

(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12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262628 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/28 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/022677
- (22) 国際出願日: 2024年6月21日(21.06.2024)
- (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 2023-103553 2023年6月23日(23.06.2023) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者:野中 康弘(NONAKA, Yasuhiro); 400072
ムンバイ, アンデリ イースト, ニアー チャン
ディバリ スタジオ, チャンディバリ ファーム
ロード, ブーメラン, ユニットナンバーA-
110, クラレ インディア プライベートリミ
テッド内 Mumbai (IN). 片岡 直樹(KATAOKA,
Naoki); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7
471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
下 浩幸(SHIMO, Hiroyuki); 〒1000004 東京都
千代田区大手町2丁目6-4 常盤橋タワ
ー株式会社クラレ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人:弁理士法人せとうち国際特許事
務所 (SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT
- FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目
9番1号 グロース第2ビル Okayama (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).

(54) Title: MULTILAYER FILM FOR VACUUM HEAT INSULATOR, VAPOR DEPOSITED MULTILAYER FILM FOR VACUUM HEAT INSULATOR, MULTILAYER STRUCTURE FOR VACUUM HEAT INSULATOR, VACUUM PACKAGING BAG, AND VACUUM HEAT INSULATOR

(54) 発明の名称: 真空断熱材用多層フィルム、真空断熱材用蒸着多層フィルム、真空断熱材用多層構造体、真空包装袋及び真空断熱材

(57) Abstract: Provided is a multilayer film for a vacuum heat insulator, which comprises an ethylene-vinyl alcohol copolymer layer (A), an adhesive layer (B) and a thermoplastic resin layer (C) in the stated order. The ethylene-vinyl alcohol copolymer layer (A) contains an ethylene-vinyl alcohol copolymer (a) having an ethylene unit content of 20-30 mol% as a primary component. The adhesive layer (B) contains an adhesive resin (b) as a primary component. The thermoplastic resin layer (C) contains polyethylene (c) as a primary component and is stretched at a stretching ratio of 3-12 times in at least one axial direction. The multilayer film can reduce the defect ratio when a vacuum heat insulator is produced and reduce the defect ratio after a vacuum heat insulator is bent.

(57) 要約: エチレン-ビニルアルコール共重合体層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)をこの順で備え、エチレン-ビニルアルコール共重合体層(A)が、エチレン単位含有量が20モル%以上30モル%以下であるエチレン-ビニルアルコール共重合体(a)を主成分として含み、接着層(B)が接着性樹脂(b)を主成分として含み、熱可塑性樹脂層(C)がポリエチレン(c)を主成分として含み、少なくとも一軸方向に3倍以上、12倍以下延伸された真空断熱材用多層フィルムである。当該多層フィルムによれば、真空断熱材の製造時の不良率及び真空断熱材を屈曲した後の不良率を低減できる。

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：

真空断熱材用多層フィルム、真空断熱材用蒸着多層フィルム、真空断熱材用多層構造体、真空包装袋及び真空断熱材

技術分野

[0001] 本発明は真空断熱材用多層フィルム、真空断熱材用蒸着多層フィルム、真空断熱材用多層構造体、真空包装袋及び真空断熱材に関する。

背景技術

[0002] 従来、冷蔵庫用の断熱材や住宅断熱壁用の断熱パネル、貯湯タンクの断熱材として、ポリウレタンフォームを用いた断熱材が使われてきた。これに代わるより優れた材料として、高湿度下でもガスバリア性を有するラミネートフィルムと熱伝導率の低いグラスファイバーなどの芯材とで構成される真空断熱材が使われはじめている。ガスバリア材としては主としてアルミニウム箔が用いられているが、アルミニウムが熱の良導体であることから、フィルム中のアルミニウム部分を通過する熱量が大きく、断熱性能が低下してしまうという欠点があった。この欠点を解消するために、アルミニウム箔の代りに薄いアルミニウム蒸着層を有するポリエステルフィルムやエチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略称することがある）フィルム等の高ガスバリアフィルムが検討されている。

[0003] これらの高ガスバリアフィルムは屈曲によりガスバリア性が低下してしまう場合がある。かかる屈曲によるガスバリア性の低下を抑制する手法として、例えば、特許文献1には、ポリビニルアルコール系重合体を含む基材フィルムと、この基材フィルムに積層される金属蒸着層とを備える蒸着フィルムであって、上記金属蒸着層の電子顕微鏡で測定される平均粒径が、150nm以下であることを特徴とする蒸着フィルムが、屈曲によるガスバリア性の低下を抑制できることが記載されている。また、別の手法として、特許文献2には、二軸延伸ポリビニルアルコール系樹脂フィルム上に、無機蒸着層及

び変性ポリビニルアルコールを含むオーバーコート層を備える多層構造体が耐屈曲性に優れることが記載されている。

[0004] また、EVOH層にアルミニウムを蒸着する際に、EVOH層が熱収縮する場合があります、蒸着時の熱収縮シワやたるみが発生する場合があります。このような課題を解決する手段として、特許文献3には、ポリプロピレンとエチレン-ビニルアルコール共重合体を共押出しし、二軸延伸することで蒸着時の熱収縮シワやたるみを低減し、ラミネーションフィルム生産性の向上が確認されたと記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/125564号
特許文献2：国際公開第2021/039646号
特許文献3：特開2019-135094号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来の高ガスバリアフィルムを真空断熱材の材料として用いた場合、真空断熱材作製時や、真空断熱材の屈曲時にガスバリア性の低下が生じる割合、すなわち不良率に改善の余地があり、さらなる歩留まりの改善が求められていた。本発明は、このような事情に基づいてなされたものであり、真空断熱材の製造時の不良率及び真空断熱材を屈曲した後の不良率を低減できる真空断熱材用多層フィルム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

[0007] 本発明によれば上記目的は、

[1] EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)をこの順で備え、EVOH層(A)が、エチレン単位含有量が20モル%以上30モル%以下であるEVOH(a)を主成分として含み、接着層(B)が接着性樹脂(b)を主成分として含み、熱可塑性樹脂層(C)がポリエチレン(c

)を主成分として含み、少なくとも一軸方向に3倍以上、12倍以下延伸された真空断熱材用多層フィルム；

[2] EVOH層(A)の平均厚みが10 μ m以下である、[1]の真空断熱材用多層フィルム；

[3] EVOH(a)のISO1133-1:2011に記載の方法に準拠して測定した210 $^{\circ}$ C、2160g荷重におけるメルトフローレートが1g/10分以上10g/10分以下である、[1]又は[2]の真空断熱材用多層フィルム；

[4] EVOH層(A)が、エチレン単位含有量が30モル%を超えるEVOHを含まない、[1]～[3]のいずれかの真空断熱材用多層フィルム；

[5] EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)が共押出されてなる、[1]～[4]のいずれかの真空断熱材用多層フィルム；

[6] [1]～[5]に記載の真空断熱材用多層フィルムにおける、EVOH層(A)の接着層(B)が積層される面とは反対の表面側に無機蒸着層(D)を有する、真空断熱材用蒸着多層フィルム；

[7] 無機蒸着層(D)の主成分がアルミニウムであり、EVOH層(A)に接する面側から順に、酸化アルミニウム層(D1)及びアルミニウム層(D2)を連続して有し、酸化アルミニウム層(D1)の深さ方向の元素分析において、走査型X線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値(O/A)_{MAX}が0.5以上2.0以下であり、アルミニウム層(D2)の深さ方向の元素分析において、走査型X線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最小値(O/A)_{MIN}が0.5未満である、[1]～[6]のいずれかの真空断熱材用蒸着多層フィルム；

[8] [1]～[7]のいずれかの真空断熱材用多層フィルムまたは真空断熱材用蒸着多層フィルムに、熱可塑性樹脂層(E)を積層させてなる、真空断熱材用多層構造体；

[9] 熱可塑性樹脂層(E)がポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、

ポリプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、[8]の真空断熱材用多層構造体；

[10] 前記真空断熱材用多層フィルムまたは前記真空断熱材用蒸着多層フィルムと熱可塑性樹脂層(E)との間に、接着剤層を備える、[8]又は[9]の真空断熱材用多層構造体；

[11] [8]～[10]のいずれかの真空断熱材用多層構造体を含む、真空包装袋；

[12] [11]の真空包装袋と、前記真空包装袋の内部に配置された芯材とを備え、前記真空包装袋の内部が減圧されている、真空断熱材；
を提供することで達成される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、真空断熱材の製造時の不良率及び真空断熱材を屈曲した後の不良率を低減できる、真空断熱材用多層フィルム、並びに当該多層フィルムを用いた真空断熱材用蒸着多層フィルム、真空断熱材用多層構造体、真空包装袋及び真空断熱材を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において、「ガスバリア性」とは主に酸素バリア性を意味する。また、屈曲保管後の熱伝導率が低く抑えられている性質を「屈曲保管性」と表現する場合がある。

「主成分」とは、質量基準で最も含有量の多い成分をいう。

また、本明細書において、層構成を表す際、「/」は直接積層されていることを表し、「//」は、直接又は接着剤層を介して積層されていることを表す。

「最表層」とは、表と裏とを区別して、表側に存在する層のみに限定されるものではない。すなわち、二層以上の層からなる多層フィルム、蒸着多層フィルム又は多層構造体は、一方の面側の最表層と、他方の面側の最表層の2つの最表層を有する。また、袋状、容器状等、内側と外側との区別がある構造の場合、内側の最表層を最内層といい、外側の最表層を最外層というこ

ともある。

「平均厚み」とは、任意の5カ所において測定される厚みの平均値をいう。

本発明の真空断熱材用多層フィルムのことを、単に「多層フィルム」と表現する場合がある。

[0010] <真空断熱材用多層フィルム>

本発明の真空断熱材用多層フィルムは、EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)をこの順で備え、EVOH層(A)が、エチレン単位含有量が20モル%以上30モル%以下であるEVOH(a)を主成分として含み、接着層(B)が接着性樹脂(b)を主成分として含み、熱可塑性樹脂層(C)がポリエチレン(c)を主成分として含み、少なくとも一軸方向に3倍以上、12倍以下延伸されたものである。ここで、「EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)をこの順で備え」とは、EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)がこの順で積層されていれば、各層間に別の層を有していてもよいが、各層は直接積層、すなわち、EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)がこの順に直接積層していることが好ましい。このような多層フィルムを用いることにより、真空断熱材の製造時の不良率及び真空断熱材を屈曲した後の不良率が低減する。この理由は定かではないが、以下の理由が推測される。

[0011] 真空断熱材製造時及び真空断熱材屈曲時の不良は、グラスファイバー等の芯材が多層フィルムを突き破ることが1つの原因であり、本発明の真空断熱材用多層フィルムは、EVOH層(A)、接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)をこの順で備えることで、良好な突刺強度を有するため、芯材が突き抜けることを抑制できる傾向となり、歩留まりが向上していると考えられる。また、本発明の真空断熱材用多層フィルムがこのような層構成を有することで、例えば、コスト削減のためにEVOH層(A)の平均厚みを薄くしようとした際に、EVOH層単層では薄くできない程度まで薄くすることができ、さらに、EVOH層(A)を薄くしたとしても十分な突刺強度を維

持できるため、本発明の一実施形態においては、コスト削減しつつ高い歩留まりを実現することができる。

[0012] また、特許文献3に記載されたポリプロピレンを用いた多層フィルムであっても、芯材が突き抜けることを多少抑制できるが、ポリプロピレンは硬度が高いため真空断熱材製造時及び真空断熱材屈曲時に、真空断熱材のエッジ部分の蒸着層にクラック等のダメージが生じる割合が高く、高いレベルでの歩留まりの向上を達成することが困難となる。一方、本発明の多層フィルムはポリエチレン(c)を主成分として含む熱可塑性樹脂層(C)を備えるため、ポリプロピレンと比べて多層フィルムの柔軟性が向上し、真空断熱材の製造時の不良率及び真空断熱材を屈曲した後の不良率を低減できる傾向となると考えられる。

[0013] また、本発明の多層フィルムが少なくとも一軸方向に3倍以上、12倍以下延伸されていることで、EVOH層(A)の熱収縮等を抑制することができ、真空断熱材の製造時の不良率を低減できる傾向となる。また、EVOH層(A)、接着層(B)及びポリエチレン(c)を主成分として含む熱可塑性樹脂層(C)をこの順に備え、少なくとも一軸方向に3倍以上、12倍以下延伸された構成を備える多層フィルムであっても、EVOH層(A)に含まれるEVOHのエチレン単位含有量が30モル%を超える場合、真空断熱材製造時及び真空断熱材屈曲時の不良率が上昇してしまうことが分かった。この傾向は、例えば、EVOH層を単層で用いるケース等には見られない、本発明の多層フィルムで適用される構成において見られる特有の効果であることが分かった。この理由は定かではないが、本発明の多層フィルムの層構成においては、EVOH層(A)の樹脂の特性(突刺強度等)の僅かな違いが不良率に大きな影響を与えること、及び、後述する無機蒸着層(D)との接着性の僅かな強さの違いが不良率に大きな影響を与えているものと考えられる。上記理由から、本発明の多層フィルムは、エチレン単位含有量が20モル%以上30モル%以下と、比較的低いEVOH(a)を主成分とすることで、真空断熱材製造時及び真空断熱材屈曲時の不良率を低減することがで

きるという驚くべき効果を奏する傾向となる。

[0014] (EVOH層(A))

EVOH層(A)は、エチレン単位含有量が20モル%以上30モル%以下であるEVOH(a)を主成分として含む。EVOH(a)を主成分とすることで、多層フィルムの突刺強度が向上するとともに、EVOH層(A)と、後述する無機蒸着層(D)との接着性が向上する。その結果、真空断熱材の不良率及び屈曲後の不良率が低下する。さらに、得られる真空断熱材の屈曲保管後の熱伝導率も低下する。EVOH(a)を構成するEVOHとして1種又は2種以上を用いることができる。

[0015] EVOH(a)は、通常、エチレンービニルエステル共重合体をケン化することで得ることができる。エチレンービニルエステル共重合体の製造及びケン化は、公知の方法により行うことができる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的であるが、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル及びバーサティック酸ビニル等のその他の脂肪酸ビニルエステルであってもよい。

[0016] EVOH(a)のエチレン単位含有量は20モル%以上であり、22モル%以上が好ましく、23モル%以上がより好ましく、25モル%以上であってもよい。また、EVOH(a)のエチレン単位含有量は30モル%以下であり、28モル%以下が好ましい。EVOH(a1)のエチレン単位含有量が20モル%以上であると、柔軟性が向上することで屈曲させた際に、後述する無機蒸着層(D)に与えるダメージが低減され、真空断熱材の屈曲後の不良率が低下する傾向にある。エチレン単位含有量が30モル%以下であると、前記多層フィルムの突刺強度が高くなる傾向にある。また、真空断熱材の屈曲前後の不良率がともに低下する傾向にある。さらに、真空断熱材の屈曲保管後の熱伝導率もさらに低下する傾向にある。EVOHのエチレン単位含有量は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

[0017] EVOH(a)のケン化度(ビニルアルコール単位及びビニルエステル単

位の合計に対するビニルアルコール単位の割合（モル％）は、90モル％以上が好ましく、98モル％以上がより好ましく、99モル％以上がさらに好ましい。一方、ケン化度は、100モル％以下であってもよい。EVOHのケン化度は、核磁気共鳴（NMR）法により求めることができる。ケン化度が上記範囲内であることで、前記多層フィルムの高湿度下でのガスバリア性が向上する傾向にある。

[0018] EVOH (a) は、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン、ビニルエステル及びそのケン化物以外の他の単量体由来の単位を有していてもよい。EVOH (a) が前記他の単量体単位を有する場合、EVOH (a) の全構造単位に対するその含有量は、30モル％以下であることが好ましく、15モル％以下であることがより好ましく、5モル％以下であることがさらに好ましく、1モル％以下であることが特に好ましく、他の単量体単位を含んでいなくてもよい。また、EVOH (a) が上記他の単量体由来の単位を有する場合、その下限は0.05モル％以上であってもよいし0.1モル％以上であってもよい。上記他の単量体由来の単位を含む場合は突刺強度が低下する傾向にあり、真空断熱材の製造時の不良率が上昇する懸念があるため、EVOH (a) は上記他の単量体由来の単位を含まないことが好ましい。前記他の単量体としては、例えば、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等のアルケン；3-アシロキシ-1-プロペン、3-アシロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4-アシロキシ-1-ペンテン、5-アシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4-アシロキシ-1-ヘキセン、5-アシロキシ-1-ヘキセン、6-アシロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン等のエステル基を有するアルケン又はそのケン化物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和酸又は

その無水物、塩、又はモノ若しくはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等ビニルシラン化合物；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

[0019] EVOH (a) は、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化、オキシアルキレン化等の手法で後変性されていてもよい。

[0020] EVOH (a) のISO 1133-1:2011に記載の方法に準拠して測定した210°C、2160g荷重におけるメルトフローレートが1g/10分以上10g/10分以下であることが好ましく、1g/10分以上8g/10分以下がより好ましい。

[0021] EVOH層(A)は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、例えば、ブロッキング防止剤、加工助剤、EVOH (a) 以外の樹脂、カルボン酸化合物、リン酸化合物、ホウ素化合物、金属塩、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、界面活性剤、乾燥剤、架橋剤、各種繊維等の補強剤等のその他成分を含有してもよい。その他成分の含有量は、EVOH層(A)において5質量%以下であっても、3質量%以下であっても、1質量%以下であっても、0.5質量%以下であってもよい。

[0022] EVOH層(A)はEVOH (a) 以外の樹脂として、エチレン単位含有量が30モル%を超えるEVOHを含まないことが好ましい。また、EVOH (a) はエチレン単位含有量が異なる2種類以上のEVOHを含んでもよいが、EVOH (a) を構成するEVOHのエチレン単位含有量は同じであることが、延伸時の厚み斑を低減し、結果として真空断熱体の屈曲保管後の熱伝導率の上昇を抑制できる観点から好ましい。

[0023] EVOH層(A)を構成する樹脂としてEVOH(a)が占める割合は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましく、99質量%以上であってもよく、EVOH層(A)を構成する樹脂は実質的にEVOH(a)のみから構成されていてもよく、EVOH(a)のみから構成されていてもよい。また、EVOH層(A)においてEVOH(a)が占める割合は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましく、99質量%以上であってもよい。

[0024] EVOH層(A)の平均厚みの下限としては、0.1 μm 以上が好ましく、0.3 μm 以上がより好ましく、0.7 μm 以上がさらに好ましく、1.5 μm 以上がよりさらに好ましく、2 μm 以上又は2.5 μm 以上であってもよい。EVOH層(A)の平均厚みが上記下限以上であることで、前記多層フィルムの突刺強度がさらに高くなる傾向にある。また、真空断熱材の屈曲前後の不良率もさらに低下する傾向となる。さらに、真空断熱材の屈曲保管後の熱伝導率もさらに低下する傾向となる。EVOH層(A)の平均厚みの上限としては、10 μm 以下が好ましく、8 μm 以下がより好ましく、7 μm 以下がよりさらに好ましく、5 μm 以下が特に好ましく、4 μm 以下が最も好ましい。EVOH層(A)の平均厚みが上記上限以下であることで、真空断熱材の屈曲前後の不良率がともに低下する傾向にある。また、EVOH層(A)を薄くすることでEVOH(a)の使用量が低減し、コストが削減される。特に、EVOH層(A)の平均厚みを10 μm 以下とすることは、後述する接着層(B)及び熱可塑性樹脂層(C)を有する多層フィルムを延伸することで初めて達成できる平均厚みであり、例えば、EVOH層単層で延伸をしてもEVOH層の平均厚みを10 μm 以下とすることは困難である。なお、EVOH層(A)の平均厚みとは延伸後の平均厚みを意味する。

[0025] EVOH層(A)は、単層からなってもよく、複数の層からなってもよい。EVOH層(A)が複数の層からなる場合、合計平均厚みが上記

範囲であることが好ましい。

[0026] (接着層 (B))

接着層 (B) は接着性樹脂 (b) を主成分として含む。これにより前記真空断熱材用多層フィルムの層間接着性が向上する傾向にある。接着層 (B) 中の接着性樹脂 (b) の含有量は50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上、99質量%以上又は99.9質量%以上であってもよい。接着層 (B) 中の接着性樹脂 (b) の含有量は100質量%以下であってもよく、99.99質量%以下であってもよい。

[0027] 接着性樹脂 (b) として、カルボキシ基、カルボン酸無水物基又はエポキシ基を有するポリエチレンが好ましく、カルボン酸無水物基を有するポリエチレンがより好ましい。

[0028] カルボキシ基を含有するポリエチレンとしては、アクリル酸やメタクリル酸を共重合したポリエチレン等が挙げられる。このとき、アイオノマーに代表されるようにポリエチレン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在していてもよい。カルボン酸無水物基を有するポリエチレンとしては、無水マレイン酸やイタコン酸でグラフト変性されたポリエチレンが挙げられる。また、エポキシ基を有するポリエチレンとしては、グリシジルメタクリレートと共重合したポリエチレンが挙げられる。中でも、好ましくは無水マレイン酸等のカルボン酸無水物基を有するポリエチレンを用いることができる。

[0029] 接着性樹脂 (b) のISO 1133-1:2011に記載の方法に準拠して測定した210℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.1~20g/10分が好ましく、1~10g/10分がより好ましい。接着性樹脂 (b) のメルトフローレートが前記範囲であると、製膜安定性が良好になる傾向にある。

[0030] 接着層 (B) の平均厚みは、工業的な生産性、品質安定性の観点から、0.1~20μmが好ましく、0.3~10μmがより好ましく、0.5~5

μm がさらに好ましく、 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ であってもよい。接着層(B)の平均厚みとは延伸後の平均厚みを意味する。

[0031] (熱可塑性樹脂層(C))

熱可塑性樹脂層(C)はポリエチレン(c)を主成分として含む。ポリエチレン(c)を主成分とすることで、前記多層フィルムの突刺強度が向上するため、真空断熱材の屈曲前後の不良率がともに低下する。また、前記多層フィルムの性能を維持しつつ、延伸倍率を高めることができるため、薄膜化が可能となり、コストを削減できる。熱可塑性樹脂層(C)中のポリエチレン(c)の含有量は50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上、99質量%以上又は99.9質量%以上であってもよい。熱可塑性樹脂層(C)中のポリエチレン(c)の含有量は100質量%以下であってもよく、99.99質量%以下であってもよい。

[0032] ポリエチレン(c)は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)及び高密度ポリエチレン(HDPE)から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、直鎖状低密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種であること又は直鎖状低密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種と高密度ポリエチレンとの混合物であることがより好ましい。

[0033] 前記直鎖状低密度ポリエチレンは、メタロセン触媒を用いて重合された、エチレン重合体又はエチレン共重合体であってもよい。メタロセン触媒を用いて重合された、エチレン重合体又はエチレン共重合体とは、エチレンの単独重合体又はエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンの共重合体であって、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも1個以上有する、周期律表4族の遷移金属、好ましくはジルコニウムの化合物、有機アルミニウムオキシ化合物及び必要により添加される各種成分から形成される触媒の存在下に、エチレンを重合又はエチレンと前記 α -オレフィンとを共重合す

ることによって製造されるものである。

[0034] ポリエチレン (c) の ISO 1133-1 : 2011 に記載の方法に準拠して測定した 210℃、2160 g 荷重におけるメルトフローレートが 0.1~20 g/10分が好ましく、0.1~10 g/10分がより好ましく、0.1~5 g/10分がさらに好ましく、0.1~3 g/10分であってもよい。ポリエチレン (c) のメルトフローレートが前記範囲であると、製膜安定性が良好になる傾向となる。

[0035] 熱可塑性樹脂層 (C) の平均厚みは、5~200 μm が好ましく、7~100 μm がより好ましく、10~50 μm がさらに好ましい。なお、熱可塑性樹脂層 (C) の平均厚みとは、延伸後の平均厚みを意味する。

[0036] 本発明の多層フィルムにおいて、熱可塑性樹脂層 (C) は、一層でも複数層設けられていてもよい。なお、熱可塑性樹脂層 (C) が複数層設けられる場合、同一の材料で設けられた熱可塑性樹脂層 (C) が連続して積層されている場合は、一層としてみなす。例えば、EVOH層 (A) を「A」、接着層 (B) を「B」、熱可塑性樹脂層 (C) を「C」とすると、C/C/C/B/A の多層フィルムについて、熱可塑性樹脂層 (C) の材料が全て同一であった場合、上記多層フィルムは C/B/A の多層フィルムとみなし、熱可塑性樹脂層 (C) の一層当たりの平均厚みは三層の各平均厚みの合計とする。一方、前記例において熱可塑性樹脂層 (C) の材料が異なる場合は、それぞれ独立した層として考慮するものとする。

[0037] (その他)

本発明の真空断熱材用多層フィルムは、EVOH層 (A)、接着層 (B) 及び熱可塑性樹脂層 (C) をこの順で備えており、EVOH層 (A)、接着層 (B) 及び熱可塑性樹脂層 (C) がこの順で直接積層されている構成を備えることが好ましい。本発明の多層フィルムの層構成の具体例としては、例えば、C/B/A、C/B/A/B/A、A/B/C/B/A、C/B/A/B/C/B/A、C/C/B/A、C/C/C/B/A 等が挙げられ、中でも、C/B/A、C/C/B/A、C/C/C/B/A であることが工業

的な生産性の観点から好ましい。複数層の熱可塑性樹脂層（C）を有する場合、HDPE層、LDPE層またはLLDPE層並びにHDPE及びLDPEまたはLLDPEを含む層等が積層されている態様が好ましい。

[0038] 本発明の多層フィルムの全体平均厚みは、真空断熱材の用途に応じて適宜設定することができる。全体平均厚みは10 μ m以上が好ましく、15 μ m以上がより好ましく、20 μ m以上がさらに好ましい。全体平均厚みが10 μ m以上であることで、工業的な生産性及び機械物性が向上する傾向となる。また、全体平均厚みは300 μ m以下が好ましく、150 μ m以下がより好ましく、100 μ m以下がさらに好ましく、50 μ m以下が特に好ましい。全体平均厚みが300 μ m以下であることで、工業的な生産性及び経済性が向上する傾向となる。なお、前記多層フィルムの全体平均厚みは、延伸後の平均厚みを意味する。

[0039] 本発明の多層フィルムを製造する方法は、特に限定されないが、それぞれの樹脂を別々のダイ又は共通のダイから押出して積層する従来の共押出法が好ましい。共押出法を採用することで、ガスバリア性及び柔軟性等のフィルム特性、工程通過性（膜厚斑の低減）並びに経済性（少ない工程で目的の構成（例えばEVOH層（A）の薄膜化等）を達成しやすい）を高いレベルでバランスをとることができる。したがって、本発明の多層フィルムはEVOH層（A）、接着層（B）及び熱可塑性樹脂層（C）が共押出されてなる構成を含むものであることが好ましい。共押出法としては、共押出キャスト成形、共押出インフレーション成形、共押出コート成形等が挙げられ、中でも、環状ダイを用いたインフレーション成形が好ましい。インフレーション成形は、コスト面においても好ましい。本発明の多層フィルムを製造する際にインフレーション成形を用いる場合、インフレーション成形方法としては公知の手段を用いることができる。

[0040] 本発明の多層フィルムは、少なくとも一軸方向に3倍以上12倍以下延伸されている。本発明の多層フィルムの延伸が3倍未満であると、延伸による厚みムラが生じたり、ガスバリア性が低下したりする傾向となる。一方、本

発明の多層フィルムの延伸が12倍超であると、延伸後の膜面が悪化する傾向となる。本発明の多層フィルムは、少なくとも一軸方向に4倍以上延伸されていることが好ましく、5倍以上延伸されていることがより好ましい。また、本発明の多層フィルムは、少なくとも一軸方向に10倍以下延伸されていることが好ましく、8倍以下延伸されていることがより好ましい。本発明の多層フィルムは、一軸方向に延伸されていても二軸に延伸されていてもよいが、一軸延伸であることが好ましく、縦方向（MD方向）の一軸延伸であることが特に好ましい。この場合、幅方向（TD方向）には実質的に延伸されないことが好ましい。また、本発明の多層フィルムが二軸延伸されている場合にも、主として縦方向（MD方向）に延伸されていることが好ましく、縦方向（MD方向）の延伸倍率と幅方向（TD方向）の延伸倍率の比（MD/TD）は3以上が好ましく、4以上がより好ましく、5以上がさらに好ましい。また、延伸倍率の比（MD/TD）は12以下であってもよい。

[0041] 前記多層フィルムの延伸方法としては、特に限定されず、例えば、テンター延伸法、チューブラー延伸法、ロール延伸法等が例示される。一軸延伸する場合、ロール延伸法等を採用することができる。一軸に延伸する際の温度は、一般に50～130℃の温度範囲が採用される。二軸延伸する場合、テンター延伸法等を採用することができる。同時二軸延伸の場合、温度は70～100℃の温度範囲であると、延伸斑の少ない二軸延伸フィルムが得られる。逐次二軸延伸では、縦方向（MD方向）に延伸する場合には70～100℃、幅方向（TD方向）に延伸する場合は80～120℃の温度範囲を採用することで、延伸斑の少ない二軸延伸フィルムが得られる。

[0042] JIS Z 1707：2019に準拠して測定される前記多層フィルムの突刺強度が2.7N以上であることが好ましく、3.3N以上であることがより好ましい。突刺強度が2.7N以上であると真空断熱材の不良率が低下する傾向にある。突刺強度は12N以下であってもよい。

[0043] <真空断熱材用蒸着多層フィルム>

本発明の真空断熱材用蒸着多層フィルムは、前記多層フィルムのEVOH

層（A）の接着層（B）が積層される面とは反対の表面側に無機蒸着層（D）を有する。

[0044]（無機蒸着層（D））

無機蒸着層（D）は、酸素や水蒸気に対するバリア性を有する層である。本発明の蒸着多層フィルムは無機蒸着層（D）を含むことで、ガスバリア性が良好となり、長期に渡り高い真空状態を維持される傾向となる。無機蒸着層（D）は無機物を蒸着することで形成でき、EVOH層（A）の表面に直接積層されていることが好ましい。これにより、前記多層フィルムと無機蒸着層（D）の接着性がさらに良好となる傾向となる。主成分として含まれる無機物としては、金属（例えば、アルミニウム）、金属酸化物（例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム）、金属窒化物（例えば、窒化ケイ素）、金属窒化酸化物（例えば、酸窒化ケイ素）、または金属炭化窒化物（例えば、炭窒化ケイ素）等が挙げられる。中でも、主成分がアルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、または窒化ケイ素である無機蒸着層（D）が、工業的な生産性の観点から好ましく、主成分がアルミニウムである無機蒸着層（D）がより好ましい。

[0045] 主成分がアルミニウムである無機蒸着層（D）として、EVOH層（A）に接する面側から順に、酸化アルミニウム層（D1）及びアルミニウム層（D2）を連続して有し、酸化アルミニウム層（D1）の深さ方向の元素分析において、走査型X線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ が0.5以上2.0以下であり、アルミニウム層（D2）の深さ方向の元素分析において、走査型X線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最小値 $(O/A1)_{MIN}$ が0.5未満であるものが好ましい。

[0046] 酸化アルミニウム層（D1）とアルミニウム層（D2）の間には、明確な界面が存在するものではない。また、酸化アルミニウム層（D1）及びアルミニウム層（D2）の各層においては、通常、元素組成は一定ではない。酸化アルミニウム層（D1）からアルミニウム層（D2）にかけて、酸素元

素の含有比率が徐々に低下している。換言すれば、無機蒸着層（D）においては、中間層部分（アルミニウム層（D2））の酸素元素の含有比率が相対的に低くなっている。そして、無機蒸着層（D）においては、EVOH層（A）に接する面から所定厚さの領域（酸化アルミニウム層（D1））が、中間層部分（アルミニウム層（D2））と比べて相対的に酸素元素の含有比率が高くなっている。なお、無機蒸着層（D）における、EVOH層（A）に接する面とは反対側の面から所定厚さの領域に、中間層部分（アルミニウム層（D2））と比べて相対的に酸素元素の含有比率が高い酸化アルミニウム層（D3）が形成されていてもよい。酸化アルミニウム層（D3）が形成されている場合、酸化アルミニウム層（D1）におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ と、酸化アルミニウム層（D3）におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比 $(O/A1)$ とは、どちらの値が大きくてもよい。すなわち、酸化アルミニウム層（D1）におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ は、酸化アルミニウム層（D1）における最大値であり、無機蒸着層（D）における最大値と必ずしも一致するものではない。

[0047] 酸化アルミニウム層（D1）の深さ方向の元素分析において、走査型X線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ は、0.5以上2.0以下であり、0.8以上1.8以下が好ましく、1.1以上1.5以下がより好ましい。酸化アルミニウム層（D1）におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ が上記範囲であることで、EVOH層（A）に対する無機蒸着層（D）の接着性がさらに高まる傾向となり、真空断熱材の屈曲前後の不良率がさらに低減される傾向となる。また、真空断熱材の屈曲保管性がさらに高まる傾向となる。

[0048] 酸化アルミニウム層（D1）の深さ方向の元素分析においてアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ が観測される位置は、EVOH層（A）に接する面から、0nm以上20nm以下の範囲に存在

することが好ましく、0 nm以上15 nm以下の範囲に存在することがより好ましい。

[0049] アルミニウム層 (D2) の深さ方向の元素分析において、走査型X線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最小値 $(O/A1)_{MIN}$ が0.5未満であり、0.001以上0.5未満が好ましく、0.003以上0.2未満がより好ましく、0.005以上0.10未満がさらに好ましく、0.01以上0.06未満がよりさらに好ましい。アルミニウム層 (D2) におけるアルミニウム元素 (A1) に対する酸素元素 (O) のモル比の最小値 $(O/A1)_{MIN}$ が上記範囲であることで、前記蒸着多層フィルムのガスバリア性が高まる傾向にある。また、真空断熱材の屈曲前後の不良率がさらに低減される傾向となる。さらに、真空断熱材の屈曲保管性がさらに高まる傾向にある。

[0050] 無機蒸着層 (D) の平均厚みは、30 nm以上100 nm以下が好ましい。当該平均厚みの下限は、35 nm以上がより好ましく、45 nm以上がさらに好ましい。無機蒸着層 (D) の平均厚みが上記下限以上であることで、前記蒸着多層フィルムのガスバリア性が高まる傾向にある。また、真空断熱材の屈曲前後の不良率がさらに低減される傾向となる。さらに、真空断熱材の屈曲保管性がさらに高まる傾向にある。無機蒸着層 (D) の平均厚みの上限は、90 nm以下がより好ましく、80 nm以下、70 nm以下又は60 nm以下であってもよい。

[0051] 無機蒸着層 (D) の形成方法は、特に限定されず、真空蒸着法 (例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法等)、スパッタリング法やイオンプレーティング法等の物理気相成長法; 熱化学気相成長法 (例えば、触媒化学気相成長法)、光化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法 (例えば、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、表面波プラズマ、電子サイクロトロン共鳴、デュアルマグネトロン、原子層堆積法等)、有機金属気相成長法等の化学気相成長法が挙げられる。

[0052] 酸化アルミニウム層 (D1) 及びアルミニウム層 (D2) を有する無機蒸

着層（D）は、例えば真空蒸着法を用いて効果的に設けることができる。例えば、前記多層フィルムのEVOH層（A）の表面に対してアルミニウムの真空蒸着を行う際、前記多層フィルムに向けて微量の酸素ガスを供給しながら蒸着を行う。これにより、EVOH層（A）表面に、アルミニウム元素が酸化アルミニウムの形態で積層し、酸化アルミニウム層（D1）が形成される。酸化アルミニウム層（D1）におけるアルミニウム元素（Al）に対する酸素元素（O）のモル比の最大値 $(O/Al)_{MAX}$ は、前記多層フィルムに吹き付ける酸素ガスの供給量等により制御することができる。前記多層フィルムへの酸素ガスの供給量としては、例えば20 mL/分以上180 mL/分以下とすることができる。但し、アルミニウムの蒸着速度等に応じ、好適な酸素ガスの供給量は適宜調整される。なお、真空蒸着法により、酸化アルミニウム層（D1）及びアルミニウム層（D2）を有する無機蒸着層（D）が設けられた蒸着多層フィルムは、空気雰囲気中に晒されることなどにより、通常無機蒸着層（D）の表面に酸化被膜が形成され、この酸化被膜が酸化アルミニウム層（D3）となり得る。

[0053] 蒸着を行う前に、EVOH層（A）の表面をプラズマ処理してもよい。プラズマ処理は公知の方法を用いることができ、大気圧プラズマ処理が好ましい。大気圧プラズマ処理における放電ガスとしては、例えば窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられる。

[0054] （層構成等）

前記蒸着多層フィルムの層構成は、EVOH（A）の接着層（B）が積層される面とは反対の表面側に無機蒸着層（D）が備えられていれば特に限定されず、C/B/A/D、C/B/A/B/A/D、A/B/C/B/A/D、C/B/A/B/C/B/A/D、C/C/B/A/D、C/C/C/B/A/D等が挙げられる。中でも、工業的な生産性の観点からC/B/A/D、C/C/B/A/D、C/C/C/B/A/Dであることが好ましい。

[0055] 前記蒸着多層フィルムの全体平均厚みは、真空断熱材の用途に応じて適宜

設定することができる。全体平均厚みは10 μ m以上が好ましく、15 μ m以上がより好ましく、20 μ m以上がさらに好ましい。全体平均厚みが10 μ m以上であることで、工業的な生産性及び機械物性が向上する傾向となる。また、全体平均厚みは300 μ m以下が好ましく、150 μ m以下がより好ましく、100 μ m以下がさらに好ましく、50 μ m以下が特に好ましい。全体平均厚みが300 μ m以下であることで、工業的な生産性及び経済性が向上する傾向となる。

[0056] <真空断熱材用多層構造体>

前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムは、さらに熱可塑性樹脂層（E）を積層させて真空断熱材用多層構造体として用いてもよい。これにより、ヒートシール性、機械強度等の熱可塑性樹脂（E）層を構成する熱可塑性樹脂の種類に応じた特性を付与できる。熱可塑性樹脂層（E）は、前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムの少なくとも一方の面に、直接又は他の層を介して積層される。

[0057] （熱可塑性樹脂層（E））

熱可塑性樹脂層（E）に用いられる熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超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等のポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらを不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等のポリオレフィン；ポリエステル；ポリアミド（共重合ポリアミドも含む）；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；アクリル樹脂；ポリスチレン；ポリビニルエステル；ポリエステルエラストマー；ポリウレタンエラストマー；塩素化ポリスチレン；塩素化ポリプロピレン；芳香族ポリケトン又は脂肪族ポリケトン、及びこれらを還元して得られるポリアルコール；ポリアセター

ル；ポリカーボネート等が挙げられる。中でも、熱可塑性樹脂層（E）がポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリアミド、ポリエステル及びポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0058] 熱可塑性樹脂層（E）中の熱可塑性樹脂の含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、98質量%以上が特に好ましく、熱可塑性樹脂層（E）は、実質的に熱可塑性樹脂のみから構成されていてもよく、熱可塑性樹脂のみから構成されていてもよい。

[0059] 熱可塑性樹脂層（E）がポリオレフィンを含むポリオレフィン層である場合、これらの層は延伸されていない層であってもよく、延伸されている層であってもよい。本発明の多層構造体において、袋状に形成した場合に最内層がポリオレフィン層である場合、ヒートシール性が良好である観点からこれらの層は延伸されていない層であることが好ましい。本発明の多層構造体において、袋状に形成した場合に最外層がポリオレフィン層である場合、機械強度が良好である観点からこれらの層は延伸されていることが好ましい。熱可塑性樹脂層（E）として用いられるポリオレフィン層としては、ポリエチレンを含むポリエチレン層及びポリプロピレンを含むポリプロピレン層が好ましい。

[0060] 熱可塑性樹脂層（E）がポリアミドを含むポリアミド層である場合、当該ポリアミド層は、多層構造体における少なくとも一方の最表層であることが好ましい。本発明の多層構造体においては、袋状に形成した場合に最外層となる層がポリアミド層であってもよい。本発明の多層構造体の一実施形態において、一方の最表層がポリエチレン層であり、他方の最表層がポリアミド層であってもよい。前記ポリアミド層は延伸されていない層であってもよく、延伸されている層であってもよい。

[0061] 熱可塑性樹脂層（E）は、前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムに

直接積層されていてもよく、他の層を介して積層されていてもよい。

[0062] 他の層としては、接着剤層等が挙げられる。すなわち、前記多層構造体が、前記多層フィルムまたは前記蒸着多層フィルムと、熱可塑性樹脂層（E）との間に、接着剤層を備えていてもよい。接着剤層としては、硬化型の接着剤（二液反応型ポリウレタン系接着剤等）からなる層等が挙げられる。接着剤層の平均厚みは、0.1 μm 以上10 μm 以下が好ましく、0.3 μm 以上5 μm 以下がより好ましく、0.5 μm 以上3 μm 以下がさらに好ましい。接着剤層の平均厚みを上記範囲とすることで、十分な接着性を発揮しつつ、多層構造体の軽量化を図ること等ができる。

[0063] 熱可塑性樹脂層（E）の1層当たりの平均厚みとしては、5 μm 以上が好ましく、10 μm 以上がより好ましく、15 μm 以上がさらに好ましく、20 μm 以上、30 μm 以上又は40 μm 以上であってもよい。熱可塑性樹脂層（E）の1層当たりの平均厚みの上限としては、200 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、60 μm 以下であってもよい。熱可塑性樹脂層（E）の1層当たりの平均厚みが上記範囲であることで、熱可塑性樹脂層（E）に求められる機能を発現できる傾向となる。また、熱可塑性樹脂層（E）の1層当たりの平均厚みが上記上限以下であることで、多層構造体の薄膜化を図ること等ができる。

[0064] 本発明の多層構造体は、前記蒸着多層フィルムの無機蒸着層（D）とは別に、前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムに直接又は他の層を介して積層される他の無機蒸着層をさらに備えていてもよい。かかる無機蒸着層は、例えば、熱可塑性樹脂層（E）を基材として用いることにより、設けられていてもよい。すなわち、熱可塑性樹脂層（E）を形成する樹脂フィルムに無機物を蒸着することにより得られた他の蒸着フィルムを前記多層フィルムや前記蒸着多層フィルムと積層させることにより、設けられていてもよい。かかる無機蒸着層を構成する無機物としては、無機蒸着層（D）を構成するものとして上述したものが挙げられる。具体例としては、無機蒸着層（D）を有するポリエチレンテレフタレート（PET）が好適に積層される。

[0065] 本発明の多層構造体は、前記多層フィルムや前記蒸着多層フィルムを2つ以上備えるものであってもよい。この場合、前記多層フィルムや前記蒸着多層フィルムは同一であってもよく、異なってもよい。

[0066] (その他の層)

本発明の多層構造体は、前記多層フィルム、前記蒸着多層フィルム、熱可塑性樹脂層(E)、前記接着剤層、前記他の無機蒸着層以外の他の層を有していてもよい。他の層としては、紙層、金属箔層等が挙げられる。

[0067] (層構成等)

本発明の多層構造体の層構成としては、例えば、

- ・ M L F / / P O
- ・ M L F / / M L F / / P O
- ・ P O / / M L F / / P O
- ・ P O / / M L F / / P O / / P O
- ・ P A / / M L F / / P O
- ・ P O / / M L F / / P O / / P O
- ・ P A / / M L F / / P A / / P O
- ・ P O / / M L F / / M L F / / P O
- ・ P A / / M L F / / M L F / / P O
- ・ P E T / / M L F / / P O
- ・ M - P E T / / M - P E T / / M L F / / P O
- ・ P A / / P E T / / M L F / / P O
- ・ P A / / M - P E T / / M L F / / P O
- ・ P A / / V L F / / M - P E T / / P O
- ・ P A / / M - P E T / / V L F / / M - P E T / / P O
- ・ M - P E T / / V L F / / M - P E T / / P O
- ・ P A / / M - P E T / / M - P E T / / M L F / / P O
- ・ P O / / M - P E T / / M - P E T / / M L F / / P O

等が挙げられる。なお、「MLF」は前記多層フィルム又は前記蒸着多層フ

ィルム、「P O」は前記ポリオレフィン層、「P A」は前記ポリアミド層、「P E T」はP E T層、「M-P E T」は前記P E T層に無機蒸着したものを示す。上記例示した層構成において、任意の位置に他の層が配置されているものも、本発明の多層構造体の一例である。また、前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムの向きは、特に限定されない。例えば、上記（1）の多層構造体の層構成「M L F // P O」が、「A / B / C」の層構成を有する多層フィルムを備える場合、「A / B / C // P O」の層構成であってもよく、「C / B / A // P O」の層構成であってもよいが、無機蒸着層（D）を有する場合、「M L F // P O」は、「D / A / B / C // P O」の層構成であることが好ましい。また、M-P E Tは「無機蒸着層 / P E T」の構成であっても、「P E T / 無機蒸着層」の構成であってもよいが、「M L F」側に無機蒸着層が向いていることが好ましく、M-P E Tの無機蒸着層は、酸化アルミニウム層であるか、酸化ケイ素層であることが好ましい。

[0068] 本発明の多層構造体の平均厚み（多層構造体全体の平均厚み）としては10 μ m以上が好ましく、20 μ m以上、30 μ m以上又は50 μ m以上であってもよい。当該多層構造体の平均厚みが上記下限以上であることで、真空断熱材の屈曲前後の不良率がさらに低減される傾向となる。また、真空断熱材の屈曲保管性がさらに高まる傾向となる。当該多層構造体の平均厚みは1,000 μ m以下が好ましく、500 μ m以下、300 μ m以下、200 μ m以下又は100 μ m以下であってもよい。当該多層構造体の平均厚みが上記上限以下であることで、軽量化を図ること、成形性を高めること等ができる。

[0069] 本発明の多層構造体を製造する方法は特に限定されない。例えば、前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムに対して、熱可塑性樹脂層（E）を形成する樹脂フィルム、前記他の蒸着フィルム等を、ドライラミネート等の公知の手段により積層させることにより多層構造体を得ることができる。その他、前記多層フィルム又は前記蒸着多層フィルムに対して、例えば熔融押出により熱可塑性樹脂層（E）等を積層させることにより多層構造体を得ても

よい。

[0070] <真空包装袋>

本発明の真空包装袋は、本発明の真空断熱材用多層構造体を含む包装袋を備え、上記包装袋の内部が減圧されている。当該真空包装袋は、真空断熱材の外装材として用いられる。このような真空包装袋は、屈曲後及び屈曲保管後におけるガスバリア性の低下が抑制されており、長期に渡り高い真空状態を維持することが可能である。真空包装袋に用いられる多層構造体は、ヒートシール性等の観点からは、熱可塑性樹脂層（E）としてポリエチレン層を最内層に用いる構成とすることが好ましい。このとき、ポリエチレン層は延伸されていないことが好ましい。また、高い機械強度が必要になるケースにおいては熱可塑性樹脂層（E）としてポリアミド層を備える構成であることが好ましい。屈曲保管後のガスバリア性低下をより抑制する観点からは、無機蒸着層（D）はEVOH層（A）よりも外側に配置されていることが好ましい。真空包装袋（外包材）は、例えば、前記多層構造体をヒートシールすることで形成される。

[0071] <真空断熱材>

本発明の真空断熱材は、前記真空包装袋と、その内部に配置された芯材とを備える。真空断熱体において、上記真空包装袋は外包材とも称される。真空断熱材は、保冷、保温が必要な用途に使用されるものである。芯材としては、グラスファイバー、ポリウレタンフォーム等が挙げられる。真空断熱材において、芯材は真空包装袋（外包材）内に真空状態で封入されている。

[0072] 本発明の真空断熱材は、屈曲処理後及び屈曲保管後におけるガスバリア性の低下が抑制されており、長期に渡り高い断熱効果を保持できる。当該真空断熱材は、冷蔵庫、給湯設備、炊飯器等の家電製品用の断熱材；壁部、天井部、屋根裏部、床部等に用いられる住宅用断熱材；車両屋根材；自動販売機等の断熱パネルなどに利用できる。

実施例

[0073] 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれ

らの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0074] [評価方法]

(1) 蒸着多層フィルムの平均厚み

実施例および比較例で得られた蒸着多層フィルムをマイクロトームで切削し、断面観察用の切片を作製した。作製した切片を試料台座にカーボンテープで固定し、加速電圧30kVで30秒間白金イオンスパッタを行った。蒸着多層フィルムの断面を電界放出形透過型電子顕微鏡〔装置：株式会社 日立ハイテクノロジーズ製 SU8000〕で5点観察し、各平均値を蒸着多層フィルムの各層の平均厚みとした。測定条件は、加速電圧：1kV、倍率：20,000倍とした。

[0075] (2) 無機蒸着層 (D) におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比 (O/A1)

実施例及び比較例で得られた蒸着多層フィルムの無機蒸着層 (D) について、アルバック・ファイ株式会社製走査型X線光電子分光分析装置「PHI Quanta SXM」を用いて、アルゴンにて厚み (深さ) 方向にスパッタリングを行いながら、アルミニウム元素に対する酸素元素のモル比 (O/A1) の測定を行った。なお、X線源はAlK α (1486.6eV)、X線ビーム径は100 μ m ϕ (25W、15kV)、測定範囲は横300 μ m \times 縦300 μ m、信号の取り込み角は45 $^{\circ}$ 、真空度は 1×10^{-6} Paの条件で測定を行った。EVOH層 (A) 側に観測される (すなわち、酸化アルミニウム層 (D1) に観測される) 酸素元素のモル比が最大値となる測定点におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比を (O/A1)_{MAX}とし、酸素元素のモル比が最小値となる測定点 (すなち、アルミニウム層 (D2)) におけるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比を (O/A1)_{MIN}とした。

[0076] (3) 突刺強度

JIS Z 1707:2019に準拠し、突刺強度を測定した。具体的には、実施例及び比較例で得られた多層フィルムを23 $^{\circ}$ C/50%RHの条

件下で1週間調湿した後、直径10cmの円形にカットし、治具を用い試験片を固定し、AUTOGRAPH AGS-H（島津製作所製）を用い、直径1.0mm、先端形状半径0.5mmの半円形の針を50mm/分の速度で突き刺し、針が貫通するまでの最大応力を測定し、下記の基準で評価した。

- A : 3.3N以上
- B : 3.3N未満3.0N以上
- C : 3.0N未満2.7N以上
- D : 2.7N未満

[0077] (4) 真空断熱材の不良率

実施例及び比較例で得られた多層構造体を20cm×40cmに裁断して2枚の被覆材を作製し、かかる2枚の被覆材をLLDPE層同士が内面となるように重ね合わせ、3方を10mm幅でヒートシールして3方袋である包装袋を作製した。得られた包装袋の開口部から低熱伝導性の芯材として160℃の雰囲気下で4時間乾燥したグラスファイバーを、吸着剤として酸化カルシウム入り小袋をそれぞれ充填し、真空断熱パネル製造装置（株式会社エヌ・ピー・シー製、KT-500RD型）を用いて温度20℃で内部圧力1.0Paの状態を包装袋を密封し、真空断熱材を300個作製し、23℃、50%RHで1週間保管した。熱伝導率測定装置（英弘精機株式会社製、FOX314型）を用い、真空断熱材の一方の側を38℃とし、他方の面側を12℃として真空断熱材の熱伝導率（mW/(m·k)）を測定した。3.0mW/m·Kより大きくなったものを不良品とし、300個に対する不良率を算出し、不良率を下記の基準で評価した。

- A : 不良率1%以下
- B : 不良率1%より大きく3%以下
- C : 不良率3%より大きく5%以下
- D : 不良率5%より大きい

[0078] (5) 屈曲後の真空断熱材の不良率

上記評価方法（４）で得られた真空断熱材の内、熱伝導率が $3.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ 未満であった真空断熱材について、 $R150$ の鉄板に沿わせて半弧状に折り曲げた後、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ で1週間保管した。半弧状の真空断熱材を平板に押し付け、平らにしたのち、上記と同様に熱伝導率測定装置にて真空断熱材の熱伝導率（ $\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{k})$ ）を測定した。 $3.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ より大きくなったものを不良品とし、 300 個に対する不良率を算出し、不良率を下記の基準で評価した。

- A：不良率1%以下
- B：不良率1%より大きく3%以下
- C：不良率3%より大きく5%以下
- D：不良率5%より大きい

[0079] （６） 屈曲保管後の真空断熱材の熱伝導率

上記評価方法（５）で得られた屈曲後の真空断熱材の内、熱伝導率が $3.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ 未満であった真空断熱材について、 30°C 、 $85\% \text{RH}$ の恒温恒湿機にて120日保管した。 23°C 、 $50\% \text{RH}$ で1週間保管し、半弧状の真空断熱材を平板に押し付け、平らにしたのち、上記と同様に熱伝導率測定装置にて熱伝導度を測定した。評価を2回実施し、2回の評価結果の平均値を試験前の熱伝導率として、保管試験前後の差（保管試験後－保管試験前）を算出し、下記基準で評価した。

- A： $3.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下
- B： $3.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ より大きく $4.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下
- C： $4.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ より大きく $5.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下
- D： $5.0 \text{ mW}/\text{m} \cdot \text{K}$ より大きい

[0080] [使用した材料]

・EVOH（a）

EVOH1：EVOH（エチレン単位含有量（Et）27モル%、ケン化度99.99%、MFR $4.0 \text{ g}/10$ 分（ 210°C 、 2160 g 荷重）、ナトリウムを 200 ppm 含み、リン酸を 10 ppm 含み、ホウ酸を 500 pp

m 含み、酢酸を 200 ppm 含む)

EVOH2 : EVOH (エチレン単位含有量(Et)29モル%、ケン化度99.99%、MFR3.8g/10分(210℃、2160g荷重)、ナトリウムを200ppm含み、リン酸を10ppm含み、ホウ酸を700ppm含み、酢酸を200ppm含む)

EVOH3 : EVOH (エチレン単位含有量(Et)24モル%、ケン化度99.99%、MFR2.2g/10分(210℃、2160g荷重)、ナトリウムを200ppm含み、リン酸を10ppm含み、酢酸を200ppm含む)

・EVOH (a')

EVOH4 : EVOH (エチレン単位含有量(Et)44モル%、ケン化度99.99%、MFR3.3g/10分(210℃、2160g荷重)、酢酸ナトリウムをナトリウムイオン換算で200ppm含み、リン酸を10ppm含み、ホウ酸を1000ppm含み、酢酸を200ppm含む)

・接着性樹脂 (b)

MAhPE : 「アドマー (商標) NF528」 (無水マレイン酸変性ポリエチレン、三井化学株式会社製、MFR (210℃、2160g荷重下) 2.9g/10分、密度0.91g/cm³)

MAhPP : 「アドマー (商標) QF500」 (無水マレイン酸変性ポリプロピレン、三井化学株式会社製、MFR (210℃、2160g荷重下) 2.2g/10分、密度0.91g/cm³)

・熱可塑性樹脂 (c)

PE : 「Lumicene (商標) Supertough 40ST05」 (ポリエチレン、トタル社製、MFR (210℃、2160g荷重下) 0.6g/10分)、密度0.94g/cm³)

・熱可塑性樹脂 (c')

PP : 「Novatec (商標) FL203D」 (日本ポリプロ株式会社製、MFR (210℃、2160g荷重下) 2.0g/10分)、密度0.9

0 g / c m³)

・熱可塑性樹脂層 (E)

VM-PET: 「VM-PET1510」 (アルミニウム蒸着PETフィルム (平均厚み12 μm)、東レ株式会社製)。なお、層構成を表現する場合はアルミニウム蒸着層が存在する側にVMを表記することとし、例えば、PET/AI蒸着層の層構成を表現する時はPET-VMと表記した。

OPA: 「エンブレム (登録商標) ONM15」 (二軸延伸ポリアミドフィルム (平均厚み15 μm)、ユニチカ株式会社製)

LLDPE: 「ユニラックス (登録商標) LS760C」 (LLDPEフィルム (平均厚み50 μm) 出光ユニテック株式会社製)

[0081] [実施例1]

EVOH層 (A) の材料としてEVOH1を、接着層 (B) の材料としてMAhPEを、熱可塑性樹脂層 (C) の材料としてPEを用いて、インフレーション押出成形機にて以下の条件で円筒状の多層フィルムを作製した。なお、熱可塑性樹脂 (C) 層は50 μmの平均厚みで3層積層させており、結果として150 μmの平均厚みの熱可塑性樹脂 (C) 層を1層としている。

[0082] <多層フィルム作製条件>

多層フィルムの層構成: [内面側] EVOH層 (A) / 接着層 (B) / 熱可塑性樹脂層 (C) = 18 μm / 6 μm / 150 μm (総平均厚み174 μm)

装置: 5種5層インフレーション押出成形機 (Dr Collin社製)

ダイ温度: 220°C

ブローアップ比: 2.7

引取り速度: 4 m / min

フィルム折径幅: 25 cm

<EVOH層 (A) 押出機の条件>

押出機: 30 φ単軸押出機 (Dr Collin社製)

回転数: 24 rpm。

押出温度：供給部／圧縮部／計量部＝190℃／220℃／220℃

<接着層（B）押出機の条件>

押出機：20φ単軸押出機（Dr Collin社製）

回転数：20rpm

押出温度：供給部／圧縮部／計量部＝170℃／190℃／210℃

<熱可塑性樹脂層（C）押出機1の条件>

押出機：30φ単軸押出機（Dr Collin社製）

回転数：90rpm

押出温度：供給部／圧縮部／計量部＝170℃／190℃／210℃。

<熱可塑性樹脂層（C）押出機2の条件>

押出機：20φ単軸押出機（Dr Collin社製）

回転数：70rpm

押出温度：供給部／圧縮部／計量部＝170℃／190℃／210℃。

<熱可塑性樹脂層（C）押出機3の条件>

押出機：20φ単軸押出機（Dr Collin社製）

回転数：70rpm

押出温度：供給部／圧縮部／計量部＝170℃／190℃／210℃

[0083] 得られた円筒状の多層フィルムを、裁断して平面上の多層フィルムとした後、エトー株式会社の延伸装置（SDR-506WK）を用い、120℃で縦方向（MD方向）に5倍一軸延伸後、熱処理を100℃にて1秒することで、延伸後の多層フィルム（EVOH層（A）／接着層（B）／熱可塑性樹脂層（C）＝3.0μm／1.0μm／25μmを得た。得られた延伸後の多層フィルムについて、上記評価方法（3）に記載の方法に従って、突刺強度を測定した。結果を表1に示す。

[0084] 得られた延伸後の多層フィルムに対して、搬送室と蒸着室を有する日本真空技術社製の巻取式真空蒸着装置「EWA-105」を用いて無機蒸着層（D）としてアルミニウム蒸着層を下記方法で形成した。「EWA-105」には、搬送室側にはアンワインダーとワインダーがあり、蒸着室内はアルミ

ニウムを加熱するためのるつぼとフィルムを搬送しながら冷却するクーリングキャンとがあり、クーリングキャンに沿わせてフィルムが搬送される。クーリングキャンを -30°C に冷却し、得られた延伸後の多層フィルムを、EVOH層(A)側に蒸着層が形成されるように設置した上で $150\text{m}/\text{分}$ の搬送速度で搬送させた。さらに蒸着室内に、蒸着前の延伸後の多層フィルムに直接酸素を吹き付けるノズルを設置し(ノズル隙間 2mm 、ノズル幅 21cm 、フィルム-ノズル間距離 2cm 、フィルムに対する角度 30°)、酸素を $80\text{mL}/\text{分}$ で吹き付けながらアルミニウムの真空蒸着を行い、延伸後の多層フィルムのEVOH層(A)上に平均厚み 50nm のアルミニウム蒸着層が形成された蒸着多層フィルムを作製した。アルミニウム蒸着層の平均厚みは適宜るつぼにかかる電圧をコントロールすることで調整した。得られた蒸着多層フィルムの蒸着層について、上記評価方法(2)に記載の方法に従って、アルミニウム元素に対する酸素元素のモル比(O/A1)を算出した。結果を表2に示す。

[0085] VM-PETのアルミニウム蒸着層側に2液型のウレタン系接着剤(三井化学株式会社製「タケラック(商標)A-520」及び「タケネート(商標)A-50」)を乾燥後の平均厚みが $1.0\mu\text{m}$ になるように塗布し乾燥させ、接着剤層(Ad)を形成させ、得られた多層フィルムのアルミニウム蒸着層側とラミネートさせ、積層体(PET-VM/Ad/アルミニウム蒸着層/EVOH層(A)/接着層(B)/熱可塑性樹脂層(C))を作製した。OPA及びLLDPEの片面にも上記と同様の方法で接着剤層(平均厚み $1.0\mu\text{m}$)を形成し、PET側にOPAを熱可塑性樹脂層(C)側にLLDPEをラミネートさせて多層構造体(OPA/Ad/PET-VM/Ad/アルミニウム蒸着層/EVOH層(A)/接着層(B)/熱可塑性樹脂層(C)/Ad/LLDPE)を作製した。得られた多層構造体について、上記評価方法(4)~(6)に記載の方法に従って、評価した。結果を表1に示す。

[0086] [実施例2~5]

多層フィルム作製において、EVOH層（A）押出機の回転数を調整することによって、EVOH層（A）の平均厚みを表1に記載の通り変更した以外は、実施例1と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお、上記評価方法（2）の評価は実施しなかった。

[0087] [実施例6、7]

EVOHの種類を表1に記載の通り変更した以外は、実施例2と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお、上記評価方法（2）の評価は実施しなかった。

[0088] [比較例1]

EVOHの種類を表1に記載の通り変更した以外は、実施例3と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお、上記評価方法（2）の評価は実施しなかった。

[0089] [比較例2]

多層フィルム作製において、EVOH層（A）及び接着層（B）の押出機を停止して、EVOH層（A）及び接着層（B）を設けなかった以外は、実施例1と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお、上記評価方法（2）の評価は実施しなかった。

[0090] [比較例3]

接着層（B）及び熱可塑性樹脂層（C）の材料を表1に記載の通り変更した以外は、実施例1と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお、上記評価方法（2）の評価は実施しなかった。

[0091] [比較例4]

EVOH層（A）の材料を表1の通り変更し、EVOH層（A）押出機、及び熱可塑性樹脂層（C）押出機1～3の回転数を調整することによって、EVOH層（A）と熱可塑性樹脂層（C）の平均厚みを表1の通り変更した

以外は、比較例3と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお、上記評価方法(2)の評価は実施しなかった。

[0092] [実施例8～11]

蒸着時に吹き付ける酸素供給量を表2に記載の通り変更した以外は実施例1と同様の方法で多層フィルム、蒸着多層フィルム及び多層構造体を作製し、評価した。結果を表2に示す。

[0093]

[表1]

	蒸着多層フィルム										多層構造体	評価					
	多層フィルム											多層フィルム	真空断熱材				
	EVOH層(A)			接着層(B)			熱可塑性樹脂層(C)						無機蒸着層(D)	突刺強度	不良率		屈曲後 保管後 熱伝導率
	種類	エチレン単位	厚み	種類	厚み	種類	厚み	種類	厚み	種類					種類	厚み	
	-	モル%	μm	-	μm	-	μm	-	μm	-	nm	-	-		-	-	
実施例1	EVOH1	27	3	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	A	A	A	A	A		
実施例2	EVOH1	27	1	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	B	B	B	B	B		
実施例3	EVOH1	27	0.5	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	C	C	C	C	C		
実施例4	EVOH1	27	6	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	A	A	A	B	A		
実施例5	EVOH1	27	9	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	A	B	B	C	A		
実施例6	EVOH2	29	1	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	C	C	C	B	B		
実施例7	EVOH3	24	1	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	A	A	A	C	A		
比較例1	EVOH4	44	0.5	MAhPE	1	PE	25	Al	50	1)	D	D	D	D	D		
比較例2	-	-	-	-	-	PE	25	Al	50	2)	D	D	D	D	D		
比較例3	EVOH1	27	3	MAhPP	1	PP	25	Al	50	3)	C	D	D	D	A		
比較例4	EVOH4	44	2	MAhPP	1	PP	13	Al	50	3)	D	D	D	D	D		

1) OPA/Ad/PET-VM/Ad/Al/EVOH/MAhPE/PE/Ad/LLDPE

2) OPA/Ad/PET-VM/Ad/Al/MAhPE/PE/Ad/LLDPE

3) OPA/Ad/PET-VM/Ad/Al/EVOH/MAhPP/PP/Ad/LLDPE

[表2]

	蒸着多層フィルム										多層構造体	評価				
	多層フィルム											多層フィルム	不良率		真空断熱材	
	EVOH層(A)			接着層(B)		熱可塑性樹脂層(C)		無機蒸着層(D)					突刺強度	屈曲前		屈曲後
	種類	エチレン単位	厚み	種類	厚み	種類	厚み	種類	厚み	種類						
	-	-	モル%	μm	-	μm	-	μm	nm	nm	-	-	-	-	-	-
実施例1	EVOH1	27	3	MAhPE	1	PE	25	Al	50	80	1.31	0.02	1)	A	A	A
実施例8	EVOH1	27	3	MAhPE	1	PE	25	Al	50	130	1.72	0.03	1)	A	A	B
実施例9	EVOH1	27	3	MAhPE	1	PE	25	Al	50	200	2.07	0.03	1)	A	B	C
実施例10	EVOH1	27	3	MAhPE	1	PE	25	Al	50	50	0.81	0.03	1)	A	A	B
実施例11	EVOH1	27	3	MAhPE	1	PE	25	Al	50	0	0.26	0.01	1)	A	B	C

1) OPA/Ad/PET-VM/Ad/Al/EVOH/MAhPE/PE/Ad/LLDPE

請求の範囲

- [請求項1] エチレンービニルアルコール共重合体層（A）、接着層（B）及び熱可塑性樹脂層（C）をこの順で備え、
エチレンービニルアルコール共重合体層（A）が、エチレン単位含有量が20モル%以上30モル%以下であるエチレンービニルアルコール共重合体（a）を主成分として含み、
接着層（B）が接着性樹脂（b）を主成分として含み、
熱可塑性樹脂層（C）がポリエチレン（c）を主成分として含み、
少なくとも一軸方向に3倍以上、12倍以下延伸された真空断熱材用多層フィルム。
- [請求項2] エチレンービニルアルコール共重合体層（A）の平均厚みが10 μ m以下である、請求項1に記載の真空断熱材用多層フィルム。
- [請求項3] エチレンービニルアルコール共重合体（a）のISO1133-1:2011に記載の方法に準拠して測定した210 $^{\circ}$ C、2160g荷重におけるメルトフローレートが1g/10分以上10g/10分以下である、請求項1に記載の真空断熱材用多層フィルム。
- [請求項4] エチレンービニルアルコール共重合体層（A）が、エチレン単位含有量が30モル%を超えるエチレンービニルアルコール共重合体を含まない、請求項1に記載の真空断熱材用多層フィルム。
- [請求項5] エチレンービニルアルコール共重合体層（A）、接着層（B）及び熱可塑性樹脂層（C）が共押出されてなる、請求項1に記載の真空断熱材用多層フィルム。
- [請求項6] 請求項1に記載の真空断熱材用多層フィルムにおける、エチレンービニルアルコール共重合体層（A）の接着層（B）が積層される面とは反対の表面側に無機蒸着層（D）を有する、真空断熱材用蒸着多層フィルム。
- [請求項7] 無機蒸着層（D）の主成分がアルミニウムであり、エチレンービニルアルコール共重合体層（A）に接する面側から順に、酸化アルミニ

ウム層 (D 1) 及びアルミニウム層 (D 2) を連続して有し、

酸化アルミニウム層 (D 1) の深さ方向の元素分析において、走査型 X 線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最大値 $(O/A1)_{MAX}$ が 0.5 以上 2.0 以下であり、

アルミニウム層 (D 2) の深さ方向の元素分析において、走査型 X 線光電子分光分析装置で測定されるアルミニウム元素に対する酸素元素のモル比の最小値 $(O/A1)_{MIN}$ が 0.5 未満である、請求項 6 に記載の真空断熱材用蒸着多層フィルム。

[請求項 8] 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の真空断熱材用多層フィルムまたは真空断熱材用蒸着多層フィルムに、熱可塑性樹脂層 (E) を積層させてなる、真空断熱材用多層構造体。

[請求項 9] 熱可塑性樹脂層 (E) がポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 8 に記載の真空断熱材用多層構造体。

[請求項 10] 前記真空断熱材用多層フィルムまたは前記真空断熱材用蒸着多層フィルムと熱可塑性樹脂層 (E) との間に、接着剤層を備える、請求項 8 に記載の真空断熱材用多層構造体。

[請求項 11] 請求項 8 に記載の真空断熱材用多層構造体を含む、真空包装袋。

[請求項 12] 請求項 11 に記載の真空包装袋と、前記真空包装袋の内部に配置された芯材とを備え、前記真空包装袋の内部が減圧されている、真空断熱材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 27/28</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i FI: B32B27/28 102; 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) B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46; F16L59/00-59/22		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 A	JP 2022-7524 A (KURARAY CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) paragraphs [0001], [0148], [0152], [0157], [0161], example 10	1-3, 5, 6, 8-12 4,7
X A	JP 2023-84665 A (KURARAY CO., LTD.) 19 June 2023 (2023-06-19) examples 12, 13	1-3, 5, 6, 8-12 4,7
X A	WO 2023/054506 A1 (KURARAY CO., LTD.) 06 April 2023 (2023-04-06) paragraphs [0306], [0310], [0314], [0318], examples 8-12, 8-13	1-3, 5, 6, 8-12 4,7
X A	JP 2014-43945 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 March 2014 (2014-03-13) claim 1, paragraph [0057], examples 2, 4	1-4, 6, 8-12 5,7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 10 September 2024		Date of mailing of the international search report 17 September 2024
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/JP2024/022677

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-81070 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 08 May 2014 (2014-05-08) entire text	1-12
A	JP 2007-78176 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 29 March 2007 (2007-03-29) entire text	1-12
A	JP 7025605 B1 (KURARAY CO., LTD.) 24 February 2022 (2022-02-24) whole document	1-12
A	JP 2015-229301 A (HOSOKAWA YOKO CO., LTD.) 21 December 2015 (2015-12-21) entire text	1-12
P, A	WO 2024/106504 A1 (KURARAY CO., LTD.) 23 May 2024 (2024-05-23) whole document	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/022677

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-7524 A	13 January 2022	(Family: none)	
JP 2023-84665 A	19 June 2023	(Family: none)	
WO 2023/054506 A1	06 April 2023	CN 118043396 A	
JP 2014-43945 A	13 March 2014	(Family: none)	
JP 2014-81070 A	08 May 2014	(Family: none)	
JP 2007-78176 A	29 March 2007	WO 2007/020978 A1 KR 10-2008-0035016 A CN 101243282 A	
JP 7025605 B1	24 February 2022	US 2023/0294380 A1 entire text WO 2021/261560 A1 EP 4173822 A1 CN 115697702 A	
JP 2015-229301 A	21 December 2015	US 2017/0197769 A1 entire text WO 2015/186618 A1 CN 106457805 A	
WO 2024/106504 A1	23 May 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/28(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B27/28 102; 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）） B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46; F16L59/00-59/22 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 A	JP 2022-7524 A (株式会社クラレ) 13.01.2022 (2022-01-13) [0001]、[0148]、[0152]、[0157]、[0161]、実施例10	1-3, 5, 6, 8-12 4, 7
X A	JP 2023-84665 A (株式会社クラレ) 19.06.2023 (2023-06-19) 実施例12, 13	1-3, 5, 6, 8-12 4, 7
X A	WO 2023/054506 A1 (株式会社クラレ) 06.04.2023 (2023-04-06) [0306]、[0310]、[0314]、[0318]、実施例8-12, 8-13	1-3, 5, 6, 8-12 4, 7
X A	JP 2014-43945 A (日本合成化学工業株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13) [請求項1]、[0057]、実施例2、4	1-4, 6, 8-12 5, 7
<input checked="" 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 “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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 10.09.2024	国際調査報告の発送日 17.09.2024	
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） 岩本 昌大 4S 3636 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 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 2014-81070 A (日本合成化学工業株式会社) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08) 文献全体	1-12
A	JP 2007-78176 A (日本合成化学工業株式会社) 29.03.2007 (2007 - 03 - 29) 文献全体	1-12
A	JP 7025605 B1 (株式会社クラレ) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24) 文献全体	1-12
A	JP 2015-229301 A (株式会社細川洋行) 21.12.2015 (2015 - 12 - 21) 文献全体	1-12
P, A	WO 2024/106504 A1 (株式会社クラレ) 23.05.2024 (2024 - 05 - 23) 文献全体	7

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/JP2024/022677

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-7524 A	13.01.2022	(ファミリーなし)	
JP 2023-84665 A	19.06.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/054506 A1	06.04.2023	CN 118043396 A	
JP 2014-43945 A	13.03.2014	(ファミリーなし)	
JP 2014-81070 A	08.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2007-78176 A	29.03.2007	WO 2007/020978 A1 KR 10-2008-0035016 A CN 101243282 A	
JP 7025605 B1	24.02.2022	US 2023/0294380 A1 文献全体 WO 2021/261560 A1 EP 4173822 A1 CN 115697702 A	
JP 2015-229301 A	21.12.2015	US 2017/0197769 A1 文献全体 WO 2015/186618 A1 CN 106457805 A	
WO 2024/106504 A1	23.05.2024	(ファミリーなし)	