

(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  
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/090318 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/037800

(22) 国際出願日: 2023年10月19日(19.10.2023)

(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 2022-172241 2022年10月27日(27.10.2022) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 神田 僚(KANDA Ryo); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, MU, 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, 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, SC, 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))

(54) Title: GAS BARRIER LAMINATE AND PACKAGING

(54) 発明の名称: ガスバリア性積層体、及び包装材

(57) Abstract: Provided is a gas barrier laminate obtained by laminating: (A) a layer comprising a base material having an inorganic layer formed on at least one surface thereof; (B) a layer provided so as to be in contact with the surface of the base material on which the inorganic layer is formed, the layer (B) containing, with respect to the total solids content, 50 mass% or more of an organic metal compound having a group 4 element as a metallic species; and (C) a layer provided so as to be in contact with the resin layer (B), the layer (C) containing a water-soluble polymer, as well as a metal alkoxide and/or a hydrolysis product thereof. Also provided is packaging obtained using the aforementioned gas barrier laminate. The inorganic layer in the layer (A) is preferably formed through either one of a vapor deposition treatment or a sputtering treatment.

(57) 要約: ガスバリア性積層体であって、(A) 少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層、(B) 前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第4族元素を金属種とする有機金属化合物を全固形分に対し50質量%以上有する層、(C) 前記樹脂層(B)に接触するように設けられた、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び/又はその加水分解物を含んでなる層、を積層してなるガスバリア性積層体、及び、前記記載のガスバリア性積層体を用いてなる包装材。前記(A)層における無機層が、蒸着処理又はスパッタリング処理のいずれかにより形成されていることが好ましい。

WO 2024/090318 A1

## 明 細 書

発明の名称：ガスバリア性積層体、及び包装材

### 技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性積層体、当該ガスバリア性積層体を用いて得られる包装材に関する。

### 背景技術

[0002] 食品や日用品、医薬品等の包装に用いられる包装材料には、流通時等に受ける衝撃、酸素や水分による劣化等から内容物を保護するため、強度や割れにくさ、ガスバリア性等の機能が要求される。ガスバリア性の機能を有する積層フィルムとしては、例えば、酸化アルミニウム等の無機化合物からなる蒸着層を第1層とし、水溶性高分子と、(a) 1種以上のアルコキシドまたは／及びその加水分解物または(b) 塩化錫の少なくともいずれか1つを含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア被膜を第2層として積層してなるガスバリア性積層フィルムが知られている。(例えば特許文献1参照)。しかしながら、必要な機能を一種類の材料で満足するのは難しいことから、異種のポリマー材料を貼り合せた積層体が、包装材料として広く用いられている。特許文献1に開示されるようなガスバリア性フィルムも、流通させる包装材としての機能を全て備えるために、例えば、ヒートシール可能な熱可塑性樹脂層、印刷層をガスバリア性被膜層上または基材2上に積層することで包装材としたり、あるいは複数の樹脂を接着層を介して積層して包装材とすることが多い。(特許文献1 段落0029参照)。

[0003] 一方で近年、これら機能性のみならず、リサイクル可能な包装材料であることが望まれるようになった。単なる機能性だけを考慮した異樹脂種の積層フィルムはリサイクルプラスチックの品質を低下させるという声があり、同樹脂種の積層フィルム、例えばオレフィン系樹脂のみで構成される包装材料が、リサイクル可能な包装材料として期待されている。

[0004] オレフィン系樹脂のみで構成されたガスバリアフィルムとして、例えば、第1基材のポリオレフィンフィルム層と第2基材のポリオレフィンフィルム層とポリオレフィンフィルムシーラント層をこの順に備え、第1基材層又は第2基材層のポリオレフィンフィルムが、少なくとも一方の表面に無機酸化物層を備え、特定の熱収縮率を示すことで、ポリオレフィン系のフィルムを主構成とする場合であっても、包装袋としたときに高温のレトルト処理が可能な積層体を得られるガスバリアフィルムが開示されている。（例えば特許文献2参照）ここで、密着性に劣るオレフィン系樹脂の密着性を向上させるために、特許文献2では、ポリオレフィンフィルムと無機酸化物層との間にポリエステル系ポリウレタン樹脂やポリエーテル系ポリウレタン樹脂等のアンカーコート剤を設けることが好ましい旨が記載されている（特許文献2段落0022～0023参照）。

しかしながらこの方法は、ポリオレフィンフィルムに無機酸化物層を設ける前にアンカーコート剤を塗布する工程を必要とし、例えば、汎用の、無機酸化物層を有するオレフィン等のプラスチックフィルムを組み合わせるガスバリア性を有しリサイクル可能な包装材料を得るには適した方法とはいえなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第2790054号公報

特許文献2：特開2021-20391号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、汎用の無機酸化物層を有するオレフィン等のプラスチックフィルムを組み合わせても、良好な密着性とガスバリア性とを維持し、且つリサイクルも可能な包装材料を得るに適したガスバリア性積層体、及び包装材料を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、汎用の（Ａ）少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層に、（Ｂ）前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第４族元素を金属種とする有機金属化合物を５０質量％以上有する層を設け、その上に、（Ｃ）前記樹脂層（Ｂ）に接触するように設けられた、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含んでなる層を積層してなるガスバリア性積層体が、前記課題を解決することを見出した。

[0008] （Ａ）少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層は、特に限定はなく市販品を使用することもできるし、汎用の方法で蒸着層等の無機層を形成した基材を使用することができる。これらの基材がオレフィン系樹脂であっても、本願で使用する（Ｂ）前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第４族元素を金属種とする有機金属化合物を５０質量％以上有する層を設けることで、その上に設ける、ガスバリア性を発現する（Ｃ）水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含んでなる層の密着性に優れる。

[0009] 即ち本発明は、ガスバリア性積層体であって、  
（Ａ）少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層、  
（Ｂ）前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第４族元素を金属種とする有機金属化合物を全固形分に対し５０質量％以上有する層  
（Ｃ）前記樹脂層（Ｂ）に接触するように設けられた、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含んでなる層、  
を積層してなるガスバリア性積層体を提供する。

[0010] また本発明は、前記記載のガスバリア性積層体を用いてなる包装材を提供する。

## 発明の効果

[0011] 本発明により、汎用の無機酸化物層を有するオレフィン等のプラスチック

フィルムを組み合わせても、良好な密着性とガスバリア性とを維持し、且つリサイクルも可能な包装材料を得るに適したガスバリア性積層体を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0012] ((A) 少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層)

本発明のガスバリア性積層体は、(A) 少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層（以下、(A) 層ということがある。）を有するものである。

ここにおいて、(A) 層において用いられる基材は、本発明の効果が得られる範囲においてその材料や製造方法、形状が特に限定されるものではないが、多くはフィルム形状（シートとも称される場合があるが本発明においてはフィルムと称す。）のものが使用される。これらの基材の材料としては、例えばポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）、環状オレフィンポリマー（COP）、環状オレフィンコポリマー（COC）等のオレフィン系樹脂、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、セルロースエステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン（NY）、バイオマス由来成分を含有する材料が挙げられる。特にオレフィン系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂からなるフィルムであれば特に限定なく使用することができる。オレフィン系樹脂としては具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、環状オレフィン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリメチルペンテン等のオレフィン樹脂；オレフィン樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸その他の不飽和カルボン酸で変性した変性オレフィン系樹脂が挙げられる。

中でも、本発明の効果が顕著に得られることから、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）、環状オレフィンポリマー（COP）、環状オレフィンコポリマー（COC）等のオレフィン系樹脂を使用することが好ましく、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）が最も好ましい。

[0013] (A)層において用いられる基材は、特に限定はなく通常食品や日用品、医薬品等の包装に用いられる厚さの基材であればよい。成型性や透明性の観点から、 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲のフィルムであればよく、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。 $1\mu\text{m}$ を下回ると強度が不足し、 $500\mu\text{m}$ を超えると剛性が高くなり過ぎ、加工が困難になる恐れがある。

これらの基材の製造方法としては特に限定されるものではなく溶融押出成形法、溶液キャスト成形法、カレンダー成形法等各種成膜法を用いて製造することができ、これらを更に二軸延伸、一軸延伸処理したものを用いても良い。また、必要に応じて各種表面処理を施したフィルムを用いても良い。

[0014] 前記(A)層は、少なくとも片面に無機層が形成された基材層を有する層であり、基材の少なくとも片面の一部または全面に無機層が形成されたものである。これら無機層を形成する無機物としては、本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではないが、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム等の金属及び金属酸化物から選択される一種以上を用いることが好ましく、バリア性が良好に発揮されることから酸化アルミニウム、酸化ケイ素、アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムから選択される一種以上を用いることが特に好ましい。

[0015] 本発明の(A)層において、無機層を形成する方法としては本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではないが、蒸着処理、スパッタリング処理、CVD処理、塗工処理により形成することができ、無機層を均一に形成できることから特に蒸着処理、スパッタリング処理を用いること

が好ましい。

[0016] ((B) 前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第4族元素を金属種とする有機金属化合物を50質量%以上有する層)

本発明のガスバリア性積層体は、(B) 前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第4族元素を金属種とする有機金属化合物を50質量%以上有する層(以下、(B)層ということがある。)を有するものである。ここで(B)層は(A)層に設けられた無機層に少なくとも一部が直接接触するように積層されていれば良い。

[0017] 本発明で使用する第4族元素を金属種とする有機金属化合物において、第4族元素の金属種とは具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ラザホージウムが挙げられる。中でもチタン又はジルコニウムであることが好ましい。

[0018] これらの第4族元素を金属種とする有機金属化合物としては、金属アルコキシド及び/又はこれらのオリゴマー、及び/又はこれらの加水分解物や、金属アシレート、金属錯体、及びカップリング剤等が挙げられる。これらの有機金属化合物は一種または二種以上を併用してもよい。

[0019] 金属アルコキシド及び/又はこれらのオリゴマー、及び/又はこれらの加水分解物としては、前記金属種の水酸化物の水酸基が $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-OC_nH_{2n+1}$ 等で表されるアルコキシル基に置換された金属アルコキシド及びこれらの加水分解物から選択される1種以上の化合物であれば良い。本発明において用いる金属アルコキシド及びこれらの加水分解物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、ブチルチタネートオリゴマー、テトライソプロピルジルコネート、テトラノルマルブチルジルコネート、等を用いることができ、

テトラノルマルブチルチタネート、テトラノルマルブチルジルコネートから選択される1種以上の金属アルコキシド及び/又はその加水分解物であるこ

と特にが好ましい。

[0020] 金属アシレートとしては、具体的に例えば、チタンイソステアレート、イオクチル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等を用いることができる。

[0021] 金属錯体は、キレート剤と称される場合もある。具体的に例えば、チタンテトラプロピレート、チタンテトラブチレート等のチタンテトラアルキレート、チタンビス（アセチルアセテート）ジプロピレート等のチタンアルキルアセトアセテート、ジルコニウムテトラブチレート等のジルコニウムテトラアルキレート等が挙げられる。

[0022] カップリング剤としては、チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられる。ジルコニウムカップリング剤としては、例えば、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、フッ化ジルコニウム等が挙げられる。

[0023] 本発明における（B）層の、全固形分に対する第4族元素を金属種とする有機金属化合物の好ましい含有量の下限值は、50質量%であり、55質量%であり、60質量%である。好ましい含有量の上限值は、全固形分に対して、100%である。

[0024] 層（B）は例えば塗工法によって得ることができる。塗工方法としては特に限定はなく、公知慣用の塗工方法を用いることができる。例えばスプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート

法、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンス法等が挙げられる。

- [0025] 層（B）を塗工法によって得る場合、塗工適性をあげる目的で溶媒を使用することができる。溶媒としては有機溶剤が好ましく、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系有機溶剤、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素系有機溶剤などが挙げられ、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。
- [0026] 前記第4族元素を金属種とする有機金属化合物の塗工量としては本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではないが、固形分に換算し0.001~0.5 g/m<sup>2</sup>の量で塗工されることが好ましく、良好なバリア性が得られることから0.003~0.2 g/m<sup>2</sup>の量で塗工されることが特に好ましい。
- [0027] （B）層は塗工後に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥工程としては、常温乾燥でもよく、オープンなどを用いた加熱、減圧、送風といった強制乾燥を行ってもよい。
- [0028] 本発明における（B）層は、前記したように第4族元素を金属種とする有機金属化合物を全固形分に対し50質量%以上を含むものであるが、本発明の効果が得られる範囲において、安定剤、バインダー成分となる樹脂、カップリング剤、可塑剤、分散剤、界面活性剤、安定剤、増粘剤、消泡剤、濡れ剤、硬化剤、ブロッキング防止剤、滑剤、防腐剤、無機充填剤等の添加剤を配合しても良い。
- [0029] 特に、有機金属化合物として、金属アルコキシド及び／又はこれらのオリゴマー、及び／又はこれらの加水分解物を用いて、層（B）を塗工法によ

て得る場合、安定剤を含有することが好ましい。

安定剤としては、アセチルアセトン、デヒドロ酢酸、ベンゾイルアセトン、アセト酢酸エチル、ジアセチル等のジケトン類、酢酸等のカルボン酸類、クエン酸、りんご酸、酒石酸、マンデル酸、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシイソ酪酸等のヒドロキシカルボン酸類、ヒドロキシアセトン、アセトイン等のヒドロキシカルボニル類、メトキシエタノール、ジメトキシエタン等のセロソルブ、エチレングリコール、置換グリコール、ペンタエチレングリコール等のグリコール類、アセトールヒドラゾン、アセトインヒドラゾン等のヒドラゾン類、ジエタノールアミン等のイミン類、アセトン等のモノケトン類等を用いることができ、中でも、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、クエン酸、りんご酸、マンデル酸、アセトンから選択されることが好ましい。なおアセトンは前述の通り溶媒としても機能する。

[0030] また、バインダー成分となる樹脂を含有することで、塗工適性を高めることができる。バインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-アクリル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ロジン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ブチラール、石油樹脂等が挙げられる。

[0031] またカップリング剤としては公知慣用のものが挙げられ、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。

[0032] シランカップリング剤としては公知慣用のものを用いればよく、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2

－（３，４エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；３－アミノプロピルトリメトキシシラン、  
N－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
３－トリエトキシシリル－N－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミン、  
N－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；  
３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、  
３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤；  
３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤などが挙げられる。

[0033] アルミニウムカップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロポキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

[0034] シラン化合物としては、アルコキシシラン、シラザン、シロキサン等が挙げられる。アルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*n*－プロピルトリメトキシシラン、*n*－プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シラザンとしてはヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。シロキサンとしては加水分解性基含有シロキサン等が挙げられる。

[0035] （（C）前記樹脂層（B）に接触するように設けられた、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含んでなる層）

本発明のガスバリア性積層体は、（C）前記（B）層に接触するように設けられた、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含んでなる層（以下、（C）層ということがある。）を有するものである。

ここで（C）層は（B）層と少なくとも一部が直接接触するように積層されていれば良い。

[0036] 本発明のガスバリア性積層体において用いられる水溶性高分子は、本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではなく、ポリビニルアルコール等のビニルアルコール重合体、エチレンビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、アクリル酸重合体、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等から選択される1種以上の水溶性高分子を用いることができ、好適なガスバリア性が得られることからビニルアルコール重合体、エチレンビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、アクリル酸重合体から選択される1種以上を用いることが好ましい。

[0037] 本発明のガスバリア性積層体において用いられる金属アルコキシド及び／又はその加水分解物としては本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではないが、金属種としてケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニアから選択される一種以上の金属種を有する金属アルコキシド及び／又はこれらの加水分解物が好ましく、ガスバリア性が良好となるため金属種としてケイ素、アルミニウムから選択される一種以上を有することがより好ましい。

[0038] これらの金属アルコキシド及び／又はこれら加水分解物としては、前記金属種の水酸化物の水酸基が $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_nH_{2n+1}$ 等で表されるアルコキシル基に置換された金属アルコキシド及びこれらの加水分解物から選択される1種以上の化合物であれば良い。本発明において用いる金属アルコキシド及びこれらの加水分解物としてはテトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン、テトラプロキシシラン、テトラブトキシシラン等のアルコキシシラン等を用いることができ、ガスバリア性が良好なものとなることからテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランから選択される1種以上の金属アルコキシド及び／又はその加水分解物であること特に好ましい。

- [0039] 本発明においては、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール等の水に可溶性有機溶媒からなる群から選択される1種以上の有機溶媒とを混合してゾルを調整し、得られたゾルを（B）層上に塗工し、乾燥させることでゲル化、固形化し水溶性高分子と金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含む（C）層を形成することが好ましい。
- [0040] 本発明の（C）層において、混合したゾルを塗工する方法としては特に限定されるものではなく、公知慣用の塗工方法を用いることができる。例えばスプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、ドクターブレード法、カーテンコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディスペンス法等が挙げられ、特にグラビアコーターを用いたロールコート法による塗工を行うと塗膜が良好に形成されることから好ましい。
- [0041] 前記混合したゾルの塗工量としては、本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではないが、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の量で塗工されることが好ましく、良好な塗膜が形成されることから $0.2 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ の量で塗工されることが特に好ましい。
- [0042] （C）層は塗工後に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥工程としては、常温乾燥でもよく、オープンなどを用いた加熱、減圧、送風といった強制乾燥を行ってもよい。
- [0043] 本発明における（C）層は、本発明の効果が得られる範囲においてシランカップリング剤や、界面活性剤等の濡れ剤を配合しても良い。
- [0044] 本発明において、（B）層と（C）層はゾルゲル法による重縮合反応で強固な膜を形成する組み合わせであればよく、必要に応じて各種触媒や溶剤を添加して良く、また加熱乾燥等を行っても良い。
- [0045] （C）層を（B）層に接触するように設ける方法については特に限定はないが、（A）層上に形成した（B）層を塗工により設けた後、連続して（C）層を塗工により設ける方法や、（A）層上に形成した（B）層を塗工により

設けた後一旦巻き取り、その後巻きだしたのち（B）層上に（C）層を塗工により設ける方法等、汎用の方法で設ければよい。

[0046]（その他の層）

本発明のガスバリア性積層体には、前記（A）層、（B）層、（C）層以外に、前記（A）層において用いられる基材であるが無機層が形成されていない樹脂層や前記以外の材質の層（第2の基材）、印刷層、機能性を有するコーティング層、接着層等を各種組み合わせてもよい。

[0047]（第2の基材）

本発明において、前記（A）層において用いられる基材であるが無機層が形成されていない樹脂層としては、前記（A）層において述べた通り、例えばポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）、環状オレフィンポリマー（COP）、環状オレフィンコポリマー（COC）等のオレフィン系樹脂、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、セルロースエステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン（NY）、バイオマス由来成分を含有する材料が挙げられる。特にオレフィン系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂からなるフィルムであれば特に限定なく使用することができる。オレフィン系樹脂としては具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、環状オレフィン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリメチルペンテン等のオレフィン樹脂；オレフィン樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸その他の不飽和カルボン酸で変性した変性オレフィン系樹脂が挙げられる。中でも、本発明の効果が顕著に得られることから、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）、環状オレフィンポリマー（COP）、環状オレフィンコポリマー（COC）等のオレフィン系樹脂を使用する

ことが好ましく、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）が最も好ましい。

[0048] また、例えば木材、金属、金属酸化物、前記層（A）で示した樹脂以外の樹脂フィルム、紙、シリコン又は変性シリコン等や、異なる素材を接合して得られた基材であってもよい。基材の形状は特に制限はなく、平板、シート状、又は3次元形状全面に、若しくは一部に、曲率を有するもの等目的に応じた任意の形状であってもよい。また、基材の硬度、厚み等にも制限はない。また、本発明に係る積層体を包装材料として用いる場合、紙、プラスチック、金属、金属酸化物等を基材として用いてもよい。

[0049] （印刷層）

リサイクルの観点から、できるだけ層構成は簡素であることが好ましいが、包装材料の流通性の観点から、包装材料の内容物や製品の説明や名称を表示するための印刷は必要であることが多い。このための印刷インキとして、グラビア印刷インキやフレキソ印刷インキ等のリキッドインキが使用されることが多い。

[0050] 印刷層は、文字、図形、記号、その他所望の絵柄等が、リキッドインキ等を用いて印刷された層である。積層体が設けられる位置は任意である。本明細書においてリキッドインキはグラビア印刷またはフレキソ印刷に用いられる溶剤型のインキの総称である。樹脂、着色剤、溶剤を必須の成分として含むものであってもよいし、樹脂と溶剤を含み、着色剤を実質的に含まない、いわゆるクリアインキであってもよい。

[0051] リキッドインキに用いられる樹脂は特に限定されるものではなく、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-アクリル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ロジン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ブチ

ラール、石油樹脂等が挙げられ、1種または2種以上を併用できる。好ましくはポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、セルロース系樹脂から選ばれる少なくとも1種、あるいは2種以上である。

[0052] リキッドインキに用いられる着色剤としては、酸化チタン、弁柄、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛などの無機顔料、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等の有機顔料、炭酸カルシウム、カオリンクレイ、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルクなどの体質顔料が挙げられる。

[0053] リキッドインキに用いられる有機溶剤は、芳香族炭化水素系有機溶剤を含まないことが好ましい。より具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系有機溶剤、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素系有機溶剤などが挙げられ、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0054] (機能性を有するコーティング層)

機能性を有するコーティング層としては、例えば各種添加剤を添加したコーティング剤等が挙げられる。添加剤としては、例えば、改質剤、カップリング剤、シラン化合物、リン酸化合物、有機フィラー、無機フィラー、安定剤(酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等)、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、結晶核剤、酸素捕捉剤(酸素捕捉機能を有する化合物)、粘着付与剤等が例示できる。これらの各種添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用される。

[0055] 改質剤としては公知慣用のものが挙げられ、例えば、ジオール、アミン化

合物、カルボジイミドやイソシアネート等の各種化合物を添加して用いて良い。

[0056] カップリング剤としては公知慣用のものが挙げられ、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、アルミカップリング剤等が挙げられる。

[0057] シランカップリング剤としては公知慣用のものを用いればよく、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤などが挙げられる。

[0058] チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等が挙げられる。

[0059] ジルコニウムカップリング剤としては、例えば、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、フッ化ジルコニウム等が挙げられる。

- [0060] アルミカップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロポキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。
- [0061] シラン化合物としては、アルコキシシラン、シラザン、シロキサン等が挙げられる。アルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シラザンとしてはヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。シロキサンとしては加水分解性基含有シロキサン等が挙げられる。
- [0062] 添加剤のうち、無機フィラーとしては、金属、金属酸化物、樹脂、鉱物等の無機物及びこれらの複合物が挙げられる。無機フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、チタン、ジルコニア、銅、鉄、銀、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレーク、粘土鉱物等が挙げられる。
- [0063] 酸素捕捉機能を有する化合物としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙げられる。
- [0064] 粘着付与剤としては、キシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂等が挙げられる。粘着付与剤を添加することで塗布直後の各種基材に対する粘着性を向上させることができる。粘着性付与剤の添加量は樹脂組成物全量100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。
- [0065] (接着層)
- 接着層としては、本発明のガスバリア性積層体を、特に第2の基材等とラ

ミネートする目的で、汎用のラミネート法に使用可能な接着剤を使用することができる。ラミネート法としては、例えば、ドライラミネーション、ウェットラミネーション、ノンソルベントラミネーション、押出ラミネーション等の方法が挙げられる。

前記ドライラミネーションで用いる接着剤としては、例えば、1液型あるいは2液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他などの溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型などの接着剤を用いることができる。2液硬化型の接着剤としては、ポリオールとイソシアネート化合物との2液硬化型接着剤を用いることができる。前記のラミネート用接着剤のコーティング方法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアオフセットロールコート法、キスコート法、リバーロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他の方法で塗布することができる。

[0066] また、各種の粘着剤を使用することもでき、感圧性粘着剤を用いることが好ましい。感圧性粘着剤としては、例えば、ポリイソブチレンゴム、ブチルゴム、これらの混合物をベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサンのような有機溶剤に溶解したゴム系粘着剤、或いは、これらゴム系粘着剤にアビエチレン酸ロジンエステル、テルペン・フェノール共重合体、テルペン・インデン共重合体などの粘着付与剤を配合したもの、或いは、2-エチルヘキシルアクリレート・アクリル酸n-ブチル共重合体、2-エチルヘキシルアクリレート・アクリル酸エチル・メタクリル酸メチル共重合体などのガラス転移点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下のアクリル系共重合体を有機溶剤で溶解したアクリル系粘着剤などを挙げることができる。

[0067] (透過を遮断できるガス成分種類)

本発明のガスバリア性積層体が遮断できるガスとしては、酸素が主であり、その他、二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガス、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール成分、フェノール、クレゾール等のフ

エノール類の他、低分子化合物からなる香気成分類、例えば、醤油、ソース、味噌、リモネン、メントール、サリチル酸メチル、コーヒー、ココア等の臭いを例示することができる。

[0068] (包装材)

本発明のガスバリア性積層体は、食品や医薬品などの保護を目的とする多層包装材料として使用することができる。多層包装材料として使用する場合には、内容物や使用環境、使用形態に応じてその層構成は変化し得る。また、本発明の包装体に易開封処理や再封性手段を適宜設けてあってもよい。

[0069] 本発明の包装材に充填される内容物として、例えば食品としては、米菓、豆菓子、ナッツ類、ビスケット・クッキー、ウェハース菓子、マシュマロ、パイ、半生ケーキ、キャンディ、スナック菓子などの菓子類、パン、スナックめん、即席めん、乾めん、パスタ、無菌包装米飯、ぞうすい、おかゆ、包装もち、シリアルフーズなどのステープル類、漬物、煮豆、納豆、味噌、凍豆腐、豆腐、なめ茸、こんにゃく、山菜加工品、ジャム類、ピーナツクリーム、サラダ類、冷凍野菜、ポテト加工品などの農産加工品、ハム類、ベーコン、ソーセージ類、チキン加工品、コンビーフ類などの畜産加工品、魚肉ハム・ソーセージ、水産練製品、かまぼこ、のり、佃煮、かつおぶし、塩辛、スモークサーモン、辛子明太子などの水産加工品、桃、みかん、パイナップル、りんご、洋ナシ、さくらんぼなどの果肉類、コーン、アスパラガス、マッシュルーム、玉ねぎ、人参、大根、じゃがいもなどの野菜類、ハンバーグ、ミートボール、水産フライ、ギョーザ、コロッケなどを代表とする冷凍惣菜、チルド惣菜などの調理済食品、バター、マーガリン、チーズ、クリーム、インスタントクリーミーパウダー、育児用調整粉乳などの乳製品、液体調味料、レトルトカレー、ペットフードなどの食品類が挙げられる。

[0070] また非食品としては、タバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹼、液体シャンプー、液体コンディショナー、化粧水や乳液等の化粧品、真空断熱材、電池等、様々な包装材料としても使用され得る。

## 実施例

[0071] 以下、本発明を具体的な合成例、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ表す。

[0072] ((A)層の調製)

二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPPフィルム FOR、フタムラ化学株式会社、厚さ $20\mu\text{m}$ )の上に、アクリル系コート剤(GAC-013S、DIC株式会社)とポリイソシアネート系硬化剤(KR-90、DIC株式会社)を混合比が5:1になるように配合し得たアンカーコーティング液を、乾燥膜厚が約 $0.05\mu\text{m}$ になるようにグラビアコート法によって塗布乾燥しアンカーコート層を得た。その後、電子線加熱方式による真空蒸着装置において、金属アルミニウムを蒸着させると共に酸素ガスを導入し、OPPフィルム上にアンカーコート層を有し、その上に厚さ $20\text{nm}$ の酸化アルミニウム蒸着層を有する(A)層を形成した。

[0073] ((B)層用 コーティング液(b-1)の調整)

イソプロピルアルコール(IPA)に対しテトラノルマルブチルチタネート(TA-21、マツモトファインケミカル株式会社)を加え、攪拌してコーティング液(b-1)を得た。部数は表1に示す。なおこのとき、全固形分に対するテトラノルマルブチルチタネートの固形分は100質量%である。

[0074] ((C)層)用 コーティング液(c)の調整)

重合度2400のポリビニルアルコール(PVA)(PVA60-98、株式会社クラレ、完全ケン化PVA)を固形分濃度が5%となるように水/イソプロピルアルコール(IPA)=98/2(質量比)の混合溶媒にて溶解し、PVA溶液を調製した。次に、テトラエトキシシラン(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、以下「TEOS」と称す。KBE-04、信越化学工業株式会社)に0.1N塩酸を加え、30分間攪拌し加水分解させて固形分3%(Si

O<sub>2</sub>換算)のTEOS加水分解溶液を調製した。PVA溶液とTEOS加水分解溶液とを、固形分質量比でPVA/TEOS(SiO<sub>2</sub>換算)が30/70となるように混合し、コーティング液(c)を調製した。

[0075] (ガスバリア積層体の作製)

調製した(A)層上に、バーコーター#2でコーティング剤(b-1)を塗工し、温度50℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ(B-1)層を得た。その後、バーコーター#3でコーティング液(c)を塗工し、80℃にセットした熱風乾燥機中で1分間乾燥させ(C)層を形成し、ガスバリア積層体とした。

[0076] (包装材の作製)

ディックドライLX-830とKW-75(いずれもDIC株式会社)を10/1.5の配合比で配合し、不揮発分が25%となるように酢酸エチルを配合して接着剤を得た。その後、作製したガスバリア積層体の(C)層の上に、バーコーター#8で接着剤を塗工し、温度50℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させた後、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPPフィルム 東洋紡株式会社、P1128)と貼り合わせた。40℃で3日間エージングを行い、包装材[(A)層(基材はOPPフィルム)/ (B)層/ (C)層/接着剤/CPPフィルム]を得た。

[0077] (実施例)

実施例1のコーティング液(b-1)の配合を表1~表3に記載された通り変更した以外は実施例1と同様の方法で行い、それぞれ実施例2~22のガスバリア積層体と包装材を得た。なお表1~3において使用した原料は次の通りである。

ブチルチタネートダイマー(TA-23、マツモトファインケミカル株式会社)

ノルマルブチルジルコネート(ZA-65、マツモトファインケミカル株式会社)

チタンアセチルアセトネート(TC-100、マツモトファインケミカル株

式会社)

チタンテトラアセチルアセトネート (TC-401、マツモトファインケミカル株式会社)

ジルコニウムモノアセチルアセトネート (ZC-540、マツモトファインケミカル株式会社)

クエン酸 (クエン酸、関東化学株式会社)

りんご酸 (りんご酸、関東化学株式会社)

マンデル酸 (マンデル酸、関東化学株式会社)

アセトン (アセトン、関東化学株式会社)

ポリビニルブチラール (BL-1、積水化学株式会社)

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-403、信越化学工業株式会社)

[0078] [表1]

| 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  | 実施例 7  | 実施例 8  |
|----------------------------|-----------------------|----------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 原料                         |                       | 製品名      | NV   | b-1    | b-2    | b-3    | b-4    | b-5    | b-6    | b-7    | b-8    |
| (I)<br>第4族元素を金属種とする有機金属化合物 | テトラノルマルブチルチタネート       | TA-21    | 99%  | 1.00   |        |        |        |        |        | 1.00   | 1.00   |
|                            | ブチルチタネートダイマー          | TA-23    | 95%  |        | 1.00   |        |        |        |        |        |        |
|                            | ノルマルブチルジルコネート         | ZA-65    | 87%  |        |        | 1.00   |        |        |        |        |        |
|                            | チタンアセチルアセトネート         | TC-100   | 75%  |        |        |        | 1.00   |        |        |        |        |
|                            | チタンテトラアセチルアセトネート      | TC-401   | 45%  |        |        |        |        | 1.00   |        |        |        |
|                            | ジルコニウムモノアセチルアセトネート    | ZC-540   | 45%  |        |        |        |        |        | 1.00   |        |        |
| (II)<br>その他原料              | クエン酸                  | クエン酸     | 100% |        |        |        |        |        |        | 0.15   |        |
|                            | アセチルアセトン              | アセチルアセトン | 100% |        |        |        |        |        |        |        | 0.30   |
|                            | りんご酸                  | りんご酸     | 100% |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | マンデル酸                 | マンデル酸    | 100% |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | アセトン                  | アセトン     | 0%   |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | ポリビニルブチラール            | BL-1     | 100% |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | KBM-403  | 100% |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | イソプロピルアルコール           | IPA      | 0%   | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 合計                         |                       |          |      | 101.00 | 101.00 | 101.00 | 101.00 | 101.00 | 101.00 | 101.15 | 101.30 |
| 全固形分に対する (I) の割合           |                       |          |      | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 87%    | 77%    |

[0079] [表2]

| 表 2                        |                       |          |      | 実施例 9  | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 |
|----------------------------|-----------------------|----------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 原料                         |                       | 製品名      | NV   | b-9    | b-10   | b-11   | b-12   | b-13   | b-14   | b-15   | b-16   |
| (I)<br>第4族元素を金属種とする有機金属化合物 | テトラノルマルブチルチタネート       | TA-21    | 99%  | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |        | 0.50   | 0.50   |
|                            | ブチルチタネートダイマー          | TA-23    | 95%  |        |        |        |        |        | 1.00   |        |        |
|                            | ノルマルブチルジルコネート         | ZA-65    | 87%  |        |        |        |        |        |        | 0.50   |        |
|                            | チタンアセチルアセトネート         | TC-100   | 75%  |        |        |        |        |        |        |        | 0.50   |
|                            | チタンテトラアセチルアセトネート      | TC-401   | 45%  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | ジルコニウムモノアセチルアセトネート    | ZC-540   | 45%  |        |        |        |        |        |        |        |        |
| (II)<br>その他原料              | クエン酸                  | クエン酸     | 100% |        |        |        | 0.15   | 0.15   |        |        | 0.10   |
|                            | アセチルアセトン              | アセチルアセトン | 100% |        |        |        |        |        | 0.30   | 0.30   |        |
|                            | りんご酸                  | りんご酸     | 100% | 0.10   |        |        |        |        |        |        |        |
|                            | マンデル酸                 | マンデル酸    | 100% |        | 0.14   |        |        |        |        |        |        |
|                            | アセトン                  | アセトン     | 0%   |        |        | 1.00   |        |        |        |        |        |
|                            | ポリビニルブチラール            | BL-1     | 100% |        |        |        | 0.30   |        |        |        |        |
|                            | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | KBM-403  | 100% |        |        |        |        | 0.20   |        |        |        |
|                            | イソプロピルアルコール           | IPA      | 0%   | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 合計                         |                       |          |      | 101.10 | 101.14 | 102.00 | 101.45 | 101.35 | 101.30 | 101.30 | 101.10 |
| 全固形分に対する (I) の割合           |                       |          |      | 91%    | 88%    | 100%   | 69%    | 74%    | 76%    | 76%    | 90%    |

[0080]

[表3]

| 表3                                     |                       |          |      | 実施例17  | 実施例18  | 実施例19  | 実施例20  | 実施例21  | 実施例22  |
|--|-----------------------|----------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 原料                                     |                       |          | NV   | b-17   | b-18   | b-19   | b-20   | b-21   | b-22   |
| (I)<br>第4族元素<br>を金属種と<br>する有機金<br>属化合物 | テトラノルマルブチルチタネート       | TA-21    | 99%  | 1.50   | 4.00   |        | 1.00   | 1.00   | 3.00   |
|  | ブチルチタネートダイマー          | TA-23    | 95%  |        |        |        |        |        |        |
|  | ノルマルブチルジルコネート         | ZA-65    | 87%  |        |        | 3.00   | 1.00   | 1.00   |        |
|  | チタンアセチルアセトネート         | TC-100   | 75%  |        |        |        |        | 1.00   |        |
|  | チタンテトラアセチルアセトネート      | TC-401   | 45%  |        |        |        |        |        |        |
|  | ジルコニウムモノアセチルアセトネート    | ZC-540   | 45%  |        |        |        |        |        |        |
| (II)<br>その他<br>原料                      | クエン酸                  | クエン酸     | 100% | 0.30   | 0.70   |        |        |        | 0.30   |
|  | アセチルアセトン              | アセチルアセトン | 100% |        |        | 1.00   | 0.70   | 0.60   |        |
|  | りんご酸                  | りんご酸     | 100% |        |        |        |        |        | 0.20   |
|  | マンデル酸                 | マンデル酸    | 100% |        |        |        |        |        |        |
|  | アセトン                  | アセトン     | 0%   |        |        |        |        |        |        |
|  | ポリビニルブチラール            | BL-1     | 100% | 1.00   |        | 0.70   |        |        |        |
|  | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | KBM-403  | 100% |        |        |        |        |        |        |
|  | イソプロピルアルコール           | IPA      | 0%   | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 合計                                     |                       |          |      | 102.80 | 104.70 | 104.70 | 102.70 | 103.60 | 103.50 |
| 全固形分に対する (I) の割合                       |                       |          |      | 53%    | 85%    | 61%    | 73%    | 81%    | 86%    |

[0081] (比較例1)

実施例1の(B)層を設けずに、(A)層の上に(C)層を作製した以外は実施例1と同様の方法で行い、比較例1のガスバリア積層体と包装材を得た。

[0082] (比較例2~6)

実施例1のコーティング液(b-1)の配合を表4に記載された通り変更した以外は実施例1と同様の方法で行い、それぞれ比較例2~6のガスバリア積層体と包装材を得た。

[0083] [表4]

| 表4                                     |                       |          |      | 比較例2   | 比較例3   | 比較例4   | 比較例5   | 比較例6   |
|--|-----------------------|----------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 原料                                     |                       |          | NV   | h-2    | h-3    | h-4    | h-5    | h-6    |
| (I)<br>第4族元素<br>を金属種と<br>する有機金<br>属化合物 | テトラノルマルブチルチタネート       | TA-21    | 99%  | 1.00   | 1.00   |        |        |        |
|  | ブチルチタネートダイマー          | TA-23    | 95%  |        |        | 1.00   |        |        |
|  | ノルマルブチルジルコネート         | ZA-65    | 87%  |        |        |        |        |        |
|  | チタンアセチルアセトネート         | TC-100   | 75%  |        |        |        | 1.00   |        |
|  | チタンテトラアセチルアセトネート      | TC-401   | 45%  |        |        |        |        |        |
|  | ジルコニウムモノアセチルアセトネート    | ZC-540   | 45%  |        |        |        |        |        |
| (II)<br>その他<br>原料                      | クエン酸                  | クエン酸     | 100% | 1.50   | 0.15   |        |        |        |
|  | アセチルアセトン              | アセチルアセトン | 100% |        |        | 1.10   |        |        |
|  | りんご酸                  | りんご酸     | 100% |        |        |        |        |        |
|  | マンデル酸                 | マンデル酸    | 100% |        |        |        |        |        |
|  | アセトン                  | アセトン     | 0%   |        |        |        |        |        |
|  | ポリビニルブチラール            | BL-1     | 100% |        | 1.50   |        | 1.10   |        |
|  | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | KBM-403  | 100% |        |        |        |        | 1.00   |
|  | イソプロピルアルコール           | IPA      | 0%   | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| 合計                                     |                       |          |      | 102.50 | 102.65 | 102.10 | 102.10 | 101.00 |
| 全固形分に対する (I) の割合                       |                       |          |      | 40%    | 38%    | 46%    | 41%    | 0%     |

[0084] (評価項目1: 密着性)

作製したガスバリア積層体の(C)層の上にセロテープ(登録商標)(ニ

チバン、12mm幅)を貼り付け、これを急速に剥がしたときのコーティング皮膜の外観の状態を次の3段階で目視判定した。

(評価基準)

○：印刷皮膜の70%以上がフィルムに残った。

△：印刷皮膜の30%以上～70%未満がフィルムに残った。

×：印刷皮膜が30%未満しか残らなかった。

[0085] (評価項目2：ラミネート強度)

作製した包装材を、接着剤を塗工した方向と平行な方向で15mm幅毎に切断した。次いで包装材の長軸の末端(15mm幅に切断した端)を、OPPフィルムとCPPフィルムの間で剥離させた。剥離させた2層をそれぞれ(株)島津製作所社製「オートグラフAGS-X」に固定し、雰囲気温度25℃、剥離速度300mm/分の設定で、T型剥離法により剥離を行い引っ張り強度を測定した。ここで測定された引っ張り強度を各実施例、比較例の積層体のラミネート強度とした。接着強度の単位はN/15mmである。

[0086] (評価項目3：ガスバリア性(酸素透過率))

酸素透過率の測定は、JIS-K7126-2：2006「プラスチックフィルム及びシートーガス透過度試験方法一第2部：等圧法」に準じ、モコン社製酸素透過率測定装置OX-TRAN2/21を用いて、温度23℃、湿度0%RHの雰囲気下、及び、温度23℃、湿度90%RHの雰囲気下で実施した。RHとは相対湿度を表す。尚、酸素透過率の単位は、cc/day·atm·m<sup>2</sup>である。

[0087] 結果を表5～表8に示す。

[0088] [表5]

| 表5          | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| コーティング液     | b-1  | b-2  | b-3  | b-4  | b-5  | b-6  | b-7  | b-8  |
| 密着性         | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| ラミネート強度     | 3    | 2.8  | 3.1  | 2.1  | 2    | 2    | 2.6  | 2.5  |
| 酸素透過率 0%RH  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 酸素透過率 90%RH | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.3  | 0.3  | 0.4  | 0.3  | 0.5  |

[0089]

[表6]

| 表 6         | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 |
|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| コーティング液     | b-9   | b-10   | b-11   | b-12   | b-13   | b-14   | b-15   | b-16   |
| 密着性         | ○     | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |
| ラミネート強度     | 25    | 26     | 3      | 23     | 24     | 27     | 27     | 24     |
| 酸素透過率 0%RH  | 0.1   | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    |
| 酸素透過率 90%RH | 0.3   | 0.3    | 0.5    | 0.4    | 0.3    | 0.5    | 0.5    | 0.4    |

[0090] [表7]

| 表 7         | 実施例 17 | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 | 実施例 21 | 実施例 22 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| コーティング液     | b-17   | b-18   | b-19   | b-20   | b-21   | b-22   |
| 密着性         | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |
| ラミネート強度     | 2.1    | 2      | 2      | 2.1    | 2.2    | 2      |
| 酸素透過率 0%RH  | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    |
| 酸素透過率 90%RH | 0.4    | 0.3    | 0.4    | 0.5    | 0.5    | 0.4    |

[0091] [表8]

| 表 8         | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| コーティング液     | —     | h-2   | h-3   | h-4   | h-5   | h-6   |
| 密着性         | x     | x     | △     | x     | x     | x     |
| ラミネート強度     | 0.1   | 0.2   | 0.3   | 0.3   | 0.2   | 0.1   |
| 酸素透過率 0%RH  | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.3   | 0.2   | 0.3   |
| 酸素透過率 90%RH | 2.2   | 0.8   | 0.6   | 1.5   | 0.8   | 1.7   |

[0092] 実施例 1～22 において、密着性、ラミネート強度、及びガスバリア性が良好なガスバリア積層体が製造された。一方、(B)層を有しない比較例 1、及び (B)層として本発明の規定する第 4 族元素を金属種とする有機金属化合物を 50 質量%以上用いなかった比較例 2～6 では十分な密着性、ラミネート強度、及びガスバリア性が得られなかった。各実施例比較例が共通の CPP フィルムを有する構成であることから、実施例及び比較例の間で確認された密着性、ラミネート強度、及びガスバリア性の差は、積層体及び包装材の構成の差異によるものであると思料される。

以上の結果より、本発明の構成を有するガスバリア積層体及び包装材は良好な密着性、ラミネート強度、及びガスバリア性を有するものであることが確認された。

## 請求の範囲

- [請求項1] ガスバリア性積層体であって、
- (A) 少なくとも一面に無機層が形成された基材からなる層、
  - (B) 前記基材の無機層が形成された面に接触するように設けられた、第4族元素を金属種とする有機金属化合物を全固形分に対し50質量%以上有する層、
  - (C) 前記樹脂層(B)に接触するように設けられた、水溶性高分子と、金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含んでなる層、
- を積層してなることを特徴とするガスバリア性積層体。
- [請求項2] 前記(A)層における無機層が、蒸着処理又はスパッタリング処理のいずれかにより形成されている請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [請求項3] 前記(A)層における無機層が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムからなる群から選択される1種以上の無機物から形成される請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [請求項4] 前記第4族元素がチタン又はジルコニウムである請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [請求項5] 前記水溶性高分子が、ビニルアルコール重合体、エチレンビニルアルコール重合体、ビニルピロリドン重合体、アクリルアミド重合体から選択される1種以上の水溶性高分子である請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [請求項6] 前記金属アルコキシド及び／又はその加水分解物が、金属種としてケイ素、アルミニウムから選択される一種以上を有する化合物である請求項1に記載のガスバリア性積層体。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のガスバリア性積層体を用いてなる包装材。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載のガスバリア性積層体と、第2

の基材とを、接着剤でラミネートしてなる請求項7に記載の包装材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/037800**

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |  |
|--|--|--|
| <i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i<br>FI: B32B9/00 A; B65D65/40 D; B32B27/00 H  |  |  |
| 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)<br>B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46   |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023<br>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)   |  |  |
| <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 2022/138417 A1 (DIC CORP.) 30 June 2022 (2022-06-30)<br>claims 1, 6, 8, paragraphs [0025], [0032], [0033], [0038]-[0041], [0048], [0049], [0055],<br>example 13 | 1-8  |
| A  | JP 2018-094885 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 21 June 2018 (2018-06-21)<br>entire text, all drawings  | 1-8  |
| A  | JP 2017-202624 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 16 November 2017 (2017-11-16)<br>entire text, all drawings  | 1-8  |
| A  | JP 2010-272564 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 02 December 2010 (2010-12-02)<br>entire text, all drawings  | 1-8  |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>25 December 2023</b>   |  | Date of mailing of the international search report<br><b>09 January 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                      |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/037800**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |           |   | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------|---|-----------------------------------|
| WO                                     | 2022/138417 | A1 | 30 June 2022                      | TW                      | 202233411 | A |                                   |
| JP                                     | 2018-094885 | A  | 21 June 2018                      | (Family: none)          |           |   |                                   |
| JP                                     | 2017-202624 | A  | 16 November 2017                  | (Family: none)          |           |   |                                   |
| JP                                     | 2010-272564 | A  | 02 December 2010                  | (Family: none)          |           |   |                                   |

|  |  |                |
|--|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i<br>FI: B32B9/00 A; B65D65/40 D; B32B27/00 H   |  |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2023年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2023年<br>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<br>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<br>請求項の番号 |
| X  | WO 2022/138417 A1 (D I C株式会社) 30.06.2022 (2022-06-30)<br>請求項1,6,8, [0025], [0032]-[0033], [0038]-[0041], [0048]-[0049],<br>[0055], 実施例13 | 1-8            |
| A  | JP 2018-094885 A (凸版印刷株式会社) 21.06.2018 (2018-06-21)<br>全文, 全図  | 1-8            |
| A  | JP 2017-202624 A (凸版印刷株式会社) 16.11.2017 (2017-11-16)<br>全文, 全図  | 1-8            |
| A  | JP 2010-272564 A (凸版印刷株式会社) 02.12.2010 (2010-12-02)<br>全文, 全図  | 1-8            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |  |                |
| 国際調査を完了した日   | 国際調査報告の発送日   |                |
| 25.12.2023   | 09.01.2024   |                |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>深谷 陽子 4S 4516<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3430  |                |

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/037800

| 引用文献              | 公表日        | 特許ファミリー文献      | 公表日 |
|-------------------|------------|----------------|-----|
| WO 2022/138417 A1 | 30.06.2022 | TW 202233411 A |     |
| JP 2018-094885 A  | 21.06.2018 | (ファミリーなし)      |     |
| JP 2017-202624 A  | 16.11.2017 | (ファミリーなし)      |     |
| JP 2010-272564 A  | 02.12.2010 | (ファミリーなし)      |     |