

(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
2025年6月26日(26.06.2025)



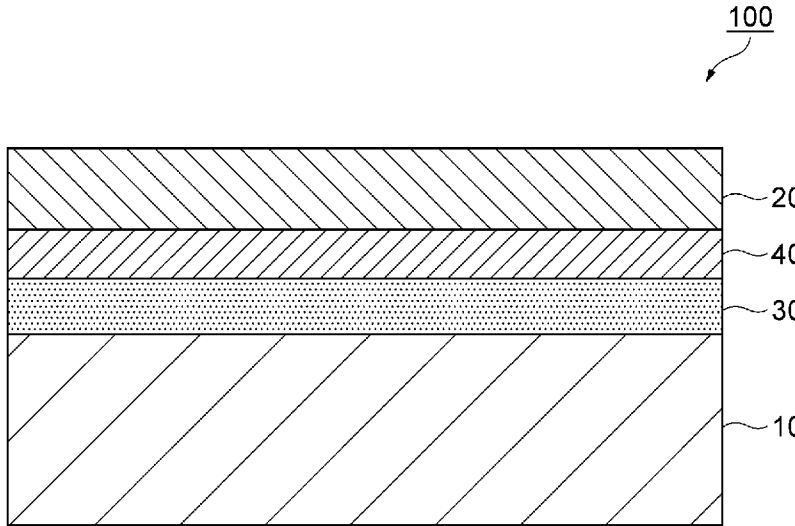
(10) 国際公開番号

WO 2025/134926 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/044078
- (22) 国際出願日: 2024年12月12日(12.12.2024)
- (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 2023-216068 2023年12月21日(21.12.2023) JP
- (71) 出願人: T O P P A N ホールディングス株式会社 (TOPPAN HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 (JP).
- (72) 発明者: 西川 洋平 (NISHIKAWA Yohei); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP). 岸澤 周平 (KISHIZAWA Shuhei); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP). 渡邊 天平 (WATANABE Tempei); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP). 古田 達郎 (FURUTA Tatsuro); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 T O P P A Nホールディングス株式会社内 (JP). 臼杵 順二 (USUKI Junji); 〒1100016

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GAS BARRIER FILM, GAS BARRIER FILM, PACKAGING MATERIAL FILM, AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: ガスバリア性フィルムの製造方法、ガスバリア性フィルム、包装材フィルム、及び包装材



(57) Abstract: A method for producing a gas barrier film, the method comprising: a step for forming an inorganic oxide layer on a base material layer; a step for forming a coating film by applying an active energy ray-curable resin composition on the inorganic oxide layer; and a step for forming an overcoat layer by irradiating the coating film with an active energy ray to cure the same, wherein the active energy ray-curable resin composition contains an acrylic compound having a molecular weight of 300 or more.

(57) 要約: 基材層上に無機酸化物層を形成する工程と、無機酸化物層上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する工程と、塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させ、オーバーコート層を形成する工程と、を備え、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法。

東京都台東区台東1丁目5番1号 TOPPANホールディングス株式会社内 (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 (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))

明 細 書

発明の名称：

ガスバリア性フィルムの製造方法、ガスバリア性フィルム、包装材フィルム、及び包装材料

技術分野

[0001] 本開示は、ガスバリア性フィルムの製造方法、当該製造方法により製造されるガスバリア性フィルム、当該ガスバリア性フィルムを備える包装材フィルム、及び当該包装材フィルムから製袋されてなる包装材料に関する。

背景技術

[0002] 食品、医薬品、電子部品、機械部品等に用いられる包装材料には、内容物の変質や腐敗等を抑制し、それらの機能や品質を維持するため、内容物を変性させる気体（水蒸気、酸素、その他）の侵入を防ぐ性質、つまりガスバリア性が求められる。そのため、これらの包装材料には、ガスバリア性を有するフィルム材料（ガスバリア性フィルム）が用いられる。

[0003] ガスバリア性フィルムを備える包装材フィルムとしては、例えば、特許文献1に、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、シランカップリング剤及び充填剤を溶剤・希釈剤で混合してポリウレタン系樹脂組成物を調製し、他方、可撓性プラスチック基材の一方の面に、プラズマ化学気相成長法による酸化ケイ素の蒸着膜を主体とする薄膜からなる無機酸化物の薄膜を設け、次に、上記のポリウレタン系樹脂組成物を使用し、これを、上記の可撓性プラスチック基材の一方の面に設けた無機酸化物の薄膜の面にコーティングし、上記のポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜を形成し、次いで、上記のポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜の面に、ポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により被膜形成される2液硬化型ポリウレタン系樹脂からなる接着剤をコーティングして、しかる後、上記の接着剤層を介して、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層することで製造されてなる、積層材が提案されている

。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-167973号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に、ガスバリア性フィルムは、樹脂基材の表面にガスバリア性を有する材料からなるガスバリア層を設けることで作製される。例えば上記特許文献1であれば、ポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜がガスバリア層に該当する。コーティング薄膜は、ロールコート法等のウェットコート法によりポリウレタン系樹脂組成物を対象に塗布した後、溶剤を除去するための熱風乾燥を経て形成される。

[0006] しかしながら、熱風乾燥時の熱により基材フィルムが変形する場合があります、それによりガスバリア層にクラックが生じてガスバリア性（特に酸素バリア性）が劣化する虞がある。近年はリサイクル性向上の観点から、ポリオレフィン系の単一素材で包装材料を設計するべく、基材フィルムとしてOPP（延伸ポリプロピレン）やPE（ポリエチレン）等のポリオレフィン系樹脂フィルムが採用される傾向があるが、そのようなフィルムは上記熱の影響を受け易く、ガスバリア性劣化がより懸念される。

[0007] 本開示は上記事情に鑑みてなされたものであり、基材フィルムの耐熱性によらず優れたガスバリア性を発現できる、ガスバリア性フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

本開示はまた、当該製造方法により製造されるガスバリア性フィルム、当該ガスバリア性フィルムを備える包装材フィルム、及び当該包装材フィルムから製袋されてなる包装材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、発明者らは、特定のアクリル化合物を含む樹

脂組成物を活性エネルギー線により硬化させることで、ガスバリア層を形成することが重要であることを見出し、本開示の製造方法を完成させるに至った。すなわち本開示の一側面は、以下の発明を提供するものである。

- [0009] [1] 基材層上に無機酸化物層を形成する工程と、
前記無機酸化物層上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する工程と、
前記塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させ、オーバーコート層を形成する工程と、を備え、
前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む、ガスバリア性フィルム。の製造方法。
- [2] 基材層、無機酸化物層、及びオーバーコート層をこの順に備え、
前記オーバーコート層が、架橋構造を有する、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物であり、
前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む、ガスバリア性フィルム。
- [3] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、イソシアヌレート骨格を有する前記アクリル化合物を含む、[2]に記載のガスバリア性フィルム。
- [4] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、イソシアヌレート骨格を有する前記アクリル化合物を2種類以上含む、[3]に記載のガスバリア性フィルム。
- [5] イソシアヌレート骨格を有する前記アクリル化合物の全量を基準として、イソシアヌレート骨格を有する水酸基含有アクリル化合物の含有量が30質量%以上である、[3]又は[4]に記載のガスバリア性フィルム。
- [6] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300未満のアクリル化合物をさらに含む、[2]～[5]のいずれか一に記載のガスバリア性フィルム。
- [7] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300未満の

カルボキシ基含有アクリル化合物をさらに含む、[2]～[6]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

[8] 前記分子量が300未満のアクリル化合物の含有量が、前記分子量が300以上のアクリル化合物100質量部に対して10～2000質量部である、[6]に記載のガスバリア性フィルム。

[9] 前記カルボキシ基含有アクリル化合物の分子量が100以上300未満である、[7]に記載のガスバリア性フィルム。

[10] 前記カルボキシ基含有アクリル化合物の含有量が、前記分子量が300以上のアクリル化合物100質量部に対して10～600質量部である、[7]又は[9]に記載のガスバリア性フィルム。

[11] 前記基材層がポリオレフィン系樹脂を含む、[2]～[10]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

[12] 前記オーバーコート層の厚さが0.15～2 μ mである、[2]～[11]のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

[13] [2]～[12]のいずれかに記載のガスバリア性フィルムと、前記ガスバリア性フィルムの前記オーバーコート層上に設けられた熱融着層と、を備える、包装材フィルム。

[14] [13]に記載の包装材フィルムから製袋されてなる包装材料。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、基材フィルムの耐熱性によらず優れたガスバリア性を発現できる、ガスバリア性フィルムの製造方法が提供される。

また、本開示によれば、当該製造方法により製造されるガスバリア性フィルム、当該ガスバリア性フィルムを備える包装材フィルム、及び当該包装材フィルムから製袋されてなる包装材料が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本開示の第一の実施形態に係るガスバリア性フィルムの模式断面図である。

[図2]図2は、本開示の第二の実施形態に係るガスバリア性フィルムの模式断

面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。以下に説明する実施形態は、上記側面の何れかをより具体化したものである。以下に記載する事項は、単独で又は複数を組み合わせて、上記側面の各々に組み入れることができる。

[0013] また、以下に示す実施形態は、本開示の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本開示の技術的思想は、下記の構成部材の材質、形状、及び構造等によって限定されるものではない。本開示の技術的思想には、請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

[0014] なお、以下で参照する図面において同一部分には同一の符号を付して示している。また、図面は模式的なものであり、或る方向の寸法と別の方向の寸法との関係、及び、或る部材の寸法と他の部材の寸法との関係等は、現実のものとは異なり得る。

[0015] 本開示において、ガスバリア性の一側面である酸素バリア性は酸素透過度(OTR)で評価され、その値が小さいほど酸素バリア性が良好であることを意味する。

[0016] <ガスバリア性フィルム>

ガスバリア性フィルムは、基材層、無機酸化物層、及びオーバーコート層をこの順に備え、

オーバーコート層が、架橋構造を有する、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物であり、

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む。

[0017] まず、図1を参照して第一の実施形態について説明する。

図1は、本開示の第一の実施形態に係るガスバリア性フィルムの模式断面図である。ガスバリア性フィルム100は、基材層10と、下地層30と、

無機酸化物層40と、オーバーコート層20とをこの順に備える。

[0018] 基材層10上には下地層30が形成されている。下地層30上には無機酸化物層40が形成されている。無機酸化物層40上にはオーバーコート層20が形成されている。

[0019] ガスバリア性フィルムにおいては、第二の実施形態において説明されるように、下地層30が設けられていなくてもよい。

[0020] 次に、図2を参照して第二の実施形態について説明する。

図2は、本開示の第二の実施形態に係るガスバリア性フィルムの模式断面図である。ガスバリア性フィルム200は、ガスバリア性フィルム100において下地層30を設けなかったものであり、基材層10と、無機酸化物層40と、オーバーコート層20とをこの順に備える。

[0021] 以下、第一の実施形態及び第二の実施形態に係るガスバリア性フィルムについて、併せて説明する。

[0022] [基材層]

基材層10を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、炭素数2～10のオレフィンの重合体、プロピレン-エチレン共重合体等のオレフィン系樹脂；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等のポリエステル系樹脂；ナイロン6、ナイロン66等の脂肪族系ポリアミド、ポリメタキシリレンアジパミド等の芳香族系ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル等のアクリル系単量体の単独又は共重合体等のアクリル系樹脂；セロファン；ポリカーボネート、ポリアイミド等のエンジニアリングプラスチック等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] これらの樹脂のうち、ポリオレフィン系樹脂フィルム（特に、ポリプロピレンフィルム等）を用いることで、リサイクル性に優れたモノマテリアル包

材を得ることができる。

- [0024] 基材層10は、単一の樹脂で構成された単層フィルム、複数の樹脂を用いた単層又は積層フィルムのいずれでもよい。基材層10は、上述の各種樹脂が他の基材（金属、木材、紙、セラミックス等）に積層されたものであってもよい。
- [0025] 基材層10を構成するフィルムは、未延伸フィルムであってもよく、一軸延伸又は二軸延伸等の延伸フィルムであってもよい。水蒸気バリア性に優れる観点からは、延伸ポリプロピレン（OPP）フィルムが、基材層10として特に好ましい。基材層10がOPPフィルムを含む場合、OPPフィルムは1層でもよく2層以上でもよい。
- [0026] OPPフィルムは、ホモポリマー、ランダムコポリマー及びブロックコポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリマーがフィルム状に加工されたものであってもよい。ホモポリマーはプロピレン単量体のみからなるポリプロピレンである。ランダムコポリマーは、主モノマーであるプロピレンと、プロピレンとは異なる少量のコモノマーがランダムに共重合し、均質な相をなすポリプロピレンである。ブロックコポリマーは、主モノマーであるプロピレンと、上記コモノマーがブロック状に共重合したり、ゴム状に重合したりすることによって不均質な相を形成するポリプロピレンである。
- [0027] 基材層10において、下地層30又は無機酸化物層40が形成される面には、薬品処理、溶剤処理、コロナ処理、低温プラズマ処理、オゾン処理等の表面処理が施されていてもよい。これにより、基材層と、下地層又は無機酸化物層との密着性を向上できる。
- [0028] 基材層10を構成するフィルムは、フィラー、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤等の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0029] 基材層10の厚さには特に制限はなく、包装材料としての適性や他の被膜の積層適性を考慮しつつ、価格や用途によって適宜決定できる。基材層10

の厚さは、実用的には3～200 μm が好ましく、5～120 μm がより好ましく、6～100 μm がさらに好ましく、10～30 μm が特に好ましい。

[0030] [下地層]

下地層30は、有機高分子を含有する。下地層30における有機高分子の含有量は、例えば70質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよい。有機高分子としては、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等を例示できる。基材層10と、無機酸化物層40又はオーバーコート層20との密着強度の耐熱水性を考慮すると、ポリアクリル系樹脂、ポリオール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、又はこれら有機高分子の反応生成物の少なくとも1つを下地層30が含むことが好ましい。

[0031] 下地層30は、シランカップリング剤、有機チタネート、変性シリコーンオイル等を含んでもよい。

[0032] 下地層30に用いる有機高分子としては、分子末端又は分子鎖中に2つ以上の水酸基を有するポリオール類とイソシアネート化合物との反応により生成したウレタン結合を有する有機高分子や、分子末端又は分子鎖中に2つ以上の水酸基を有するポリオール類とシランカップリング剤、その加水分解物等の有機シラン化合物との反応生成物を含む有機高分子がさらに好ましい。これらは一方を用いてもよいし、両方を用いてもよい。

[0033] 上記ポリオール類としては、例えば、アクリルポリオール、ポリビニルアセタール、ポリスチレンポリオール、及びポリウレタンポリオール等から選択される少なくとも1種が挙げられる。アクリルポリオールは、アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られるものであってもよく、アクリル酸誘導体モノマーとその他のモノマーとを共重合させて得られるものであってもよい。アクリル酸誘導体モノマーとしては、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、及びヒドロ

キシブチルメタクリレート等が挙げられる。アクリル酸誘導体モノマーと共重合させるモノマーとしては、スチレン等が挙げられる。

[0034] イソシアネート化合物は、ポリオールと反応して生じるウレタン結合により、基材層10と、無機酸化物層40又はオーバーコート層20との密着性を高める作用を有する。すなわち、イソシアネート化合物は、架橋剤又は硬化剤として機能する。イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系のトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、芳香脂肪族系のキシレンジイソシアネート(XDI)、脂肪族系のヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1-メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネートと1-メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアネートとの混合物(HTDI、水添TDI)及びシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI、水添MDI)等のモノマー類、これらの重合体、及びこれらの誘導体が挙げられる。上述のイソシアネート化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0035] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、及び3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。有機シラン化合物は、これらのシランカップリング剤の加水分解物であってもよい。有機シラン化合物は、上述のシランカップリング剤及びその加水分解物の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0036] 下地層30は、有機溶媒中に上述の成分を任意の割合で配合した混合液を用いて形成することができる。混合液は、例えば、3級アミン、イミダゾー

ル誘導体、カルボン酸の金属塩化合物、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等の硬化促進剤；フェノール系、硫黄系、ホスファイト系等の酸化防止剤；レベリング剤；流動調整剤；触媒；架橋反応促進剤；充填剤等を含有してもよい。

[0037] 下地層30の厚さに特に制限はなく、例えば、0.005~5 μm とすることができる。厚さは、用途又は求められる特性に応じて適宜決定できる。下地層30の厚さは、0.01~1 μm が好ましく、0.01~0.5 μm がより好ましい。下地層30の厚さが0.01 μm 以上であれば、基材層10と、無機酸化物層40又はオーバーコート層20との十分な密着強度が得られ、ガスバリア性も良好となる。下地層30の厚さが1 μm 以下であれば、均一な塗工面を形成し易くなり、乾燥負荷や製造コストを抑制できる。

[0038] 図2に示すように、下地層を設けない場合は基材層にかかる加熱の工程を減らすことができる。ただし、下地層を設けることで基材層表面の平滑性が向上し易いため、形成される無機酸化物層の膜質低下によるガスバリア性低下を抑制することができる。

[0039] [無機酸化物層]

無機酸化物層40を構成する無機酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム等を例示できる。特に、酸化アルミニウム又は酸化ケイ素は、生産性に優れ、かつ高温高湿下での酸素バリア性及び水蒸気バリア性に優れることから好ましい。無機酸化物層40は、1種の無機酸化物で形成されてもよいし、適宜選択した2種以上の無機酸化物で形成されてもよい。

[0040] 無機酸化物層40の厚さは、1~200nmとすることができる。厚さが1nm以上であれば、優れた酸素バリア性と水蒸気バリア性が得られ易い。厚さが200nm以下であれば、製造コストを低く抑えられるとともに、折り曲げや引っ張り等の外力による亀裂が生じにくく、ガスバリア性の劣化を抑え易い。

[0041] 無機酸化物層40は、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、又はプラズマ気相成長法（CVD）等の公知の成膜方法によって形成できる。

[0042] [オーバーコート層（ガスバリア性被膜／酸素バリア性被膜）]

オーバーコート層20は、アクリル化合物（アクリロイル基を有する化合物）を含む塗膜を硬化させたものであり、例えば、アクリル化合物のモノマー及びオリゴマーを含有する無溶剤の塗液、すなわち活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布して得られる塗膜を、EB（電子線）又はUV（紫外線）といった活性エネルギー線照射により硬化させた有機高分子膜である。その製法から解されるように、オーバーコート層は、架橋構造を有する、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物である。

[0043] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、アクリル化合物のモノマー（又はオリゴマー）を少なくとも含み、さらにメタクリル化合物（メタクリロイル基を有する化合物）、光ラジカル発生剤、シランカップリング剤等を添加剤として含んでもよい。なお、EBを用いることで、上記組成物が光ラジカル発生剤を含んでいなくとも硬化させることができる。衛生性の観点から、上記組成物は光ラジカル発生剤を含まなくてよい。

[0044] アクリル化合物は、一般に低コストであって、メタクリル化合物と比較して、EB硬化速度及びUV硬化速度に優れた活性エネルギー線硬化性の化合物である。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は1種又は2種以上のアクリル化合物を含んでよい。

[0045] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、分子量300以上のアクリル化合物を含む。一般に、アクリル化合物から形成された被膜はガスバリア性、特に酸素バリア性に乏しい傾向にあるが、分子量300以上のアクリル化合物を用いることで、分子量300未満のアクリル化合物を用いる場合に比して、優れたガスバリア性を発現することができる。この観点から、当該分子量は350以上であることが好ましい。一方、樹脂組成物としての塗工性の観点から、当該分子量の上限は1900以下とすることができるが、さらに塗工性の観点からは、当該分子量は1000以下、700以下、又は500以

下であってよい。

ガスバリア性と塗工性の両立の観点から、当該分子量は300以上1900以下、300以上1000以下、350以上1000以下、350以上700以下、350以上500以下であることが好ましい。

[0046] 分子量300以上のアクリル化合物として、例えば、ステアリルアクリレート、メトキシPEG#400アクリレート、メトキシPEG#600アクリレート、メトキシPEG#1000アクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、PEG#200ジアクリレート、PEG#400ジアクリレート、PEG#600ジアクリレート、PEG#1000ジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、ビスフェノールAエチレングリコールジエーテルジアクリレート、ビスフェノールAポリエチレングリコールジエーテルジアクリレート、ビスアクリル酸1,6-ヘキサンジイルビス(オキシ)ビス(2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル)、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、グリセリン1,3-ジグリセロールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を使用することができる。

[0047] また、上記以外の、分子量300以上であるエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等を使用することができる。

[0048] ガスバリア性の観点からは、イソシアヌレート骨格を有するアクリル化合

物を用いることができる。例えば、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸ジアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸トリアクリレート等のイソシアヌレート骨格を有するアクリル化合物が好適に用いられる。

[0049] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、当該組成物の塗工性の調整等の観点から、イソシアヌレート骨格を有するアクリル化合物を2種類以上含んでよい。

[0050] 有機高分子のガスバリア性は自由体積と凝集エネルギーに左右される。自由体積とは高分子間の隙間であり、それが小さい方がガスバリア性は高くなる。分子の熱運動を抑えるためにガラス転移温度の高い樹脂を用い、その架橋密度を高くすることが好ましい。アクリル樹脂は比較的低いガラス転移温度を持つ樹脂が多い。

[0051] 凝集エネルギーとは官能基や極性基による透過ガスとの相互作用の大きさに関するエネルギーである。酸素ガスに対してはクロロ基、フルオロ基、水酸基等が優れ、特に水酸基が優れることが知られている。したがって、ガスバリア性に優れる有機高分子膜を形成するため、水酸基を有するアクリル化合物（水酸基含有アクリル化合物）を用いることができる。

[0052] 水酸基含有アクリル化合物として、例えば、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、ビスアクリル酸1,6-ヘキサンジイルビス（オキシ）ビス（2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル）、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、グリセリン1,3-ジグリセロラートジアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸ジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を使用することができる。

[0053] アクリル化合物1分子中に含まれるアクリロイル基の数を N_A 、水酸基の数を N_B とし、これら N_A 、 N_B により下記の式（1）の値を算出したとき、式（1）の値は4以上であることが好ましい。

$$N_A \times 2 + N_B \times 3 \geq 4 \quad \dots (1)$$

- [0054] 式(1)の値が4以上であることで、4未満である場合に比して、アクリロイル基による架橋密度の向上が図られるため密な構造の被膜を形成し易くなる。これにより被膜が酸素分子をより透過しにくくなり、より優れたガスバリア性を発現し易い。この観点から、式(1)の値は5以上、6以上、又は7以上であることが好ましい。一方、式(1)の値の上限は、例えば65とすることができるが、内部構造が密になり過ぎることによる被膜の脆化を抑制し、フィルムとしての扱い易さ(可撓性)を維持し易い観点から、式(1)の値の上限は30以下であってよく、15以下であってよい。
- [0055] アクリル化合物1分子中に含まれるアクリロイル基の数 N_A は、1~15の値を取ることができる。 N_A が1以上であることで硬化反応を生じさせることができ、 N_A が15以下であることで、被膜の柔軟性を維持し易い。これにより被膜の割れや基材層からの剥離が生じ難くなり、ガスバリア性を確保し易い。この観点から、 N_A は2~10であってよく、2~6であってよく、3~6であってよい。
- [0056] アクリル化合物1分子中に含まれる水酸基の数 N_B は、0~20の値を取ることができる。アクリル化合物は水酸基を含まなくともよいが、上記のとおり水酸基を含むことでガスバリア性が向上し易い。 N_B が20以下であることで、アクリル化合物の適度な粘度を維持し易い。これにより、塗工性が良好となり、均質な被膜を形成し易くなる。この観点から、 N_B は0~15であってよく、1~8であってよい。
- [0057] 式(1)の値が4以上であるアクリル化合物として、例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、ビスアクリル酸1,6-ヘキサンジイルビス(オキシ)ビス(2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル)、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、グリセリン1,3-ジグリセロラートジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエ

リスリトールテトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を使用することができる。

[0058] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、当該組成物の塗工性の観点から、さらに分子量300未満のアクリル化合物を含んでもよい。

すなわち、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、分子量300以上のアクリル化合物及び分子量300未満のアクリル化合物を含んでもよい。

[0059] 分子量300未満のアクリル化合物として、例えば、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシジエチレングリコールアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシPEG#200アクリレート、2-ヒドロキシ-3フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-フタル酸、アクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、ジメチルアミノアクリレート、ジエチルアミノアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノシキエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリ

レート、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1-(アクリロイルオキシ)-3-(メタクリロイルオキシ)-2-プロパノール等を使用することができる。

[0060] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、当該組成物の塗工性に加えて、当該組成物の硬化物であるオーバーコート層と無機酸化物層との密着性の向上の観点から、さらに分子量が300未満のアクリル化合物として、カルボキシ基含有アクリル化合物を含んでもよい。極性を有するカルボキシ基は無機酸化物層と強く相互作用し易いため、オーバーコート層と無機酸化物層との密着性がより向上する傾向がある。

すなわち、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、分子量300以上のアクリル化合物、及び分子量300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物を含むことができるが、当該組成物は、分子量300以上のアクリル化合物、並びに分子量300未満のカルボキシ基非含有アクリル化合物及び分子量300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物を含んでもよい。

[0061] カルボキシ基含有アクリル化合物としては、例えば、上述の2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等の他、アクリル酸2-カルボキシエチル、 ω -カルボキシカプロラクトンモノアクリレート等を使用することができる。これらのうち、分子量300以上のアクリル化合物との混合適性、ガスバリア性等の観点から、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸又は2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸が好ましく、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸がより好ましい。

[0062] 分子量300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物は、分子量300以上のアクリル化合物の架橋構造間の隙間を埋める大きさであってよい。これにより、オーバーコート層と無機酸化物層との密着性、及びガスバリア性の向上の相乗効果を得易い。この観点から、カルボキシ基含有アクリル化合物の分子量は、250以下又は200以下であってよい。一方、組成物の硬化

性の観点から、当該分子量は100以上であってよい。カルボキシ基含有アクリル化合物の分子量は、100以上300未満、100以上250以下、100以上200以下であることが好ましい。

[0063] EB硬化及びUV硬化により被膜内部に架橋構造を形成する観点から、使用するアクリル化合物の少なくとも一つは、アクリロイル基を2つ以上有することが好ましい。

[0064] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、反応性のコントロール、耐熱性などの観点から、さらにメタクリル化合物（メタクリロイル基を有する化合物）を含んでもよい。メタクリル化合物もまた、低コストで有機高分子膜を形成できる優れた活性エネルギー線硬化性樹脂である。

[0065] メタクリル化合物としては、EB硬化性及びUV硬化性に優れた任意のメタクリル化合物を使用することができる。

[0066] 例えば、メタクリル化合物として、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、メトキシPEG#200メタクリレート、メトキシPEG#400メタクリレート、メトキシPEG#600メタクリレート、メトキシPEG#1000メタクリレート、メトキシーポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒド

ロキシエプロピルーフタル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソボニルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、PEG#200ジメタクリレート、PEG#400ジメタクリレート、PEG#600ジメタクリレート、PEG#1000ジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ジテトラメチレングリコールジメタクリレート、トリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジメタクリレート、ビスフェノールAエチレングリコールジエーテルジメタクリレート、ビスフェノールAポリエチレングリコールジエーテルジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ビスメタクリル酸1,6-ヘキサジイルビス(オキシ)ビス(2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル)、ビスフェノールAジグリシジルエーテルメタクリル酸付加物、グリセリン1,3-ジグリセロラートジメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1-(アクリロイ

ルオキシ) - 3 - (メタクリロイルオキシ) - 2 - プロパノール等を用いることができる。

- [0067] また、上記以外にもエポキシメタクリレート、ウレタンメタクリレート、ポリエステルメタクリレート等を使用することができる。
- [0068] アクリル化合物と同様に、ガスバリア性に優れる有機高分子膜を形成する観点から、水酸基を有するメタクリロイル基を有する化合物（水酸基含有メタクリル化合物）を用いることができる。
- [0069] 水酸基含有メタクリル化合物として、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピル-フタル酸、グリセリンジメタクリレート、ビスメタクリル酸1,6-ヘキサンジイルビス(オキシ)ビス(2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル)、ビスフェノールAジグリシジルエーテルメタクリル酸付加物、グリセリン1,3-ジグリセロラートジメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等を用いることができる。
- [0070] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれるアクリル化合物の全量を基準として、分子量が300以上のアクリル化合物の含有量は5質量%以上とすることができ、10質量%以上、30質量%以上、又は50質量%以上であってよい。当該含有量が5質量%以上であることで、5質量%未満である場合に比してガスバリア性が向上し易い。一方、当該含有量の上限は特に制限されないが、100質量%とすることができる。
- [0071] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が分子量が300未満のアクリル化合物を含む場合、その含有量は、分子量が300以上のアクリル化合物100質量部に対して10~2000質量部又は50~1000質量部とすることができる。ただし、当該含有量が10質量部以上であると組成物（塗液）の

塗工性が向上し易く、2000質量部以下であると良好なガスバリア性を維持し易い。

[0072] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が分子量が300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物を含む場合、その含有量は、分子量が300以上のアクリル化合物100質量部に対して10～600質量部とすることができる。ただし、当該含有量が10質量部以上であると組成物（塗液）の塗工性と密着性が向上し易く、600質量部以下であると良好なガスバリア性を維持し易い。

塗工性、密着性及びガスバリア性をバランスよく発現する観点から、分子量が300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物の含有量は、分子量が300以上のアクリル化合物100質量部に対して10～600質量部、10～300質量部、20～300質量部、20～200質量部、20～100質量部であることが好ましい。

[0073] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物がイソシアヌレート骨格を有するアクリル化合物を2種類以上含む場合、イソシアヌレート骨格を有するアクリル化合物の全量を基準として、イソシアヌレート骨格を有する水酸基含有アクリル化合物の含有量は30質量%以上とすることができ、50質量%以上、又は70質量%以上であってよい。当該含有量が30質量%以上である場合、30質量%未満である場合に比してガスバリア性が向上し易い。一方、当該含有量の上限は特に制限されないが、100質量%とすることができる。

[0074] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ガスバリア性の観点から、アクリル化合物を50質量%以上含むことができ、70質量%以上、又は80質量%以上含んでよい。一方、当該含有量の上限は特に制限されないが、100質量%とすることができる。

[0075] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて光ラジカル発生剤を含んでよい。光ラジカル発生剤はEB又はUVの照射によりラジカルを発生させることのできる任意のものを使用することができる。光ラジカル発生剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-

ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、カンファーキノン、9-フルオレノン、ジフェニルジスルフィド等を挙げることができる。

[0076] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じてシランカップリング剤を含んでよい。EB硬化性及びUV硬化性の観点から、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有するシランカップリング剤が好ましい。そのようなシランカップリング剤として、例えば、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0077] オーバーコート層20の厚さは、要求されるガスバリア性に応じて設定され、例えば0.05~10 μ m、0.1~5 μ m、0.1~2 μ m、0.15~2 μ m、0.2~2 μ m、0.2~1.5 μ m、0.2~1 μ m、0.3~1 μ mとすることができる。オーバーコート層20の厚さが0.05 μ m以上、より好ましくは0.1 μ m以上、0.2 μ m以上、又は0.3 μ m以上であれば、十分なガスバリア性が得られ易い。一方で、硬化性向上の観点（厚さが厚すぎると硬化に時間がかかる）、またオーバーコート層と無機酸化物層との密着性向上の観点から、当該厚さは10 μ m以下、より好ましくは5 μ m以下、1.5 μ m以下、又は1 μ m以下とすることができる。

[0078] <ガスバリア性フィルムの製造方法>

ガスバリア性フィルムの製造方法は、
基材層上に無機酸化物層を形成する工程と、
無機酸化物層上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する工程と

塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させ、オーバーコート層を形成する工程と、を備え、

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む。

[0079] ガスバリア性フィルムの製造手順の一例を説明する。

まず基材層10を準備する。基材層10は市販品であってもよく、公知の方法で製造されてもよい。

[0080] 次に、基材層10上に、下地層30及び無機酸化物層40又は無機酸化物層40のみを形成する。

[0081] 下地層30を形成する場合、例えば、基材層10上に、下地層形成用コーティング剤をウェットコート法により塗布して塗膜を形成し、その塗膜を乾燥（溶媒を除去）して硬化させればよい。

コーティング剤の塗布方法としては、公知のウェットコート法を用いることができる。ウェットコート法としては、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法等が挙げられる。

塗膜を乾燥する方法としては、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線照射等の公知の乾燥方法を用いることができる。塗膜の乾燥温度は、例えば、50～200℃とできる。乾燥時間は、塗膜の厚さ、乾燥温度等によっても異なるが、例えば、1秒～5分間とできる。塗膜の乾燥条件は、塗膜中の溶媒の乾燥のしやすさ、基材層10の熱安定性等を考慮して適宜決定すればよい。

[0082] 無機酸化物層40は、上述した真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、又はプラズマ気相成長法（CVD）等により、基材層10上又は下地層30上に形成できる。

[0083] 続いて、オーバーコート層20を形成する。

オーバーコート層20は、例えば、無機酸化物層40上に、オーバーコート層形成用コーティング剤（上述の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物）をウェットコート法により塗布して塗膜を形成し、その塗膜に対しEB照射又

はUV照射をして硬化させることにより形成できる。

活性エネルギー線の照射条件は、オーバーコート層20の厚さにもよるが、加速電圧を10～300kV、照射線量を15～120kGyとすることができる。加速電圧が上記の範囲内であれば、活性エネルギー線を塗膜の厚さ方向深くまで十分に到達させ易く、かつ、活性エネルギー線による無機酸化物層、下地層、基材層等の劣化を抑制し易い。また、照射線量が上記の範囲内であれば、オーバーコート層20の黄変や機械物性の変化を抑制しつつ、層内部に所望の架橋構造を形成し易い。

コーティング剤の塗布方法は、下地層30の形成工程の説明で挙げたものと同様の方法を用いることができる。

オーバーコート層20は、一度の塗布、硬化により形成しても、同種のコーティング剤或いは異種のコーティング剤により、複数回の塗布、硬化を繰り返して形成しても構わない。

[0084] 上記のとおり形成されるオーバーコート層20は、架橋構造を有する、コーティング剤（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物）の硬化物である。ここで、「架橋構造を有する」とは、アクリル化合物を含む反応性化合物の分子鎖が網目状の三次元構造をとることを意味する。架橋構造の存在は種々の分析により確認でき、分析手法としてはフーリエ変換型赤外分光測定、固体NMR測定、X線光電子分光測定、動的粘弾性測定、ゲル分率測定などが挙げられる。

[0085] ガスバリア性フィルムには、必要に応じて、印刷層、保護層、遮光層、接着剤層、ヒートシール可能な熱融着層、その他の機能層等をさらに設けてもよい。

[0086] <包装材フィルム及び包装材料>

包装材フィルムは、上述のガスバリア性フィルムと、ガスバリア性フィルムのオーバーコート層上に設けられた熱融着層と、を備える。この包装材フィルムを1枚又は複数枚準備し、熱融着層同士を対向させて周縁を熱融着することで、包装材料を形成できる。すなわち包装材料は、包装材フィルムか

ら製袋されてなるものである。

[0087] 熱融着層としては、CPP（無延伸ポリプロピレン）を例示できる。熱融着層は、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエーテル系等の公知の接着剤を用いて、公知のドライラミネート法、エクストルージョンラミネート法等により、基材層上に積層することができる。

[0088] 基材層及び熱融着層の両方をポリプロピレン製とすることにより、包装材フィルム及び包装材料におけるポリプロピレンの含有率を90質量%以上とすることができる。これにより、包装材フィルム及び包装材料は、リサイクル適性に優れたいわゆるモノマテリアル材料となる。

実施例

[0089] 本開示のガスバリア性フィルムについて、実施例及び比較例を用いてさらに説明する。本開示は、実施例及び比較例の具体的内容により何ら限定されない。

[0090] (実施例1)

[基材層準備]

基材層10として、一方の面にコロナ処理が施された、厚さ20 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルム（A. J. Plast社製 VPH2011）を準備した。

[0091] [無機酸化物層形成]

電子線加熱方式による真空蒸着装置を用いて、金属珪素、一酸化珪素、及び二酸化珪素の2種以上を含む混合材料を蒸発させて、基材層10のコロナ処理面上に、厚さ30nmの酸化ケイ素からなる無機酸化物層40（酸化ケイ素蒸着層）を形成した。

[0092] [オーバーコート層形成]

無機酸化物層40上に、下記手順で調製した塗液（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物）を、フレキソ印刷機を用いて塗工して塗膜を形成した。そして、アイ・エレクトロンビーム社製の電子線照射装置を用いて、加速電圧120kV、照射線量15kGy、酸素濃度100ppm以下の窒素雰囲気下

にて、当該塗膜にEB照射をして硬化させた。得られたオーバーコート層の厚さは1 μm であった。これにより、基材層10/無機酸化物層40/オーバーコート層20をこの順に備えるガスバリア性フィルムを得た。

(塗液の調製手順)

使用したアクリル化合物を表1に示す。アクリル化合物として、実施例1ではトリシクロデカンジメタノールジアクリレート(製品名:ライトアクリレートDCP-A、共栄社化学製)を使用した。

[0093] (実施例2~6及び比較例1~3)

表1に示すアクリル化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。各化合物の分子量、上記式(1)の値、及びイソシアヌレート骨格の有無も併せて表1に示す。

[0094] (比較例4)

オーバーコート層を形成しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0095] 使用したアクリル化合物の詳細は以下のとおりである。

- ・ビスアクリル酸1,6-ヘキサンジイルビス(オキシ)ビス(2-ヒドロキシー-3,1-プロパンジイル)(製品名:KAYARAD R-167、日本化薬製)
- ・2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸(製品名:ライトアクリレートHOA-MPE(N)、共栄社化学製)
- ・ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物(製品名:エポキシエステル3000A、共栄社化学製)
- ・トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリアクリレート(製品名:A-9300、新中村化学工業製)
- ・トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジアクリレート(製品名:M-215、東亜合成製)
- ・ブチルアクリレート(製品名:Butyl Acrylate、東京化成工業製)

- ・ジプロピレングリコールジアクリレート（製品名：Dipropylene Glycol Diacrylate、東京化成工業製）
- ・ネオペンチルグリコールジアクリレート（製品名：A-NPG、新中村化学工業製）

[0096] [表1]

	化合物名	分子量	式(1)の値	イソシアヌレート骨格の有無
実施例1	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	304	4	無
実施例2	ビスアクリル酸1,6-ヘキサンジールビス(オキシ)ビス(2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジール)	374	10	無
実施例3	2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸	308	5	無
実施例4	ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物	485	10	無
実施例5	トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート	423	6	有
実施例6	トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジアクリレート	369	7	有
比較例1	ブチルアクリレート	128	2	無
比較例2	ジプロピレングリコールジアクリレート	242	4	無
比較例3	ネオペンチルグリコールジアクリレート	212	4	無

[0097] 各例で得られたガスバリア性フィルムについて、以下の評価を行った。結果を表2に示す。

[0098] (硬化性)

ガスバリア性フィルムのオーバーコート層をラテックス手袋で擦った際のタック感により、層の硬化性を確認した。オーバーコート層に擦り跡がつかずかつべたつきが確認されない場合を○、べたつく場合を×と評価した。

[0099] (酸素バリア性)

酸素透過度測定装置（商品名：OXTRAN-2/20、MOCON社製）を用いて、30℃、70%RH（相対湿度）の雰囲気下で、各例で得られたガスバリア性フィルムの酸素透過度（cc / (m² · day · atm)）を測定した。硬化性の評価が×であった例は、オーバーコート層表面のべたつきにより取扱いが難しいため、酸素バリア性評価を行わなかった。

[0100] 表2に示すように、分子量が300以上であるアクリル化合物を用いるこ

とで、活性エネルギー線硬化により強固な被膜が形成され、優れた酸素バリア性を示したものと考えられる。

[0101] [表2]

	膜厚 [μm]	硬化性	酸素透過度 [$\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$]
実施例1	1	○	11.6
実施例2	1	○	7.0
実施例3	1	○	4.2
実施例4	1	○	3.9
実施例5	1	○	3.1
実施例6	1	○	0.5
比較例1	1	×	—
比較例2	1	○	20.2
比較例3	1	○	25.6
比較例4	—	—	41.0

[0102] 式(1)の値が5以上である実施例2～4において、実施例1より優れた酸素バリア性が発現した。これは、式(1)の値が5以上となることで、アクリロイル基による架橋密度の向上と水酸基による被膜内部での相互作用のバランスがより良好になり、被膜の構造が密になったため、酸素分子を透過しづらくなったものと考えられる。

[0103] イソシアヌレート骨格を有するアクリル化合物を用いた実施例5及び6において、さらに優れた酸素バリア性が発現した。これは、イソシアヌレート骨格を有するアクリル化合物が、アクリル化合物の中でも比較的高いガラス転移温度を有するため、被膜の内部構造の熱運動が抑えられて緻密性が増し、さらに酸素分子を透過しづらくなったものと考えられる。

[0104] 比較例1～3から明らかなように、分子量が300未満であるアクリル化合物を用いると、そもそも硬化性が不十分となったり、或いは硬化性が十分であっても良好な酸素バリア性が得られない結果となった。

[0105] (実施例7)

アクリル化合物として、イソシアヌレート骨格を有し水酸基を有しないト

リス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（製品名：A-9300、新中村化学工業製）（A）と、イソシアヌレート骨格を有し水酸基も有するトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジアクリレート（製品名：M-215、東亜合成製）（B）を、A：B＝75：25の質量比にて混合したものを使用した。このこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0106]（実施例8～10）

A及びBの質量比を表3に示すように変更したこと以外は、実施例7と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0107] [表3]

	混合比 [質量%]		酸素透過度 [cc/m ² /day/atm]
	(A)	(B)	
実施例7	75	25	2.2
実施例8	50	50	1.1
実施例9	25	75	0.7
実施例10	10	90	0.6

[0108] アクリル化合物として2種の異なるイソシアヌレート骨格を有する化合物を混合しても、優れた酸素バリア性を発現する結果となった。特に水酸基を有する化合物（B）が30質量%以上となる実施例8～10において、実施例7より優れた酸素バリア性が示された。これは、イソシアヌレート骨格を構造中に有する被膜中に酸素分子と親和性が高い水酸基が存在することにより、酸素分子の拡散がさらに抑制されたためであると考えられる。

[0109]（実施例11）

アクリル化合物として、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジアクリレート（製品名：M-215、東亜合成製）（C）と、グリセリンジアクリレート（製品名：M-920、東亜合成製、分子量200）（D）を、C：D＝70：30の質量比にて混合したものを使用した。このこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

表4に示す粘度は、レオメータ（Thermo Scientific社製、HAAKE MARS）を用いて、温度23℃、コーンプレート（直径

60 mm、コーン角1°)にて、せん断速度1 (1/s) から1000 (1/s) まで連続的に塗液粘度を測定した際の、せん断速度100 (1/s) での塗液の粘度である。

[0110] (実施例12~14)

C及びDの質量比を表4に示すように変更したこと以外は、実施例11と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0111] (実施例15)

アクリル化合物として、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジアクリレート(製品名:M-215、東亜合成製)(C)と、1-(アクリロイルオキシ)-3-(メタクリロイルオキシ)-2-プロパノール(製品名:1-(Acryloyloxy)-3-(methacryloyloxy)-2-propanol、東京化成工業製、分子量214)(E)を、C:E=70:30の質量比にて混合したものを使用した。このこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0112] (実施例16~18)

C及びEの質量比を表4に示すように変更したこと以外は、実施例15と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0113] [表4]

	混合比 [質量%]			酸素透過度 [cc/m ² /day/atm]	粘度 [mPa·s]
	(C)	(D)	(E)		
実施例11	70	30	-	0.8	1218
実施例12	50	50	-	0.8	378
実施例13	30	70	-	1.4	153
実施例14	15	85	-	1.6	83
実施例15	70	-	30	0.8	1266
実施例16	50	-	50	1.6	398
実施例17	30	-	70	3.0	158
実施例18	15	-	85	10.1	86

[0114] 優れた酸素バリア性を有する、分子量が300以上のアクリル化合物と、低粘度のアクリル化合物を組み合わせることで、優れた酸素バリア性を維持しつつ塗液の塗工性を向上させることができる。溶剤を用いずに塗液の粘度を調整することにより、塗膜に対する熱乾燥プロセスが不要となり、基材フ

ィルムの寸法変化や、それに伴う無機酸化物層へのクラック発生を抑制することが可能となる。

[0115] (実施例 19)

アクリル化合物として、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸 (製品名: ライトアクリレートHOA-MPE (N)、共栄社化学製) (F) と、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸 (製品名: ライトアクリレートHOA-MS (N)、共栄社化学製、分子量216) (G) を、F : G = 50 : 50の質量比にて混合したものを使用した。このこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0116] (実施例 20)

Gの代わりに2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸 (製品名: ライトアクリレートHOA-HH (N)、共栄社化学製、分子量270) (H) を使用した。このこと以外は、実施例19と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0117] (実施例 21)

Gの代わりに2-アクリロイルオキシエチルフタル酸 (製品名: M-5400、東亜合成製、分子量264) (I) を使用した。このこと以外は、実施例19と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0118] (実施例 22)

アクリル化合物として、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸 (製品名: ライトアクリレートHOA-MS (N)、共栄社化学製、分子量216) (G) と、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸ジアクリレート (製品名: M-215、東亜合成製) (J) を、G : J = 70 : 30の質量比にて混合したものを使用した。このこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0119] (実施例 23)

G : J = 85 : 15の質量比にて混合したものを使用したこと以外は、実施例22と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。

[0120] (密着性)

オーバーコート層と無機酸化物層との密着性を、JIS K 5400の「Xカットテープ法」により評価した。この方法では、オーバーコート層にカッターで薄く十字の切れ込みを入れ、切れ込みの上からセロハンテープを貼った後にテープをはがしたときの、フィルムに残留するオーバーコート層の程度を観察するものである。オーバーコート層が全くはがれなかった場合を○、少しでもはがれた場合を×と評価した。

[0121] [表5]

	混合比 [質量%]					酸素透過度 [cc/m ² /day/atm]	密着性
	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)		
実施例 19	50	50	-	-	-	1.9	○
実施例 20	50	-	50	-	-	1.4	○
実施例 21	50	-	-	50	-	2.3	○
実施例 22	-	70	-	-	30	1.6	○
実施例 23	-	85	-	-	15	2.7	○

[0122] 表5に示すように、実施例19～23の密着性試験の結果はいずれも良好であった。優れた酸素バリア性を有する分子量300以上のアクリル化合物と共に、分子量300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物を用いることで、オーバーコート層と無機酸化物層との密着性、及び酸素バリア性の向上の相乗効果が示された。

[0123] 以上、本開示の実施形態及び実施例について説明したが、本開示の具体的な構成はそれらの内容に限られるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲の構成の変更、組み合わせ等が可能である。

符号の説明

[0124] 10…基材層、20…オーバーコート層、30…下地層、40…無機酸化物層、100、200…ガスバリア性フィルム。

請求の範囲

- [請求項1] 基材層上に無機酸化物層を形成する工程と、
前記無機酸化物層上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する工程と、
前記塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させ、オーバーコート層を形成する工程と、を備え、
前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む、ガスバリア性フィルムの製造方法。
- [請求項2] 基材層、無機酸化物層、及びオーバーコート層をこの順に備え、
前記オーバーコート層が、架橋構造を有する、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物であり、
前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300以上のアクリル化合物を含む、ガスバリア性フィルム。
- [請求項3] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、イソシアヌレート骨格を有する前記アクリル化合物を含む、請求項2に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項4] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、イソシアヌレート骨格を有する前記アクリル化合物を2種類以上含む、請求項3に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項5] イソシアヌレート骨格を有する前記アクリル化合物の全量を基準として、イソシアヌレート骨格を有する水酸基含有アクリル化合物の含有量が30質量%以上である、請求項3に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項6] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300未満のアクリル化合物をさらに含む、請求項2に記載のガスバリア性フィルム。
- [請求項7] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、分子量が300未満のカルボキシ基含有アクリル化合物をさらに含む、請求項2に記載のガ

スバリア性フィルム。

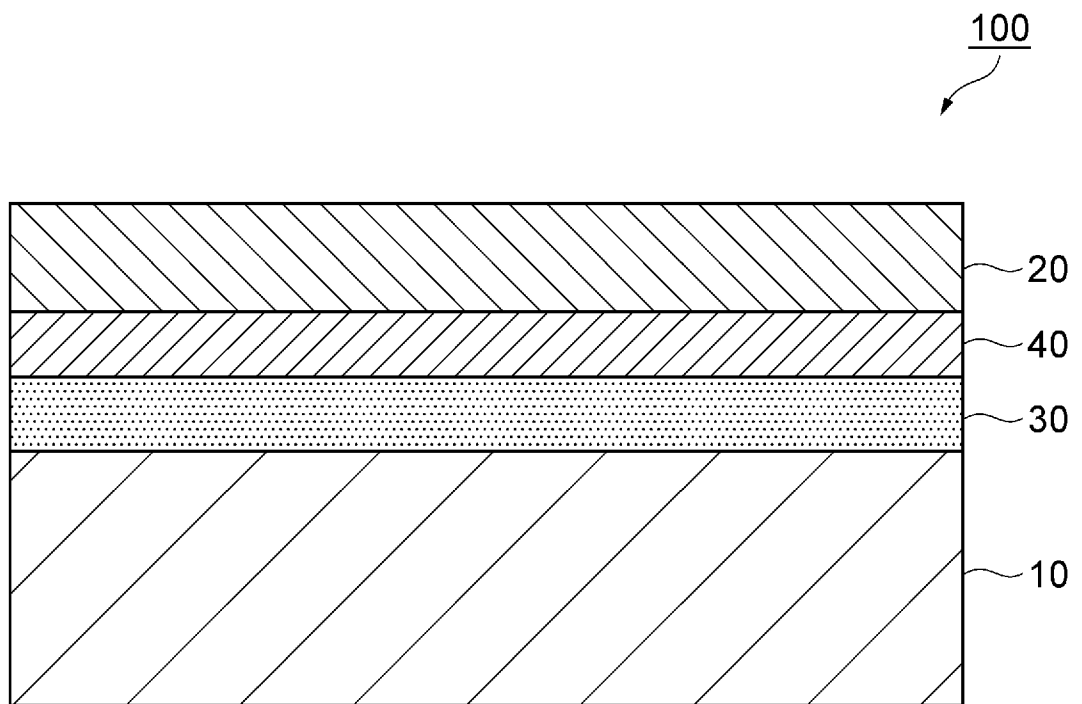
[請求項8] 前記基材層がポリオレフィン系樹脂を含む、請求項2に記載のガスバリア性フィルム。

[請求項9] 前記オーバーコート層の厚さが0.15～2 μ mである、請求項2に記載のガスバリア性フィルム。

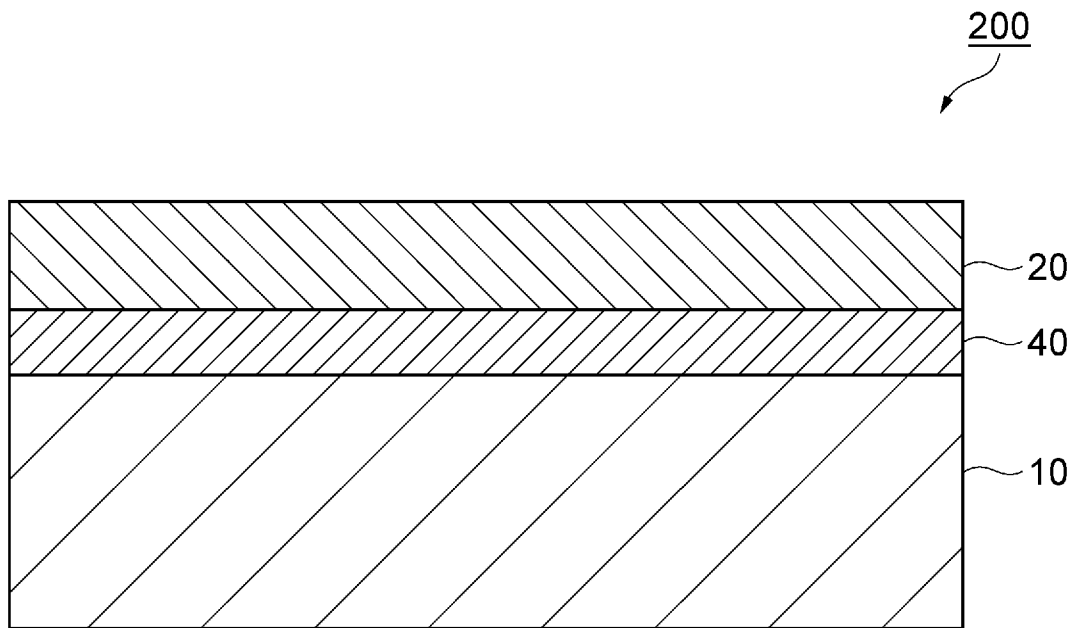
[請求項10] 請求項2～9のいずれか一項に記載のガスバリア性フィルムと、前記ガスバリア性フィルムの前記オーバーコート層上に設けられた熱融着層と、を備える、包装材フィルム。

[請求項11] 請求項10に記載の包装材フィルムから製袋されてなる包装材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/044078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i FI: B32B9/00 A; B32B27/32; B65D65/40 D		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
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	WO 2016/143461 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 15 September 2016 (2016-09-15) claims, paragraphs [0013]-[0027], examples	1-2, 6-9
Y		3-5, 10-11
Y	WO 2017/217522 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21) claims, paragraphs [0022]-[0033], examples	3-5, 10-11
Y	JP 2020-142430 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 10 September 2020 (2020-09-10) claims, examples	10-11
X	JP 2019-119059 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 July 2019 (2019-07-22) claims, paragraphs [0031]-[0049], [0060]-[0067], examples	1-11
Y		4
Y	JP 2003-213159 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 30 July 2003 (2003-07-30) claims, paragraphs [0005]-[0033], [0042]-[0049], examples	4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 27 February 2025		Date of mailing of the international search report 11 March 2025
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/044078

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2016/143461 A1	15 September 2016	(Family: none)	
WO 2017/217522 A1	21 December 2017	CN 109196009 A	
JP 2020-142430 A	10 September 2020	(Family: none)	
JP 2019-119059 A	22 July 2019	(Family: none)	
JP 2003-213159 A	30 July 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B9/00 A; B32B27/32; B65D65/40 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2025年 日本国実用新案登録公報 1996-2025年 日本国登録実用新案公報 1994-2025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	WO 2016/143461 A1（東洋紡株式会社）15.09.2016（2016-09-15） 請求の範囲,段落0013-0027,実施例	1-2,6-9
Y		3-5,10-11
Y	WO 2017/217522 A1（日本合成化学工業株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 請求の範囲,段落0022-0033,実施例	3-5,10-11
Y	JP 2020-142430 A（凸版印刷株式会社）10.09.2020（2020-09-10） 請求の範囲,実施例	10-11
X	JP 2019-119059 A（大日本印刷株式会社）22.07.2019（2019-07-22） 請求の範囲,段落0031-0049,0060-0067,実施例	1-11
Y		4
Y	JP 2003-213159 A（東亜合成株式会社）30.07.2003（2003-07-30） 請求の範囲,段落0005-0033,0042-0049,実施例	4
<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 “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 27.02.2025	国際調査報告の発送日 11.03.2025	
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） 加賀 直人 4S 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2024/044078

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/143461 A1	15.09.2016	(ファミリーなし)	
WO 2017/217522 A1	21.12.2017	CN 109196009 A	
JP 2020-142430 A	10.09.2020	(ファミリーなし)	
JP 2019-119059 A	22.07.2019	(ファミリーなし)	
JP 2003-213159 A	30.07.2003	(ファミリーなし)	