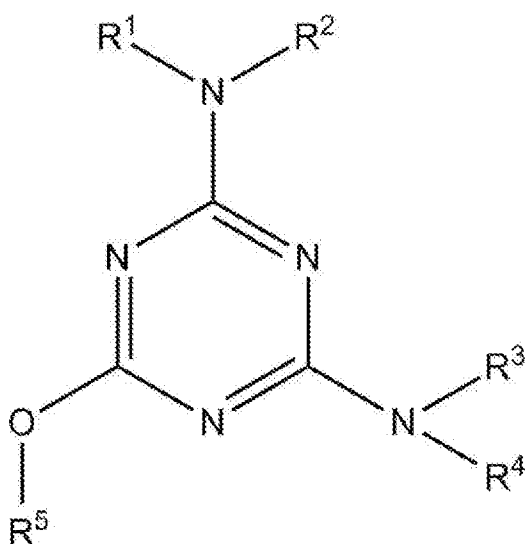
[0067] [化11]



[0068] 上記式に示す 1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6 位のいずれかに酸素を含む置換基を 2 つ、窒素を含む置換基を 1 つ有し、上記置換基の酸

素および窒素原子は、2, 4, 6位の炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は、例えば、前記した2, 4, 6位に硫黄を含む置換基を有する1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 は同じであっても異なっても構わない。

[0069] [化12]



[0070] 上記式に示す1, 3, 5-トリアジン誘導体は、2, 4, 6位のいずれかに酸素を含む置換基を1つと、窒素を含む置換基を2つ有し、上記置換基の酸素および窒素原子は、2, 4, 6位の炭素原子に直接結合している。上記式中の $R^1 \sim R^5$ は、例えば、前記した2, 4, 6位に硫黄を含む置換基を有する1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 $R^1 \sim R^5$ は同じであっても異なっても構わない。

[0071] [2量体]

本発明の第二の有機層には、上記の各式に示した2, 4, 6位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有する1, 3, 5-トリアジン誘導体の2量体が含まれていてもよい。

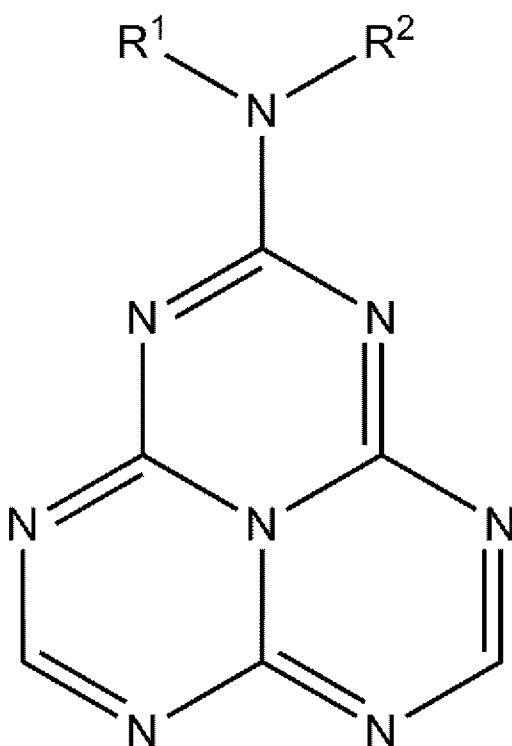
[0072] [縮合体]

本発明の第二の有機層には、上記の各式に示した2, 4, 6位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有する1, 3, 5

ートリアジン誘導体の縮合体（下記各式参照）が含まれていてもよい。

[0073]

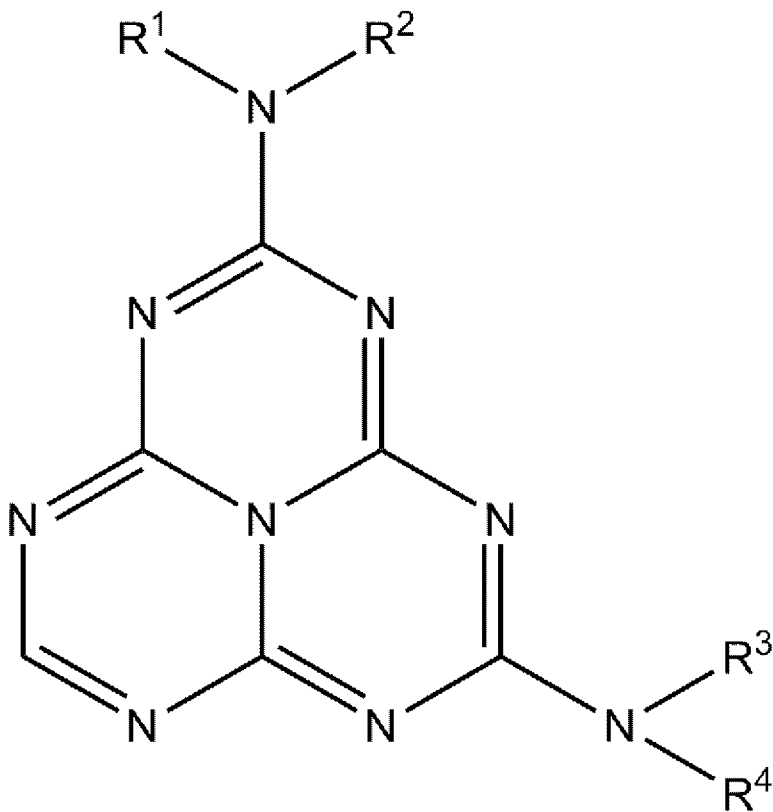
[化13]



[0074] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位のいずれか1つに窒素を含む基を置換基として有し、上記置換基の窒素原子は、2，5，8位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の R^1 、 R^2 は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 R^1 、 R^2 は同じであっても異なっても構わない。

[0075]

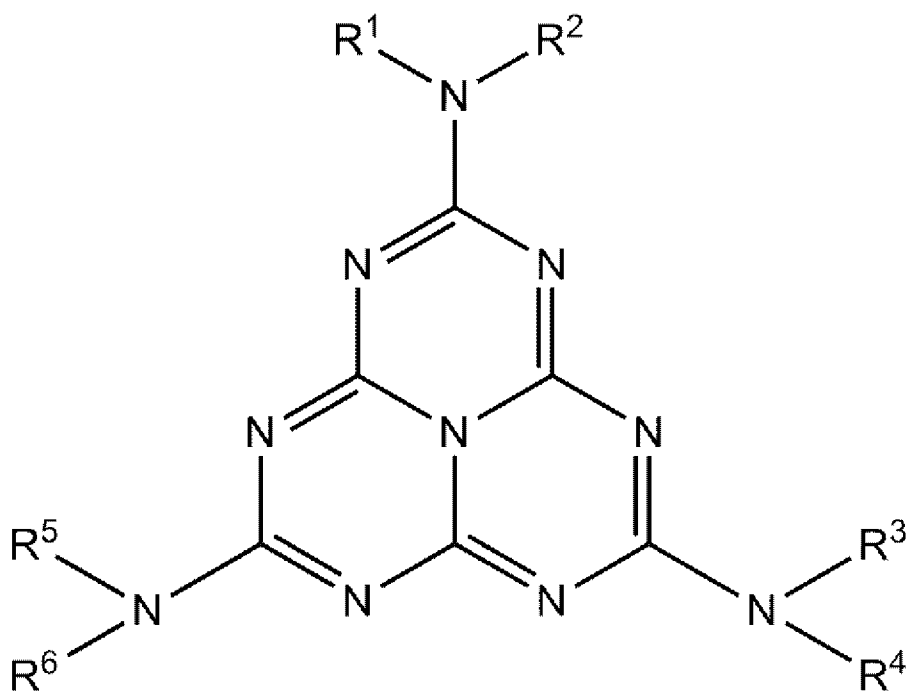
[化14]



[0076] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2, 5, 8位のいずれか2つに窒素を含む基を置換基として有し、上記置換基の窒素原子は、2, 5, 8位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中の $R^1 \sim R^4$ は、例えば、前記した2, 4, 6位に硫黄を含む置換基を有する1, 3, 5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なっても構わない。

[0077]

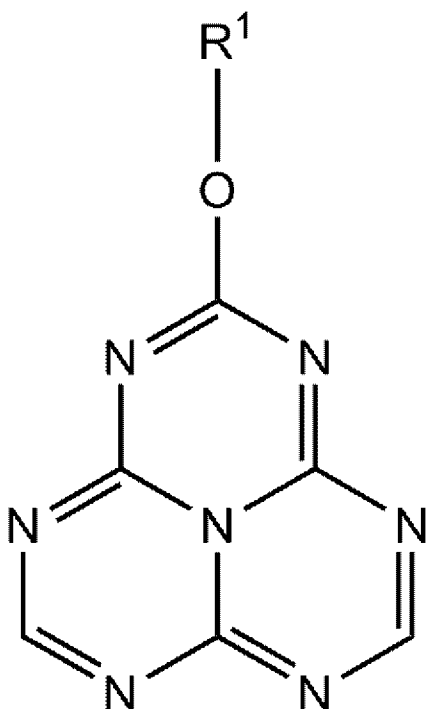
[化15]



[0078] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位に窒素を含む基を置換基として有し、上記置換基の窒素原子は、2，5，8位の炭素原子に直接結合している。上記式中の $R^1 \sim R^6$ は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 $R^1 \sim R^6$ は同じであっても異なっても構わない。 $R^1 \sim R^6$ がすべてHである化合物をメレム（2，5，8-トリアミノ-1，6-ジアゾニア-3，4，7，9，9b-ペンタアザ-9bH-フェナレン）という。

[0079]

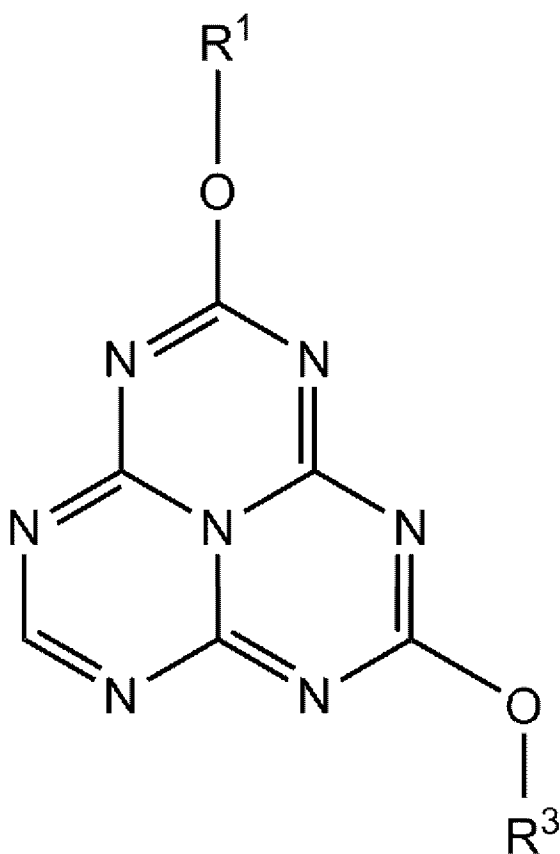
[化16]



[0080] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位のいずれか1つに酸素を含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素原子は、2，5，8位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中のR¹は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体のR¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。

[0081]

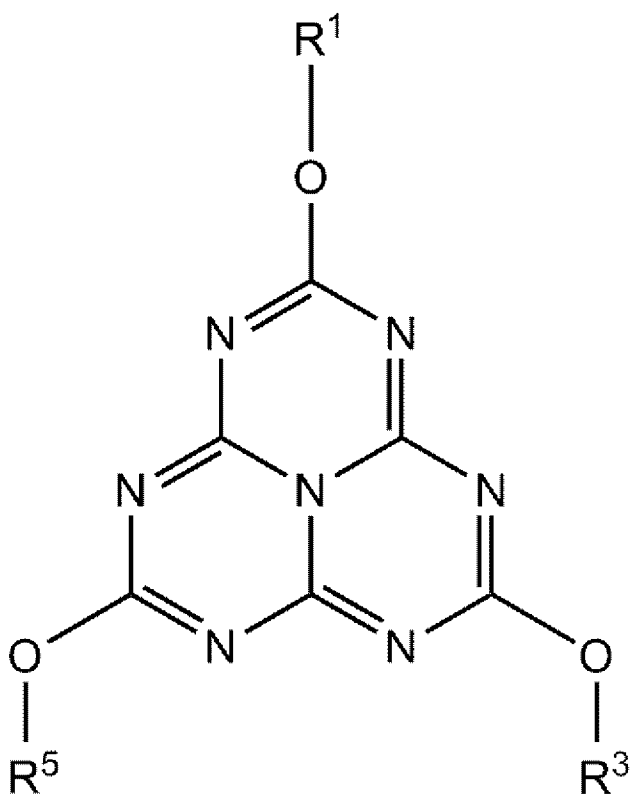
[化17]



[0082] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位のいずれか2つに酸素を含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素原子は、2，5，8位のいずれか2つの炭素原子に直接結合している。上記式中のR¹、R³は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体のR¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。上記式中、R¹、R³は同じであっても異なっても構わない。

[0083]

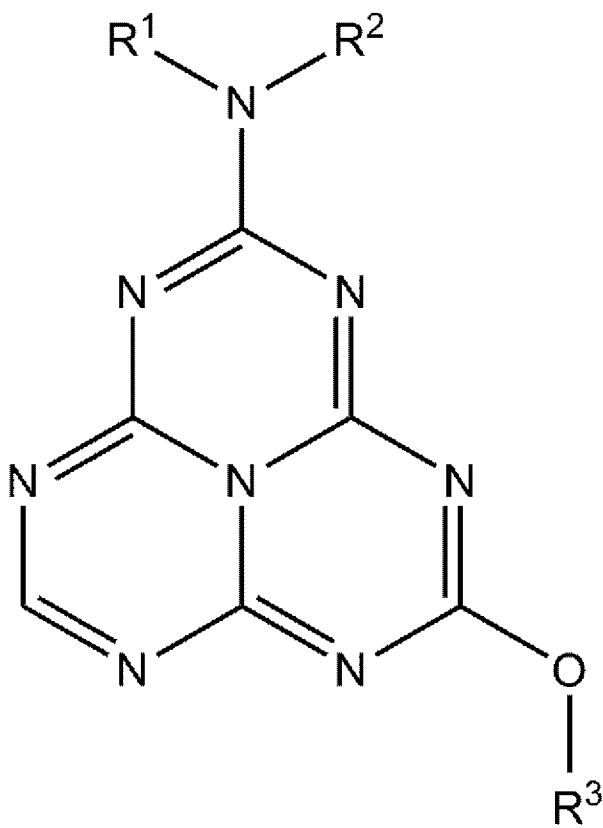
[化18]



[0084] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位に酸素を含む基を置換基として有し、上記置換基の酸素原子は、2，5，8位の炭素原子に直接結合している。上記式中のR¹、R³、R⁵は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体のR¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。上記式中、R¹、R³、R⁵は同じであっても異なっても構わない。

[0085]

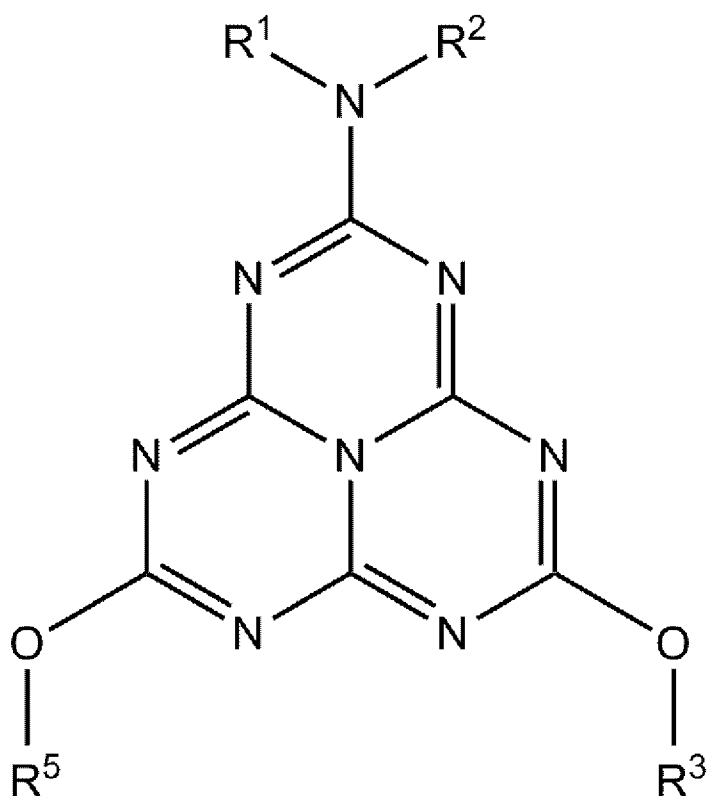
[化19]



[0086] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位のいずれかに酸素を含む置換基と窒素を含む置換基をそれぞれ一つずつ有し、上記置換基の酸素および窒素原子は、2，5，8位のいずれかの炭素原子に直接結合している。上記式中のR¹～R³は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体のR¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。上記式中、R¹～R³は同じであっても異なっても構わない。

[0087]

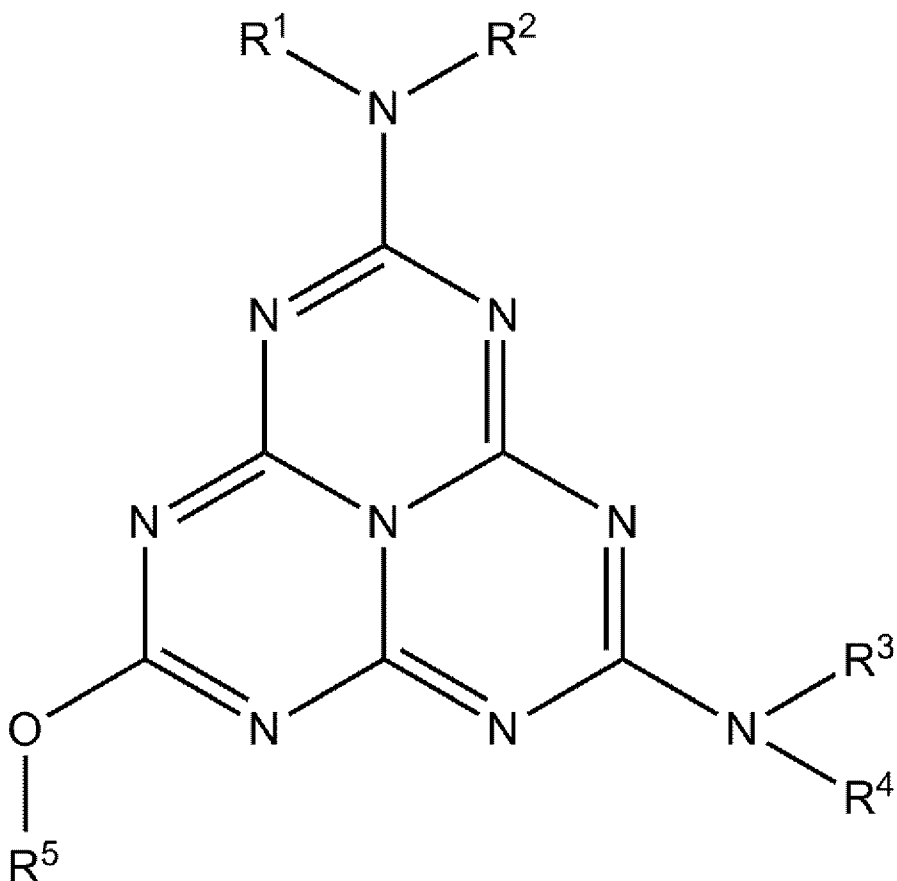
[化20]



[0088] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位のいずれかに酸素を含む置換基を2つと、窒素を含む置換基を1つ有し、上記置換基の酸素および窒素原子は、2，5，8位の炭素原子に直接結合している。上記式中のR¹、R²、R³、R⁵は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体のR¹、R²、R³と同じ基が挙げられる。上記式中、R¹、R²、R³、R⁵は同じであっても異なっても構わない。

[0089]

[化21]



[0090] 上記式に示すトリアジン誘導体の縮合体は、2，5，8位のいずれかに酸素を含む置換基を1つ、窒素を含む置換基を2つ有し、上記置換基の酸素および窒素原子は、2，5，8位の炭素原子に直接結合している。上記式中の $R^1 \sim R^5$ は、例えば、前記した2，4，6位に硫黄を含む置換基を有する1，3，5-トリアジン誘導体の R^1 、 R^2 、 R^3 と同じ基が挙げられる。上記式中、 $R^1 \sim R^5$ は同じであっても異なっても構わない。

[0091] 上記酸素および／または窒素を含む置換基を有するトリアジン誘導体およびこれらの縮合体としては、メラミン、メレム、メラム、アンメリン、アンメリド、シアヌル酸、2-ウレイドメラミン、シアヌル酸メラミンおよび重合性基で官能化させたメラミンよりなる群から選択される1種以上である。重合性基で官能化させたメラミンとは、アクリレート、エポキシ、ビニルエーテル等を反応させて化合物中に重合性基を導入させたメラミンを指す。酸素および／または窒素を含む置換基を有するトリアジン誘導体および／また

はこれらの縮合体を有機層に含めることによって、ガスバリア性を発現することができる。酸素および／または窒素を含む置換基を有するトリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体としては、上記したメレムが好ましい。

[0092] 上記酸素および／または窒素を含む置換基を有するトリアジン誘導体は、これらの2量体や2環や3環の縮合体、もしくはこれらの混合物も用いることができる。

[0093] 第一の有機層に用いられる硫黄含有のトリアジン誘導体は耐水性や耐溶剤性が乏しい。耐溶剤性が劣ることで接着剤との密着性がむしろ低下しにくいということがある場合もあるが、硫黄含有のトリアジン誘導体層のみでは、水蒸気バリア性が悪いという問題もあることがわかってきた。これを改善するために、本発明者らが種々検討し、試行錯誤の結果、酸素および／または窒素含有のトリアジン誘導体やこれらの縮合体を用いることがよいということがわかった。

[0094] 有機層は上記2種類の材料によって複合化されたものであるが、無機薄膜表面から途中まで硫黄含有の1, 3, 5-トリアジン誘導体のみで構成される層（第一の有機層）、さらに酸素および／窒素含有トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体のみで構成される層（第二の有機層）からなる構成が好ましい。

[0095] 有機層全体の膜厚は1 nm以上であるのが好ましい。有機層の膜厚の上限は500 nmであるのが好ましく、より好ましくは400 nmである。

[0096] 第一の有機層の膜厚の上限は、25 nmであるのが好ましく、より好ましくは10 nmである。また、第二の有機層の膜厚の上限は500 nmであるのが好ましく、より好ましくは400 nmである。

[0097] 有機層の無機層上への積層方法としては、有機高分子樹脂をバインダー樹脂とするのではなく、蒸着方法を用いることが好ましい。蒸着方法を用いると、有機層において、ガスバリア性を阻害するおそれのある有機高分子樹脂を低減できるため、本有機層の優れたガスバリア性を十分に発現させることができる。

- [0098] 第一の有機層と第二の有機層の積層時に、バインダー樹脂を用いず、トリアジン誘導体が100質量%含有されている方がよい理由としては、その他の不純物がない方が第一と第二の有機二層間での結晶構造等の高次構造が保持されやすいためである。
- [0099] 蒸着方法としては、公知の方法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法や、PECVD（プラズマCVD）等の化学蒸着法等が採用される。有機層は、真空蒸着法によって形成されているのが好ましい。
- [0100] 真空蒸着法は、真空中で有機物を加熱し、るつぼに入った材料を加熱、蒸発させてプラスチックフィルムまたは無機層の上に付着させる方法である。真空にするためには、蒸着装置の内部を真空引きし、 3.0×10^{-2} Paまで低下させるのが好ましく、 1.0×10^{-2} Paまで低下させるのがより好ましく、 1.0×10^{-4} Pa以下の高真空で行うのが最も好ましい。
- [0101] 有機物の加熱には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱等を採用することができる。無機層の表面に、第一の有機層を形成するための硫黄含有1, 3, 5-トリアジン誘導体を蒸着する際には、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で行うのが好ましく、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ で行うのがより好ましい。一方、第二の有機層を形成するための酸素および／または窒素を含む基を置換基として有するトリアジン誘導体を蒸着する際には、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ で行うのが好ましく、 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ で行うのがより好ましい。また、反応ガスとして、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の段を用いた反応性蒸着を採用したりすることも可能である。さらに、プラスチックフィルムにバイアスを印加したり、プラスチックフィルムを加熱したり冷却する等、薄膜形成条件も任意に変更することができる。
- [0102] [積層フィルムの物性]
- 酸素透過度は、 $25 \text{ ml} / \text{m}^2 \text{ d MPa}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $17 \text{ ml} / \text{m}^2 \text{ d MPa}$ 以下であり、さらに好ましくは $15 \text{ ml} / \text{m}^2$

dMPa以下であり、さらに一層好ましくは $10\text{ ml/m}^2\text{ dMPa}$ 以下である。

[0103] 水蒸気透過度は、 $1\text{ g/m}^2\text{ d}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.7\text{ g/m}^2\text{ d}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.6\text{ g/m}^2\text{ d}$ 以下であり、さらに一層好ましくは $0.5\text{ g/m}^2\text{ d}$ 以下である。

[0104] ラミネート強度は、 0.4 N/15 mm 以上であるのが好ましく、より好ましくは 1.0 N/15 mm 以上、さらに好ましくは 1.3 N/15 mm 以上であり、さらに一層好ましくは 2.0 N/15 mm 以上である。

[0105] 酸素透過度、水蒸気透過度、ラミネート強度の測定方法については後述する。

[0106] [その他の層]

本発明の積層フィルムには、プラスチックフィルム、無機層、第一有機層および第二有機層のほかに、必要に応じて、公知の積層フィルムが備えている種々の層を設けることができる。

[0107] 例えば、無機層および有機層を備えた積層フィルムを包装材料として用いる場合には、シーラントと呼ばれるヒートシール性樹脂層を形成することが好ましい。ヒートシール性樹脂層の形成は、通常押出しラミネート法あるいはドライラミネート法によりなされる。ヒートシール性樹脂層を形成するための熱可塑性重合体としては、シーラント接着性が十分に発現できるものであればよく、HDPE、LDPE、LLDPE等のポリエチレン樹脂類、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、アイオノマー樹脂等を使用できる。

[0108] さらに、本発明の積層フィルムには、プラスチックフィルム、無機層、有機層のうちの隣接するいずれか2つの層の間または最外層のさらに外側に、印刷層や他のプラスチック基材および／または紙基材を少なくとも1層以上積層していてもよい。

[0109] 印刷層を形成する印刷インキとしては、水性の樹脂含有印刷インキであっても溶剤系の樹脂含有印刷インキであってもよい。ここで印刷インキに使用

される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂およびこれらの混合物が例示される。印刷インキには、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を含有させてもよい。印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等公知の乾燥方法が使用できる。

[0110] 他方、他のプラスチック基材や紙基材としては、十分な積層体の剛性および強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂および生分解性樹脂等が好ましく用いられる。また、機械的強度の優れたフィルムとする上では、二軸延伸ポリエステルフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム等の延伸フィルムが好ましい。

[0111] 本願は、2014年8月1日出願された日本国特許出願第2014-158176号に基づく優先権の利益を主張するものである。2014年8月1日出願された日本国特許出願第2014-158176号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0112] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、前・後記の趣旨に適合しうる範囲で適宜変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0113] 各実施例、比較例で得られた供試材についての評価方法および物性測定方法は以下の通りである。

[0114] (1) 酸素透過度の評価方法

供試材について、JIS-K7126-2の電解センサー法（B法：等圧法）に準じて、酸素透過度測定装置（MOCON社製「OX-TRAN 2

／21」)を用い、温度23℃、湿度65%RHの雰囲気下で、常態での酸素透過度を測定した。なお、酸素透過度の測定は、有機層側からプラスチックフィルム側に酸素が透過する方向で行った。

[0115] (2) 水蒸気透過度の評価方法

供試材について、JIS-K7129-2008の赤外センサー法に準じて、水蒸気透過度測定装置(MOCON社製「PERMA-TRAN 2／21」)を用い、温度40℃、湿度90%RHの雰囲気下で、常態での水蒸気透過度を測定した。なお、水蒸気透過度の測定は、有機層側からプラスチックフィルム側に水蒸気が透過する方向で行った。

[0116] (3) 評価用ラミネート積層体の作製

供試材の上に、ウレタン系2液硬化型接着剤(三井化学社製「タケラック(登録商標)A525S」と「タケネート(登録商標)A50」と酢酸エチル(ナカライテスク社製)を13.5:1:8.2(質量比)の割合で配合)をワイヤバー#5を用いて約4μmの膜厚となるように塗布した後に、60℃のオーブンにて30秒静置させ、溶媒を揮発させた。その後、ドライラミネート法により、膜厚が70μmの無延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡社製「パイレン(登録商標)フィルムP1146」)を貼り合わせ、40℃にて3日間シーズニングを施すことによって、評価用のラミネートガスバリア性積層体(以下「ラミネート積層体」と称することもある)を得た。

[0117] (4) ラミネート強度の評価方法

上記(3)で作製したラミネート積層体を幅15mm、長さ200mmに切り出して試験片とし、温度23℃、相対湿度65%の条件下で、テンシロン万能材料試験機(東洋ボールドウィン社製「テンシロンUMT-11-500型」)を用いてラミネート強度を測定した。ラミネート強度は、引張速度を200mm/分とし、常態にて剥離角度90度で剥離させたときの最大強度とした。

[0118] 図1は本発明の積層フィルムを作製するための蒸着装置の概略図であるが、この装置に限定されるものではない。

[0119] 図1において、1は基板（フィルム）、具体的には巻き取りロールから繰り出される無機層を有するフィルムである。2はフィルム1を支持するロールであり、フィルム1はロール3および3'に沿って走行する。あるいは、特定の大きさのシートフィルムを金具に固定してもよい。るつぼ4は、硫黄含有トリアジン誘導体5を保持するためのもので、加熱することにより気化された硫黄含有トリアジン誘導体はフィルムに備えられている無機層の上に蒸着される。次いで、るつぼ4'から、酸素および／または窒素含有トリアジン誘導体5'が硫黄含有トリアジン誘導体5の層（第一の有機層）の上に蒸着され、第二の有機層が形成される。

[0120] 図1の装置は、 1.0×10^{-5} Paの真空にまですることのできる真空チャンバ（図示せず）の中に収納してある。このとき、フィルムに無機層を蒸着する設備を備え、無機層を有しないフィルムを用いて本発明に係る積層フィルムを作製することも可能であり、そうすることで1つの真空装置内で連続的に作製できる。

[0121] （実施例1）

最初に、セラミック（アルミナ／シリカ＝40／60；質量比）の蒸着を施したポリエステルフィルム（東洋紡社製「エコシール（登録商標）VE100」、膜厚 $12\mu\text{m}$ ；表ではVE100と表示した）を図1に示した蒸着装置内のるつぼ4と対向する位置に設け、るつぼ4の内部にトリアジントリチオール（東京化学工業社製）を5g充填した。また、隣接するるつぼ4'内にメレム（Delamine社製）を15g充填した。なお、セラミック（アルミナ／シリカ）の蒸着を施したポリエステルフィルムは、例えば、特開2013-014126号公報に記載の方法により製造できる。

[0122] 次に、蒸着装置の内部を真空引きし、 5.0×10^{-5} Paまで低下させた後、 180°C で60分間加熱し、水分や不純物等を取り除く処理を行った。その後、トリアジントリチオールの入ったるつぼ4を 250°C まで加熱し、ポリエステルフィルムのセラミックが蒸着されている面の上に膜厚10nmとなるように蒸着した。次に、メレム側のるつぼ4'を 450°C まで加熱し、

セラミック／トリアジントリチオールが蒸着されている面の上に膜厚 50 nm となるようにメレムを蒸着した。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0123] (実施例 2)

プラスチックフィルムとして 12 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製「E5100」）を用いた。酸化アルミニウムと酸化マグネシウムとを蒸着原料とし、これらの複合無機化合物薄膜を蒸着により前記 PET フィルムの表面に形成した。具体的には、1 台の電子銃を用いて、酸化アルミニウムと酸化マグネシウムとに電子ビームを時分割で照射して加熱することにより、これらの蒸着原料を蒸発させ、無機化合物薄膜の蒸着を行った。電子ビームの出力と、個々の蒸着原料への照射時間を調整し、酸化アルミニウムと酸化マグネシウムとからなる無機化合物薄膜の膜厚および組成を調整した。基本的には、フィルムの送り速度を 95 m/min、電子銃のエミッション電流を 1.2 A とし、電子ビームの照射時間を酸化アルミニウム 13 に対し、酸化マグネシウム 2 の比率で時分割した。無機化合物薄膜の蒸着の際の圧力は、 2.5×10^{-1} Pa 以下であった。得られた無機化合物薄膜の厚みは 13 nm であった。

[0124] 実施例 1 において、「エコシール（登録商標）VE100」にかえて、上記蒸着フィルム（表 1 では、PET/MgO/Al₂O₃と表示した）を用い、トリアジントリチオールの膜厚を 5 nm、メレムの膜厚を 200 nm に変更した以外は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0125] (実施例 3)

実施例 2 において、メレムの膜厚を 100 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0126] (実施例 4)

実施例 2 において、メレムの膜厚を 75 nm に変更した以外は、実施例 2

と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0127] (実施例 5)

実施例 2 において、メレムの膜厚を 50 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0128] (実施例 6)

実施例 2 において、トリアジントリチオール膜の膜厚を 1 nm、メレムの膜厚を 53 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0129] (実施例 7)

実施例 2 において、トリアジントリチオール膜の膜厚を 2 nm、メレムの膜厚を 70 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0130] (実施例 8)

実施例 2 において、トリアジントリチオール膜の膜厚を 3 nm、メレムの膜厚を 81 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0131] (実施例 9)

実施例 2 において、トリアジントリチオール膜の膜厚を 4 nm、メレムの膜厚を 150 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0132] (実施例 10)

実施例 2 において、トリアジントリチオール膜の膜厚を 5 nm、メレムの膜厚を 151 nm に変更した以外は、実施例 2 と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表 1 に示す。

[0133] (比較例 1)

実施例 1 において、蒸着原料をメラミン（和光純薬社製）のみへと変更し

、250℃まで加熱し、メラミンをポリエステルフィルム（前記VE100）のセラミックが蒸着されている面の上に蒸着し、有機層の膜厚を118nmに変更した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0134] （比較例2）

実施例1において、蒸着原料をメラミン（和光純薬社製）のみへと変更し、250℃まで加熱し、メラミンをポリエステルフィルム（前記VE100）のセラミックが蒸着されている面の上に蒸着し、有機層の膜厚を59nmと変更した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0135] （比較例3）

実施例1において、無機層を備えていないポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製「コスモシャイン（登録商標）A4100」、膜厚50μm；表ではPET A4100と表示した）を用い、トリアジントリチオールに替えて2-アミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール（Alpha Aesars社製、品番B20510）を用い、その量を調整して第一の有機層の膜厚を109nmと変更して上記PET A4100の表面に積層し、第二の有機層を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0136] （比較例4）

実施例1において、上記PET A4100を用い、トリアジントリチオールの量を調整して第一の有機層の膜厚を100nmと変更し、第二の有機層を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0137] （比較例5）

実施例1において、蒸着原料を2-アミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオールのみへと変更し、250℃まで加熱し、2-アミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオールをポリエステルフィルム（前記「

VE100」)のセラミックが蒸着されている面の上に蒸着し、第一の有機層の膜厚を200nmと変更し、第二の有機層を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0138] (比較例6)

実施例1において、蒸着原料をトリアジントリチオールのみへと変更し、250℃まで加熱し、トリアジントリチオールをポリエステルフィルム(前記「VE100」)のセラミックが蒸着されている面の上に蒸着し、有機層の膜厚を200nmと変更し、第二の有機層を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0139] (比較例7)

実施例1において、上記PET A4100を用い、メレムの量を調整し、有機層の膜厚を100nmと変更し、無機層と第一の有機層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0140] (比較例8)

実施例2において、蒸着材料をメレムに替え、メレムの量を調整し、有機層の膜厚を37nmに変更し、無機層と第一の有機層を形成しなかった以外は、実施例2と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性評価結果を表1に示す。

[0141] (比較例9)

実施例1で用いたポリエステルフィルム(前記「VE100」)に第一および第二の有機層のいずれも設けない状態で評価を行った。物性評価結果を表1に示す。

[0142] (比較例10)

実施例2で用いたPET/MgO/Al₂O₃に第一および第二の有機層のいずれも設けない状態で評価を行った。物性評価結果を表1に示す。

[0143] (比較例 1 1)

比較例 3 で用いた P E T A 4 1 0 0 に第一および第二の有機層のいずれも設けない状態で評価を行った。物性評価結果を表 1 に示す。

[0144]

[表1]

	ポリエステルフィルム	蒸着原料	有機ガスバリア層 の膜厚(nm)	酸素透過度 (ml/m ² dMPa)	水蒸気透過度 (g/m ² d)	常態ラミネート強度 (N/15mm)
実施例1	VE100	トリアジントリチオール/メレム	10/50	21	1	5.1
実施例2	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	5/200	6.1	0.3	1.4
実施例3	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	5/100	7.1	0.4	2.6
実施例4	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	5/75	7.2	0.4	5.1
実施例5	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	5/50	8.5	0.5	2.7
実施例6	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	1/53	7.9	0.4	4.8
実施例7	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	2/70	7.7	0.5	4.5
実施例8	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	3/81	8.5	0.4	4.3
実施例9	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	4/150	7.4	0.4	4.7
実施例10	PET/MgO/Al ₂ O ₃	トリアジントリチオール/メレム	5/151	5.3	0.4	4.1
比較例1	VE100	メラミン	118	9.6	3	0.2
比較例2	VE100	メラミン	59	20	3	0.1
比較例3	PET A4100	トリアジンジチオール	109	250	50	0
比較例4	PET A4100	トリアジントリチオール	100	50	50	0.1
比較例5	VE100	トリアジンジチオール	200	17	3	0.4
比較例6	VE100	トリアジントリチオール	200	6.1	3	5.9
比較例7	PET A4100	メレム	100	100	50	1
比較例8	PET/MgO/Al ₂ O ₃	メレム	37	10.3	1	0
比較例9	VE100	-	0	30	3	6.5
比較例10	PET/MgO/Al ₂ O ₃	-	0	12	1.3	切れ
比較例11	PET A4100	-	0	1000	50	切れ

産業上の利用可能性

[0145] 本発明に係る積層フィルムは、プラスチックフィルムの上に無機層および有機層を積層した場合であっても、密着性とガスバリア性とを共に発現させることができた。よって、本発明に係る積層フィルムは、食品、医薬品、工業製品等の包装用途のみならず、太陽電池、電子ペーパー、有機EL素子、半導体素子等の工業用途にも広く用いることができる。

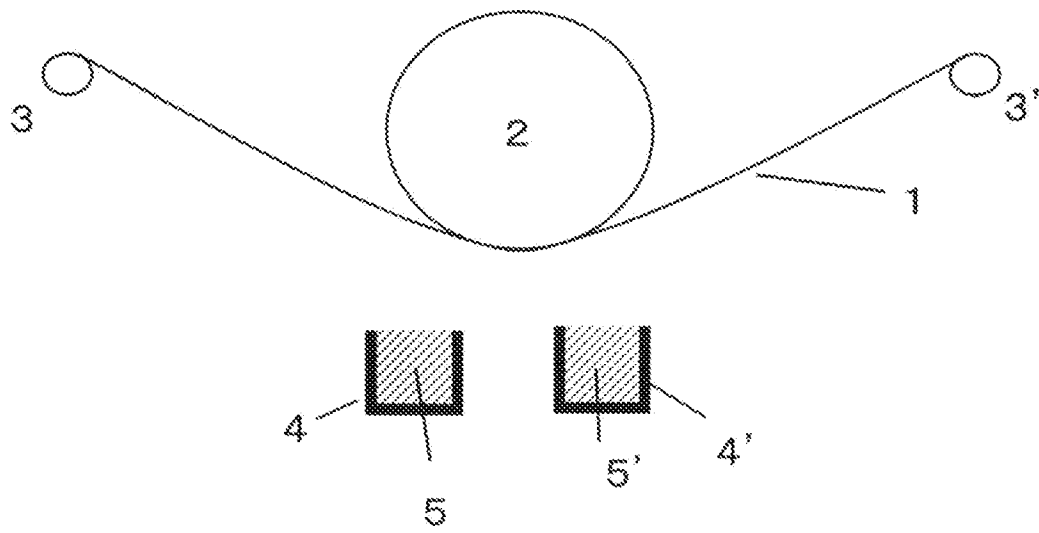
符号の説明

- [0146]
- 1 フィルム
 - 2 ロール
 - 3、3' ロール
 - 4、4' りつぽ
 - 5 硫黄含有トリアジン誘導体
 - 5' 酸素および／または窒素含有トリアジン誘導体

請求の範囲

- [請求項1] プラスチックフィルムの少なくとも一方の表面に、無機層、第一の有機層、第二の有機層が、他の層を介してまたは介さずに、この順で設けられた積層フィルムであって、第一の有機層は2，4，6位の少なくとも1つに硫黄を含む基を置換基として有する1，3，5-トリアジン誘導体を含み、第二の有機層は2，4，6位の少なくとも一つに酸素および／または窒素を含む基を置換基として有する1，3，5-トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体を含むことを特徴とする積層フィルム。
- [請求項2] 第一の有機層に含まれる1，3，5-トリアジン誘導体は、トリアジントリチオールまたはトリアジンジチオールである請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 第一の有機層に含まれる1，3，5-トリアジン誘導体は、トリアジントリチオールである請求項1または2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 第二の有機層に含まれる1，3，5-トリアジン誘導体および／またはこれらの縮合体は、メラミン、メレム、メラム、アンメリン、アンメリド、シアヌル酸、2-ウレイドメラミン、シアヌル酸メラミン、および重合性基で官能化させたメラミンよりなる群から選択される1種以上である請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項5] 第二の有機層に含まれるトリアジン誘導体の縮合体がメレムである請求項4に記載の積層フィルム。
- [請求項6] 無機層、第一の有機層および第二の有機層は、真空蒸着法によって形成されている請求項1～5のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B9/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i				
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) B32B1/00-43/00, C23C14/00-16/56				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015				
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.		
A	JP 2010-515599 A (DSM IP Assets B.V.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0034] to [0037] & WO 2008/083934 A1 claims; page 5, lines 9 to 30 & JP 2010-516505 A & US 2010/0178440 A1 & US 2010/0047534 A1 & WO 2008/092553 A1 & EP 1995059 A1 & EP 2102005 A1 & EP 2125368 A1 & CN 101631678 A & CN 101646561 A	1-6		
A	JP 2005-288856 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; paragraphs [0019], [0027] (Family: none)	1-6		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 05 October 2015 (05.10.15)		Date of mailing of the international search report 13 October 2015 (13.10.15)		
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070027

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-19010 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 January 2002 (22.01.2002), claims; paragraphs [0008], [0009], [0041] (Family: none)	1-6
A	JP 2006-116708 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims; paragraphs [0007], [0042], [0045], [0049], [0060], [0062]; fig. 1, 3 (Family: none)	1-6
P, A	WO 2014/123068 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims & JP 2015-27777 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C23C14/00-16/56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2010-515599 A (ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.) 2010.05.13 [特許請求の範囲]、[0034] 乃至 [0037] & WO 2008/083934 A1 Claims and page 5 line 9-30 & JP 2010-516505 A & US 2010/0178440 A1 & US 2010/0047534 A1 & WO 2008/092553 A1 & EP 1995059 A1 & EP 2102005 A1 & EP 2125368 A1 & CN 101631678 A & CN 101646561 A	1-6

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 5 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中山 基志

4 S

5 0 8 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2005-288856 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 10. 20 [特許請求の範囲]、[0019]、[0027] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-19010 A (大日本印刷株式会社) 2002. 01. 22 [特許請求の範囲]、[0008]、[0009]、[0041] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-116708 A (凸版印刷株式会社) 2006. 05. 11 [特許請求の範囲]、[0007]、[0042]、[0045]、 [0049]、[0060]、[0062]、[図1]、[図3] (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2014/123068 A1 (東洋紡株式会社) 2014. 08. 14 請求の範囲 & JP 2015-27777 A	1-6