

(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2月8日(08.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/029499 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/40 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/027996

(22) 国際出願日: 2023年7月31日(31.07.2023)

(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 2022-122965 2022年8月1日(01.08.2022) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP];
〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野一色 泰友 (NOISHIKI, Yasutomo);
〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 社本 裕太 (SHAMOTO, Yuta); 〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 浪岡 萌夏 (NAMIOKA, Moeka); 〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 若林 美咲 (WAKABAYASHI, Misaki); 〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 21ビル8階 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: LAYERED BODY AND PAPER PRODUCT OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: 積層体、及びこれを用いてなる紙加工品

(57) Abstract: This layered body has both high steam-barrier properties and gas-barrier properties and further enables an increase in the paper percentage (biomass percentage). This layered body is provided with, in this order, a paper substrate layer, a barrier layer, and a sealant layer. The barrier layer contains a polyurethane resin, a flat inorganic compound having an average thickness of 50 nm or thinner and an average aspect ratio of 200 or greater, and a cationic resin. The sealant layer contains wax.

(57) 要約: 水蒸気バリア性及びガスバリア性を高度に両立し、さらに紙比率(バイオマス比率)を向上させる積層体。紙基材層と、バリア層と、シーラント層と、をこの順に備え、該バリア層が、ポリウレタン樹脂、平均厚さ50nm以下かつ平均アスペクト比200以上の扁平状無機化合物、及びカチオン性樹脂を含み、該シーラント層が、ワックスを含む、積層体。

WO 2024/029499 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体、及びこれを用いてなる紙加工品

技術分野

[0001] 本開示は、バリア性を有する積層体、及び該積層体を用いてなる紙加工品に関する。

背景技術

[0002] 紙基材に酸素バリア性などのガスバリア性や水蒸気バリア性を付与した包装材料は、食品、医療品、電子部品等の包装において、内容物の品質低下を防止するなどのために、従来から用いられてきている。

[0003] 紙基材に水蒸気バリア性やガスバリア性を付与する方法としては、ガスバリア性に優れた合成樹脂フィルムなどを紙基材に積層する方法が一般的である。しかし、紙基材に合成樹脂フィルム等を積層した材料は、使用後に紙や合成樹脂等をリサイクルすることが困難であり、環境面において課題を有するものであった。

[0004] そこで、合成樹脂フィルム等を使用せずに、紙を基材としたガスバリア性材料の開発が進められてきている。例えば、特開 2 0 2 1 - 1 3 8 4 3 4 号公報には、紙基材上に、ガスバリア層及びヒートシール層がこの順で設けられた紙製バリア材料において、ガスバリア層に用いる樹脂の水酸基及び酸基を制御した技術が記載されている。

発明の概要

[0005] 特開 2 0 2 1 - 1 3 8 4 3 4 号公報に記載の紙製バリア材料は、バリア層が単層でプラスチック材料の低減は可能となっている。しかし、より高度なガスバリア性の観点や、ガスバリア性及び水蒸気バリア性の両立の観点からは十分とはいえない。

[0006] 本開示は、水蒸気バリア性及びガスバリア性を高度に両立し、さらに紙比率（バイオマス比率）を向上させうる積層体を提供する。

[0007] 本開示は、以下の＜ 1 ＞～＜ 1 8 ＞に関する。

<1> 紙基材層と、バリア層と、シーラント層と、をこの順に備え、

該バリア層が、ポリウレタン樹脂、平均厚さ50nm以下かつ平均アスペクト比200以上の扁平状無機化合物、及びカチオン性樹脂を含み、

該シーラント層が、ワックスを含む、積層体。

<2> 前記ポリウレタン樹脂が、

メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有するポリウレタン、および

ヒドロキシポリウレタン

からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>に記載の積層体。

<3> 前記扁平状無機化合物が、膨潤性層状ケイ酸塩を含む、<1>または<2>に記載の積層体。

<4> 前記バリア層が、前記カチオン性樹脂を1.0～20.0質量%含有する、<1>～<3>のいずれかに記載の積層体。

<5> 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂を30.0～80.0質量%含有する、<1>～<4>のいずれかに記載の積層体。

<6> 前記バリア層が、前記扁平状無機化合物を5.0～35.0質量%含有する、<1>～<5>のいずれかに記載の積層体。

<7> 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含み、

該水懸濁性高分子が、スチレン・ブタジエン系共重合体、スチレン・アクリル系共重合体、オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体、及びポリオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、

該水溶性高分子が、ビニルアルコール系重合体、及び（メタ）アクリル酸系重合体からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>～<6>のいずれかに記載の積層体。

<8> 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子少なくとも1種をさらに含み、

前記バリア層は、少なくとも以下（A）～（E）いずれかの組み合わせで、該水懸濁性高分子及び該水溶性高分子を含む、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の積層体。

（A）水懸濁性高分子：エチレン・アクリル酸共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（B）水懸濁性高分子：エチレン・アクリル酸共重合体、水溶性高分子：ポリアクリル酸

（C）水懸濁性高分子：スチレン・アクリル系共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（D）水懸濁性高分子：スチレン・ブタジエン系共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（E）水懸濁性高分子：ポリオレフィン樹脂、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

＜9＞ 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂以外の前記水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の前記水溶性高分子を合計で1.0～50.0質量％含有する、＜7＞または＜8＞に記載の積層体。

＜10＞ 前記バリア層における、前記ポリウレタン樹脂の質量と、前記ポリウレタン樹脂以外の前記水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の前記水溶性高分子の合計質量との比（ポリウレタン樹脂の質量：水懸濁性高分子及び水溶性高分子の合計質量）が、50：50～95：5である、＜7＞～＜9＞のいずれかに記載の積層体。

＜11＞ 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含む、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の積層体。

＜12＞ 前記ワックスが、炭化水素ワックス及びエステルワックスからなる群から選択される少なくとも1種を含む、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の積層体。

＜13＞ 前記ワックスが、パラフィンワックス、カルナバワックス及びマイクロクリスタリンワックスからなる群から選択される少なくとも1種を含

む、＜１＞～＜１２＞のいずれかに記載の積層体。

＜１４＞ 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含み、

該水分散性樹脂は、スチレン・アクリル系共重合体及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含む、＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の積層体。

＜１５＞ 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含み、

前記シーラント層は、少なくとも下記（Ａ）～（Ｄ）のいずれかの組み合わせで、該水分散性樹脂と前記ワックスを含む、＜１＞～＜１４＞のいずれかに記載の積層体。

（Ａ）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：パラフィンワックス

（Ｂ）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：カルナバワックス

（Ｃ）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：マイクロクリスタリンワックス

（Ｄ）水分散性樹脂：ポリオレフィン樹脂、ワックス：パラフィンワックス

＜１６＞ 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含み、

前記シーラント層における前記ワックスの含有量は、該水分散性樹脂１００質量部に対し、１～３５質量部である、＜１＞～＜１５＞のいずれかに記載の積層体。

＜１７＞ 前記シーラント層中の前記ワックスの含有量が、１～３０質量％である、＜１＞～＜１６＞のいずれかに記載の積層体。

＜１８＞ ＜１＞～＜１７＞のいずれかに記載の積層体を用いてなる紙加工品。

発明を実施するための形態

[0008] 本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。本明細書において、「ガスバリア性」とは

、特段の断りがない限り、「酸素バリア性」を意味するものとする。また、本明細書において、（メタ）アクリルとは、アクリルおよびメタクリルの総称を指す。また、本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は、室温（20～25℃）／相対湿度40～50％RHの条件で行う。

[0009] 本開示の一態様は、紙基材層と、バリア層と、シーラント層と、をこの順に備え、該バリア層が、ポリウレタン樹脂、平均厚さ50nm以下かつ平均アスペクト比200以上の扁平状無機化合物、及びカチオン性樹脂を含み、該シーラント層が、ワックスを含む、積層体に関する。当該積層体は、水蒸気バリア性及びガスバリア性を高度に両立し、さらに紙比率（バイオマス比率）を向上させうる。当該効果を奏するメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。

[0010] バリア層は、ポリウレタン樹脂、平均厚さ50nm以下かつ平均アスペクト比200以上の扁平状無機化合物及びカチオン性樹脂を含む。バリア層が上記材料を含有することにより、特に、上記特性を有する扁平状無機化合物とカチオン性樹脂を併用することにより、後述する扁平状無機化合物による迷路効果が効果的に発揮され、高い水蒸気バリア性及びガスバリア性を発揮できると本発明者らは考えている。

また、シーラント層がワックスを含むことで、優れた水蒸気バリア性を発揮することができる。これは、ワックスによる膜形成効果によるものと本発明者らは考えている。具体的には、塗工時にワックスがシーラント層表面に浮上し、熱で熔融して膜を形成し、シーラント層表面を覆うことで、優れた水蒸気バリア性を発揮すると考えられる。

[0011] これらの特定のバリア層及びシーラント層の組み合わせにより水蒸気バリア性及びガスバリア性を高度に両立することが可能となる。加えて、上記積層体によりより高度な水蒸気バリア性及びガスバリア性を発揮できるため、従来のバリア性積層体と比較してフィルムの使用量を大幅に低減でき、紙比率（バイオマス比率）を向上させることができる。

[0012] なお、本発明の効果は、上記メカニズムによって制限されるものではない

。

本実施形態の積層体は、紙基材層の一方の面のみにバリア層およびヒートシール層をこの順に有していてもよく、紙基材層の両面にバリア層およびヒートシール層をこの順に有していてもよい。

以下、積層体の各構成について説明する。

[0013] <紙基材層>

積層体は、紙基材層を含む。紙基材層に用いる紙基材は特に制限されず、公知の紙材料を用いることができる。

紙基材を構成するパルプは、植物由来のパルプを主成分とすることが好ましく、木材パルプを主成分とする。木材パルプとしては、たとえば、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、綿パルプ、麻パルプ、ケナフパルプ、竹パルプなどが挙げられる。レーヨン繊維やナイロン繊維等の合成繊維等のパルプ繊維外の材料も、本発明の効果を損なわない限り、副紙材として配合してもよい。

[0014] 紙基材としては、具体的には、晒クラフト紙、未晒クラフト紙、上質紙、板紙、ライナー紙、塗工紙、片艶晒クラフト紙、グラシン紙、グラファン紙などが挙げられる。これらの中でも、晒クラフト紙、未晒クラフト紙、上質紙、片艶晒クラフト紙が好ましい。より好ましくは、晒クラフト紙、片艶晒紙であり、さらに好ましくは片艶晒クラフト紙である。

[0015] 紙基材は添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えばpH調整剤（炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム等）、乾燥紙力剤（ポリアクリルアミド、澱粉等）、湿潤紙力剤（ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂のいずれか）、内添サイズ剤（ロジン系、アルキルケテンダイマー等）、濾水歩留り向上剤、消泡剤、填料（炭酸カルシウム、タルク等）、染料等が挙げられる。これらの添加剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。添加剤の含有量は、特に限定されず、通常用いられている範囲であってよい。

[0016] (坪量)

紙基材の坪量は、積層体の使用目的に応じて適宜変更すればよく、特に限定されない。例えば包装袋用途であれば、 20 g/m^2 以上 150 g/m^2 以下が好ましく、 30 g/m^2 以上 100 g/m^2 以下がより好ましく、 40 g/m^2 以上 70 g/m^2 以下がさらに好ましい。紙基材の坪量は、JIS P 8124 : 2011に準拠して測定される。

[0017] (紙厚)

紙基材の紙厚は、積層体の使用目的に応じて適宜変更すればよく、特に限定されない。例えば包装袋用途であれば、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。紙基材の紙厚は、JIS P 8118 : 2014に準拠して測定される。

[0018] (王研式平滑度)

紙基材の平滑度は特に制限されない。例えば、バリア層を設ける側の面の王研式平滑度が、5秒以上であることが好ましく、10秒以上であることがより好ましい。上限は、特に限定されないが、たとえば、2000秒以下であることが好ましく、1000秒以下であることがより好ましい。なお、紙基材の王研式平滑度は、JIS P 8155 : 2010に準拠して測定される。

[0019] (紙基材の製造方法)

紙基材を製造する方法としては、パルプを含有する紙料を抄紙する方法が挙げられる。なお、紙料は、添加剤をさらに含有してもよい。添加剤としては、例えば前記で挙げた添加剤が挙げられる。

[0020] 紙料は、パルプスラリーに添加剤を添加することにより調製できる。パルプスラリーは、パルプを水の存在下で叩解することにより得られる。パルプの叩解方法、叩解装置は特に限定されず、公知の叩解方法、叩解装置と同様であってよい。紙料におけるパルプの含有量は、特に限定されず、通常用いられている範囲であってよい。例えば、紙料の総質量に対して、60質量%

以上100質量%未満である。

[0021] 紙料の抄紙は定法により実施できる。例えば、紙料をワイヤ等に流延させ、脱水して湿紙を得て、必要に応じて複数の湿紙を重ね、この単層または多層の湿紙をプレスし、乾燥させる方法が挙げられる。このとき、複数の湿紙を重ねない場合は単層抄きの紙が得られ、複数の湿紙を重ねる場合は多層抄きの紙が得られる。複数の湿紙を重ねる際に、湿紙の表面（他の湿紙を重ねる面）に接着剤を塗布してもよい。

[0022] <バリア層>

積層体は、バリア層を備える。例えば、積層体は、紙基材の少なくとも一方の面に、バリア層を有することが好ましい。バリア層は、1層であっても2層以上であってもよいが、製造コストの観点では1層（単層）であることが好ましい。バリア層は、上記の通り、高い水蒸気バリア性及びガスバリア性を発揮する。

[0023] （ポリウレタン樹脂）

バリア層は、ポリウレタン樹脂を含む。ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合を有する重合体であれば特に制限されず、公知のポリウレタン樹脂を採用しうる。

より高度に水蒸気バリア性及びガスバリア性を両立させる観点から、ポリウレタン樹脂は、メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有するポリウレタンおよびヒドロキシポリウレタンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ヒドロキシポリウレタンを含むことがより好ましい。ポリウレタン樹脂は、一般的にポリイソシアネートとヒドロキシ基を2個以上有するポリオールの反応によって得られるが、「メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有するポリウレタン」とは、ポリイソシアネートとしてメタキシリレンジイソシアネートを一部または全部用いて上記反応により得られたポリウレタン樹脂を示す。また、「ヒドロキシポリウレタン」とは、水酸基を有するポリウレタン樹脂を示す。

ヒドロキシポリウレタンの水酸基価は、好ましくは100～500mgK

OH/gであり、より好ましくは150~400mg KOH/gであり、さらに好ましくは200~350mg KOH/gである。上記水酸基価であることで、ヒドロキシポリウレタンの凝集力が高まり、高いバリア性を発揮しやすくなる。

[0024] ヒドロキシポリウレタンは酸基を有してもよい。ヒドロキシポリウレタンの酸価は、好ましくは50~100mg KOH/gであり、より好ましくは10~70mg KOH/gであり、さらに好ましくは15~60mg KOH/gである。

ヒドロキシポリウレタンの酸価及び水酸基価はJIS K 1557:2007に準拠して、滴定法により測定することができる。

[0025] ポリウレタン樹脂がメタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有する場合において、ポリイソシアネート由来の構成単位全量に対する、メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位の含有量は、50モル%以上であることが好ましい。このようなポリウレタン系樹脂は、水素結合およびキシリレン基同士のスタッキング効果によって高い凝集力を発現するため、より優れたガスバリア性を有すると考えられる。上記含有量は、¹H-NMRなどの公知の分析手法を用いて同定することができる。

[0026] ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは65℃以上、さらに好ましくは90℃以上、さらにより好ましくは110℃以上であり、上限は、特に限定されないが、例えば200℃以下である。ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は、JIS K 7121:1987に準拠して測定される値である。

[0027] ヒドロキシポリウレタンは、市販のものを使用しうる。例えば、HPU W-001、HPU W-003、HPU-W013A（いずれも大日精化工業社製）などが挙げられる。また、メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有するポリウレタンとしては、タケラックWPB-341（30）（三井化学社製）などが挙げられる。

[0028] バリア層におけるポリウレタン樹脂（好ましくはヒドロキシポリウレタン

）の含有量は、30.0～80.0質量%であることが好ましく、40.0～75.0質量%であることがより好ましく、50.0～70.0質量%であることがさらに好ましく、55.0～68.0質量%であることがさらにより好ましく、60.0～66.0質量%であること一層好ましい。上記範囲であることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性をより高めやすくなる。また、上記範囲であると、バリア層の強度が良好となり、バリア層上にヒートシール層を設けた場合において、ヒートシール性が良好となる。

[0029] 上記効果を損なわない程度に、バリア層は、ポリウレタン樹脂に加えさらに他の樹脂を含有してもよい。他の樹脂としては、特に限定されないが、たとえば、ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1樹脂、ポリブテン-1樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、アセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリエステル樹脂（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）、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、オレフィン／不飽和カルボン酸共重合体、スチレン／不飽和カルボン酸共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアルコールおよびその変性樹脂、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース誘導体や澱粉およびその誘導体などの多糖類系樹脂、天然ゴム、セラックなどの天然由来熱硬化性樹脂およびこれらの変性物等が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても良い。

[0030] （水懸濁性高分子、水溶性高分子）

バリア層は、ポリウレタン樹脂、扁平状無機化合物及びカチオン性樹脂にくわえて、ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及びポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含むこ

とが好ましい。水懸濁性高分子や水溶性高分子は、バリア層に使用しうる他の樹脂として前述したものから選択しうる。

[0031] ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子は、スチレン・ブタジエン系共重合体、スチレン・アクリル系共重合体、オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体、及びポリオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。当該水懸濁性高分子は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子としては、ビニルアルコール系重合体、ポリアルキレンイミン、(メタ)アクリル酸系重合体、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリカルボン酸、水溶性セルロース誘導体等が挙げられるが、ビニルアルコール系重合体、及び(メタ)アクリル酸系重合体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。当該水溶性高分子は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0032] 本発明者らの検討によれば、ポリウレタン樹脂、扁平状無機化合物、及びカチオン性樹脂の三成分は、バリア性に関しては良好であるが、バリア層の成膜性という観点では十分ではないことがわかった。そこで、本発明者らは、ポリウレタン樹脂、扁平状無機化合物、及びカチオン性樹脂の三成分に加え、水懸濁性高分子や水溶性高分子を併用することで、バリア層の成膜性が向上し、その結果、水蒸気バリア性及びガスバリア性がより向上することを見出した。以下、ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子および水溶性高分子を総称して、成膜助剤とも称する。

[0033] 水系塗工でバリア層を形成する場合において、水溶性高分子は、水懸濁性高分子に比べて成膜性向上効果に優れる。さらに、バリア層の耐水性を向上させ、水蒸気バリア性をより良好にする観点から、水溶性高分子に加え水懸濁性高分子を併用することが好ましい。すなわち、バリア層は、水懸濁性高分子および水溶性高分子を含有することが好ましい。この際、水懸濁性高分子としては、オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体が好ましく、エチレ

ン・（メタ）アクリル酸共重合体がより好ましい。また、水溶性高分子としては、ビニルアルコール系重合体が好ましい。上記の水懸濁性高分子と水溶性高分子の組み合わせとすることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性をより高度に両立することができる。

バリア層における、水懸濁性高分子と水溶性高分子との質量割合（水懸濁性高分子：水溶性高分子）は、好ましくは20：1～1：2であり、より好ましくは10：1～2：3であり、さらに好ましくは5：1～3：4であり、さらにより好ましくは4：1～4：5である。

[0034] バリア層は、水懸濁性高分子及び水溶性高分子を含むことが好ましい。この場合、少なくとも以下（A）～（E）いずれかの組み合わせで、水懸濁性高分子及び水溶性高分子を含むことが好ましい。

（A）水懸濁性高分子：エチレン・アクリル酸共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（B）水懸濁性高分子：エチレン・アクリル酸共重合体、水溶性高分子：ポリアクリル酸

（C）水懸濁性高分子：スチレン・アクリル系共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（D）水懸濁性高分子：スチレン・ブタジエン系共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（E）水懸濁性高分子：ポリオレフィン樹脂、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

[0035] （水懸濁性高分子）

《スチレン・ブタジエン系共重合体》

スチレン・ブタジエン系共重合体は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系化合物と、1，3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1，3-ブタジエン）、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエンなどのブタジエン系化合物、およびこれらと共重合可能なその他の化合物から

なる単量体を乳化重合することによって得られる共重合体である。

スチレン系化合物としてはスチレン、またブタジエン系化合物としては1,3-ブタジエンが好適である。

[0036] スチレン・ブタジエン系共重合体としては市販のものを用いることもできる。例えば、酸変性スチレン-ブタジエン共重合体バインダーとして、LEX 407S12（日本ゼオン社製）などが挙げられる。

[0037] 《スチレン・アクリル系共重合体》

スチレン・アクリル系共重合体は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、（メタ）アクリル酸スルホアルキルナトリウム塩（アルキル基の炭素数が2以上3以下）などのアクリル系化合物およびこれらと共重合可能なその他の化合物からなる単量体を乳化重合することによって得られる共重合体である。スチレン系化合物としてはスチレンが好適であり、またアクリル系化合物としてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好適であり、アクリル酸、アクリル酸エステルがより好適である。（メタ）アクリル酸エステルとしてはアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数は好ましくは1～6である。

[0038] スチレン・アクリル系共重合体としては市販のものを用いることもできる。例えば、スチレン-アクリル共重合体バインダーとして、JONCRYL HSL-9012（BASF社製）などが挙げられる。

[0039] 《オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体》

オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体は、オレフィン、とりわけ、プロピレン等の α -オレフィンまたはエチレンと、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ブテントリカルボン酸などの不飽和カルボン酸、イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステルおよびマレイン酸モノブチルエステルなどの、少な

くとも1個のカルボキシ基を有する不飽和ポリカルボン酸アルキルエステルおよびこれらと共重合可能なその他の化合物からなる単量体を乳化重合することによって得られる共重合体である。

[0040] オレフィンとしては、エチレンまたは α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。また不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などが好適である。

オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体としては、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体が好ましく、エチレン・アクリル酸共重合体がより好ましい

[0041] オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体の具体例としては、例えばエチレン・アクリル酸共重合体アンモニウム塩の水性分散液が、ザイクセン（登録商標）AC等（アクリル酸の共重合比率20%、住友精化社製）として市販されており、容易に入手し利用することができる。

[0042] 《ポリオレフィン樹脂》

ポリオレフィン樹脂としては、エチレン及び α -オレフィンからなる群より選択されるモノマーの単独重合体または共重合体が好ましく、ポリエチレンがより好ましい。ポリオレフィン市販のものを用いることもできる。例えば、ポリオレフィン樹脂バインダーとして、HYDRECT HS（DIC社製）などが挙げられる。

[0043] （水溶性高分子）

《ビニルアルコール系重合体》

ビニルアルコール系重合体としては、ポリビニルアルコールが挙げられる。ポリビニルアルコールは、ケン化度が85.0～99.5モル%であることが好ましく、90.0～99.0モル%であることがより好ましい。また、エチレン変性ポリビニルアルコールなど、アルキル変性ポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコール市販のものを用いることもできる。例えば、EXCEVALシリーズ（クラレ社製）などが挙げられる。

[0044] 《（メタ）アクリル酸系重合体》

(メタ) アクリル酸系重合体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、これらの塩などが挙げられる。塩としてはポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウムなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸系重合体は市販のものを用いることもできる。例えば、ポリアクリル酸アンモニウム水溶液として、アロン A-30 (東亜合成社製) などが挙げられる。

[0045] そのほか、水溶性高分子としては、公知の、ポリエチレングリコール、水溶性ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリカルボン酸、及び水溶性セルロース誘導体などを用いることができる。ポリカルボン酸は、例えば、ポリマレイン酸、アクリル酸マレイン酸共重合体、ポリグルクロン酸などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

水溶性セルロース誘導体は、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

[0046] 水懸濁性高分子及び水溶性高分子の重量平均分子量は、好ましくは1万以上、より好ましくは2万以上であり、そして、好ましくは1000万以下、より好ましくは500万以下である。水懸濁性高分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(標準物質: ポリスチレン)を用いて測定される。水溶性高分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(標準物質: ポリエチレングリコール)を用いて測定される。

[0047] バリア層におけるポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及びポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子の合計の含有量は、1.0~50.0質量%であることが好ましく、5.0~45.0質量%であることがより好ましく、10.0~35.0質量%であることがさらに好ましく、13.0~25.0質量%であることがさらに好ましい。上記範囲であることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性をより高めやすくなり、ヒートシール性もより良好

になる。

[0048] バリア層におけるポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子の含有量は、1.0～40.0質量%であることが好ましく、5.0～30.0質量%であることがより好ましく、8.0～20.0質量%であることがさらに好ましく、10.0～15.0質量%であることがさらにより好ましい。上記範囲であることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性をより高めやすくなり、ヒートシール性もより良好になる。

バリア層におけるポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子の含有量は、1.0～20.0質量%であることが好ましく、2.0～15.0質量%であることがより好ましく、2.0～10.0質量%であることがさらに好ましく、3.0～8.0質量%であることがさらにより好ましく、3.5～6.0質量%であることがさらに一層好ましい。上記範囲であることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性（特に高湿度下での酸素バリア性）をより高めやすくなり、ヒートシール性もより良好になる。

バリア層におけるポリウレタン樹脂と、成膜助剤（ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及びポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子の合計）と、の質量比（ポリウレタン樹脂：成膜助剤）は、バリア性（特にガスバリア性）と成膜性を両立する観点から、好ましくは50：50～95：5、より好ましくは55：45～90：10、さらに好ましくは60：40～85：15、さらにより好ましくは70：30～85：15である。

[0049] （扁平状無機化合物）

水蒸気バリア性及びガスバリア性を高めやすくするため、バリア層は、平均厚さ50nm以下かつ平均アスペクト比200以上の扁平状無機化合物を含有する。扁平状無機化合物は、例えば平板状である。

バリア層に扁平状無機化合物を用いることで、扁平状無機化合物が紙基材の平面（表面）とほぼ平行に積層しやすくなる。そうすると、平面方向では扁平状無機化合物が存在していない面積が小さくなることから、水蒸気の透過が抑制されやすい。また、厚さ方向では扁平状無機化合物が紙基材平面に

対して平行に配列して存在するため、層中の水蒸気は扁平状無機化合物を迂回しながら透過することとなり、迷路効果により、水蒸気の透過が抑制される。その結果、バリア層は優れた水蒸気バリア性を発現しやすくなる。

[0050] 扁平状無機化合物の平均厚さは、50 nm以下である。扁平状無機化合物の平均厚さは、30 nm以下であることが好ましく、20 nm以下であることがより好ましく、15 nm以下であることがさらに好ましく、10 nm以下であることがとくに好ましい。扁平状無機化合物の厚さが小さい方が、バリア層中における扁平状無機化合物の積層数が大きくなるため、高い水蒸気バリア性を発揮することができる。扁平状無機化合物の厚さの下限値は特に限定されるものではないが、0.5 nm以上であることが好ましく、1 nm以上であることがより好ましく、2 nm以上であることがさらに好ましい。

ここで、バリア層中に含まれている状態での扁平状無機化合物の平均厚さは、以下のようにして求められる。バリア層の断面について、電子顕微鏡を用いて拡大写真を撮影する。このとき、画面内に扁平状無機化合物が20～30個程度含まれる倍率とする。画面内の扁平状無機化合物の個々の扁平状無機化合物の厚さを測定する。そして、得られた厚さの相加平均値を算出して、扁平状無機化合物の平均厚さとする。

[0051] 扁平状無機化合物の平均長さは、0.2 μ m以上100.0 μ m以下であることが好ましい。平均長さが0.2 μ m以上であると、扁平状無機化合物が紙基材に対して平行に配列し易い。また、平均長さが100.0 μ m以下であると扁平状無機化合物の一部がバリア層から突出する懸念が少ない。扁平状無機化合物の平均長さは、30.0 μ m以下であることがより好ましく、15.0 μ m以下であることがさらに好ましく、10.0 μ m以下であることが特に好ましい。下限は、0.2 μ m以上がより好ましく、1.0 μ m以上がさらに好ましく、3.0 μ m以上がさらに好ましい。

ここで、バリア層中に含まれている状態での扁平状無機化合物の平均長さは、以下のようにして求められる。バリア層の断面について、電子顕微鏡を用いて拡大写真を撮影する。このとき、画面内に扁平状無機化合物が20～

30個程度含まれる倍率とする。画面内の扁平状無機化合物の個々の扁平状無機化合物の長さ（長径）を測定する。そして、得られた長さの相加平均値を算出して、扁平状無機化合物の平均長さとする。なお、扁平状無機化合物の長さは、粒子径という表現で記載されることもある。

[0052] 扁平状無機化合物は、平均アスペクト比が200以上である。平均アスペクト比が200以上であると、迷路効果により水蒸気バリア性をより高めやすい。扁平状無機化合物の平均アスペクト比は、280以上が好ましく、300以上がより好ましく、500以上がさらに好ましく、800以上がさらに好ましい。平均アスペクト比が大きいほど、水蒸気の透過が抑制され、水蒸気バリア性が向上する。また、平均アスペクト比が大きいほど、扁平状無機化合物の添加量を低減させることができる。

平均アスペクト比の上限はとくに限定されず、塗工液の粘度の観点から10000以下程度が好ましく、5000以下程度であることがより好ましく、2000以下程度であることがさらに好ましく、1500以下程度であることがさらに好ましい。

ここで、平均アスペクト比とは、上記したように、バリア層の断面について、電子顕微鏡を用いて拡大写真を撮影し、得られた扁平状無機化合物の平均長さをその平均厚さで除した値である。

[0053] 扁平状無機化合物の具体例としては、雲母族、脆雲母族等のマイカ、ベントナイト、カオリナイト（カオリン鉱物）、パイロフィライト、タルク、スメクタイト、バーミキュライト、緑泥石、セプテ緑泥石、蛇紋石、スチルプノメレーン、モンモリロナイトなどが挙げられる。

[0054] これらの中でもとくに、水蒸気バリア性及びガスバリア性をより向上させる観点から、マイカ、ベントナイトのうち1種以上を含有することが好ましく、マイカまたはベントナイトがより好ましい。マイカの具体例としては、合成マイカ（例えば、膨潤性マイカ、非膨潤性マイカ）、白雲母（マスコバイト）、絹雲母（セリサイト）、金雲母（フロコバイト）、黒雲母（バイオタイト）、フッ素金雲母（人造雲母）、紅マイカ、ソーダマイカ、バナジン

マイカ、イライト、チンマイカ、パラゴナイト、ブリトル雲母などが挙げられる。また、ベントナイトの具体例としては、モンモリロナイトが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0055] 扁平状無機化合物は、膨潤性マイカなどの膨潤性層状ケイ酸塩を含むことが好ましい。バリア層は、ヒドロキシポリウレタン及び膨潤性層状ケイ酸塩を含むことが好ましい。膨潤性層状ケイ酸塩は、水に対して膨潤性を有し、せん断によって層が容易にへき開してナノメートルオーダーの厚さになる層状無機化合物である。ヒドロキシポリウレタン及び膨潤性層状ケイ酸塩を組み合わせることで、元来から高い水蒸気バリア性及びガスバリア性能を有するヒドロキシポリウレタン樹脂膜中に、薄くアスペクト比の高い膨潤性層状ケイ酸塩が分散することとなり、迷路効果により更に高い水蒸気バリア性及びガスバリア性能を発揮する。

膨潤性層状ケイ酸塩は、例えば、ナトリウム四珪素雲母、ナトリウムヘクトライト、リチウムテニオライト、フッ素金雲母、ナトリウムスメクタイト、ナトリウムモンモリロナイトなどが挙げられる。

膨潤性層状ケイ酸塩は、好ましくはナトリウム四珪素雲母のような膨潤性マイカである。市販の膨潤性層状ケイ酸塩のうち、膨潤性マイカとしては、NTS-10NC、NTO-05（トピー工業製）やソマシフME300B-4T（片倉コープアグリ社製）などが挙げられる。

[0056] バリア層における扁平状無機化合物（好ましくは膨潤性層状ケイ酸塩）の含有量は、5.0～35.0質量%であることが好ましく、10.0～25.0質量%であることがより好ましく、13.0～24.0質量%であることがさらに好ましい。上記範囲であることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性をより高めやすくなり、ヒートシール性もより良好になる。

[0057] （カチオン性樹脂）

バリア層は、ポリウレタン樹脂及び扁平状無機化合物に加え、さらにカチオン性樹脂を含有する。扁平状無機化合物とカチオン性樹脂を併用することによって、ガスバリア性及び水蒸気バリア性、特に水蒸気バリア性が大きく

向上する。

[0058] 好ましくは、バリア層は、ヒドロキシポリウレタン、膨潤性層状ケイ酸塩及びカチオン性樹脂を含有する。当該態様により、非常に高い水蒸気バリア性及びガスバリア性を発揮することができる。

[0059] 扁平状無機化合物（特に膨潤性層状ケイ酸塩）は、粒子表面がアニオン性、粒子端面がカチオン性に帯電しやすいため、表面と端面が引き合っカードハウス凝集構造をとりやすい。カチオン性樹脂の添加により、粒子表面のアニオン性基をカチオンで封鎖することができ、カードハウス凝集構造を破壊できる。そのため、膨潤性層状ケイ酸塩の立体凝集を抑制し、膨潤性層状ケイ酸塩を紙基材の平面に平行に整列させることができ、迷路効果を十分に発現させることができる。その結果、非常に高いガスバリア性及び水蒸気バリア性を発揮できる。

[0060] カチオン性樹脂の具体例としては、ポリアミド化合物、変性ポリアミド系化合物、ポリアミン化合物、変性ポリアミン化合物、ポリアミドアミンーエピハロヒドリンまたはホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンーエピハロヒドリンまたはホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素ーエピハロヒドリンまたはホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素ーエピハロヒドリンまたはホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドアミンポリ尿素ーエピハロヒドリンまたはホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素化合物、ポリアミンポリ尿素化合物、ポリアミドアミンポリ尿素化合物およびポリアミドアミン化合物、ポリビニルピリジン、アミノ変性アクリルアミド系化合物、ポリビニルアミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドなどを挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

中でも、カチオン性樹脂は、変性ポリアミド化合物、及び変性ポリアミン化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、変性ポリアミド樹脂及び変性ポリアミン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。変性ポリアミド樹脂としては市販のも

のを用いてもよく、例えば、SPI203(50)H、田岡化学工業製などが挙げられる。また、変性ポリアミン樹脂としては市販のものを用いてもよく、例えば、SEIKOAT TEF501、星光PMC製などが挙げられる。

[0061] バリア層におけるカチオン性樹脂の含有量は、ヒドロキシポリウレタン及び膨潤性層状ケイ酸塩などバリア層に使用される材料の種類に応じて適宜選択すればよい。バリア性（特にガスバリア性）をより向上させる観点や、ヒートシール性の観点から、バリア層におけるカチオン性樹脂の含有量は、1.0～20.0質量%が好ましく、1.0～10.0質量%であることがより好ましく、1.5～8.0質量%であることがさらに好ましく、1.8～5.0質量%であることがさらに好ましく、2.0～3.0質量%であることが特に好ましい。

[0062] カチオン性樹脂の表面電荷は、0.1～10 meq/gであることが好ましく、0.1～5.0 meq/gであることがより好ましく、0.1～4.0 meq/gであることがさらに好ましく、0.1～2.0 meq/gであることがさらに一層好ましく、0.2～1.5 meq/gであることが特に好ましい。

カチオン性樹脂の表面電荷が上記下限以上であると、カチオン性樹脂を添加した効果がより十分に得られる。一方、表面電荷が上記上限以下であると、膨潤性層状ケイ酸塩の凝集を抑制しつつ、カチオン性樹脂の効果をより十分に発揮させることができる。

なお、カチオン性樹脂の表面電荷は、以下に記載する方法で測定する。まず、試料となる重合体を水に溶解して、重合体濃度1 ppmの溶液を得る。その溶液に対し、チャージアナライザーMutek PCD-04型（BTG社製）を用いて、0.001 Nポリエチレンスルホン酸ナトリウムを滴下して電荷量を測定する。

[0063] バリア層には、上記特定のバリア性を損なわない程度に、必要に応じて適宜、分散剤、界面活性剤、消泡剤、濡れ剤、染料、色合い調整剤、増粘剤な

どを添加することが可能である。

[0064] (バリア層の塗工量)

バリア層の塗工量は、特に制限されないが、乾燥後の固形分として、バリア性および再離解性の観点から、好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは 2 g/m^2 以上であり、そして、より好ましくは 10 g/m^2 以下、さらに好ましくは 8 g/m^2 以下であり、さらにより好ましくは 6 g/m^2 以下である。

バリア層の厚さは、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0065] (バリア層の形成方法)

バリア層の形成方法は特に限定されない。例えば、ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及び水溶性高分子からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂、ポリウレタン樹脂、扁平状無機化合物及びカチオン性樹脂を溶媒に分散したバリア層塗工液を作製する。得られたバリア層塗工液を紙基材に塗工し、乾燥して、バリア層を形成することが好ましい。

[0066] バリア層塗工液の溶媒としては、特に限定されず、水またはエタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、トルエン等の有機溶媒を用いることができる。これらの中でも、揮発性有機溶媒の問題を生じない観点から、バリア層塗工液の分散媒としては、水系媒体が好ましく、水がより好ましい。本明細書中、水系媒体とは、水を50質量%以上含有する媒体である。

[0067] バリア層塗工液の塗工に使用する装置は、特に限定されず、一般に使用されている塗工装置から適宜選択して使用すればよい。例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、ロッドブレードコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、メイヤーバーコーター、カーテンコーター、ダイスロットコーター、チャンプレックスコーター、メータリングブレード式のサイズプレスコーター、ショートドウェルコーター、スプレーコーター、ゲートロールコーター、リップコーター等の公知の各種塗工

装置が挙げられる。

[0068] <シーラント層>

バリア性積層体は、バリア層が積層された側にさらにシーラント層を有する。

シーラント層は、加熱、超音波等で溶融し、接着する層である。シーラント層は、好ましくは水分散性樹脂を含有する。水分散性樹脂としては、ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子として前述したものが挙げられ、好ましくは、ポリオレフィン樹脂、スチレン・アクリル系共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等のアクリル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの樹脂に加えて、ブロッキング防止や耐油性向上を目的として、シリカやカオリンなどの顔料を添加してもよい。

シーラント層中の水分散性樹脂の含有量は、ヒートシール性の観点から、70～99質量%が好ましく、80～98質量%がより好ましく、92～98質量%がさらに好ましい。

[0069] シーラント層は、好ましくはスチレン・アクリル系共重合体及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を含む層であることが好ましい。スチレン・アクリル系共重合体及びポリオレフィン樹脂としては、上記の水懸濁性高分子で記載したものを使用することができる。市販の材料として、スチレン・アクリル系共重合体の水性ディスパージョン（製品名：SEIKOAT RE-2016、製品名：XP8829、星光PMC社製）、ポリオレフィン樹脂の水性ディスパージョン（製品名：Rhobar320、ダウ製）などが挙げられる。

[0070] 本実施形態の積層体において、シーラント層は、ワックスを含有する。ワックスによる膜形成効果により、非常に優れた水蒸気バリア性を発揮する。ワックスは、特に制限されず、公知のものを使用する。

高いバリア性の観点から、ワックスは、炭化水素ワックス及びエステルワ

ックスからなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。
。

このようなワックスとしては、以下のものが挙げられる。例えば、動物または植物由来のワックス（たとえば、ミツロウ、カルナバワックス、キャンデリラワックスなど）、鉱物ワックス、石油ワックス（たとえば、マイクロクリスタリンワックスなど）等の天然ワックス；ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、ポリエステルワックス等の合成ワックス；脂肪族モノカルボン酸と脂肪族モノアルコールとによるモノエステルワックス、脂肪族モノカルボン酸と脂肪族ジオールとによるジエステルワックス、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族モノアルコールとによるジエステルワックス等の脂肪族エステルワックスが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0071] これらの中でも、水蒸気バリア性をより高める観点から、パラフィンワックス、カルナバワックス、及びマイクロクリスタリンワックスからなる群から選択される少なくとも1種のワックスを含むことが好ましい。カルナバワックスは、例えば、エステルワックス、炭化水素などを含みうる。ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどは炭化水素ワックスに該当する。

カルナバワックスは、合成品、市販品のいずれを使用してもよい。市販品としては、マイケルマン社製M i c h e m L u b e - 1 6 0 R P H、中京油脂株式会社製セロゾール524等が挙げられる。

パラフィンワックスは、合成品、市販品のいずれを使用してもよい。市販品としてはB Y K社製A Q U A C E R 4 9 7、中京油脂株式会社製ハイドリンL - 7 0 0等が挙げられる。

マイクロクリスタリンワックスは、合成品、市販品のいずれを使用してもよい。市販品としては日本精蠟社製、E M U S T A R - 0 0 0 1等が挙げられる。

ポリエチレンワックスは、合成品、市販品のいずれを使用してもよく、市

販品としてはB Y K社製A q u a c e r 5 3 1等が挙げられる。

[0072] シーラント層は、水分散性樹脂及びワックスを含有することが好ましい。シーラント層におけるワックスの含有量は、水分散性樹脂100質量部に対し、1～35質量部が好ましく、2～20質量部がより好ましく、3～12質量部がさらに好ましく、3～8質量部がさらにより好ましい。上記範囲であることで、水蒸気バリア性及びガスバリア性を高度に両立しやすく、さらにヒートシール強度も高めることができる。シーラント層中のワックスの含有量は、ヒートシール性の観点から、1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、2～8質量%がさらにより好ましい。

[0073] シーラント層は、少なくとも下記（A）～（D）のいずれかの組み合わせで水分散性樹脂とワックスを含むことが好ましい。

（A）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：パラフィンワックス

（B）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：カルナバワックス

（C）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：マイクロクリスタリンワックス

（D）水分散性樹脂：ポリオレフィン樹脂、ワックス：パラフィンワックス

[0074] シーラント層は、上記の水分散性樹脂及びワックスに加えて、他の成分をさらに含有していてもよい。他の成分としては、顔料、染料、架橋剤、カップリング剤、界面活性剤、水溶性高分子等が挙げられ、公知のものを使用することができる。

[0075] （シーラント層の塗工量）

シーラント層の塗工量は、特に制限されないが、乾燥後の固形分として、ヒートシール性および再離解性の観点からは、好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 以下であり、より好ましくは 2 g/m^2 以上であり、そして、より好ましくは 10 g/m^2 以下、さらに好ましくは 8 g/m^2 以下であり、さらにより好ましくは 6 g/m^2 以下である。

シーラント層の厚さは、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0076] (シーラント層の形成方法)

シーラント層の形成方法は特に限定されない。例えば、水分散性樹脂を溶媒に分散したシーラント層塗工液を作製する。得られたシーラント層塗工液をバリア層上に塗工し、乾燥して、シーラント層を形成することが好ましい。

[0077] シーラント層塗工液の溶媒としては、特に限定されず、水またはエタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、トルエン等の有機溶媒を用いることができる。これらの中でも、揮発性有機溶媒の問題を生じない観点から、シーラント層塗工液の分散媒としては、水系媒体が好ましく、水がより好ましい。

[0078] バリア層及びシーラント層の合計の塗工量は、好ましくは 12 g/m^2 以下であり、より好ましくは 11 g/m^2 以下である。上記範囲であることは、層が薄くても非常に高いガスバリア性及び水蒸気バリア性を発揮しうることを意味する。また、上記範囲であることで、紙基材の比率を高くしやすく、製品をより軽量化でき、生分解性能がより向上する。

当該塗工量の下限は特に制限されないが、好ましくは 2 g/m^2 以上であり、より好ましくは 5 g/m^2 以上であり、さらに好ましくは 8 g/m^2 以上である。

したがって、バリア層及びシーラント層の合計の塗工量は、好ましくは $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 11 \text{ g/m}^2$ である。

[0079] 積層体のシーラント層同士を 160°C 、 0.2 MPa 、1 秒の条件でヒートシールして得られたサンプルを用いて引張試験機で剥離させたときのヒートシール剥離強度が、 2.0 N/15 mm 以上であることが好ましく、 2.5 N/15 mm 以上であることがより好ましく、 2.8 N/15 mm 以上であることがさらに好ましく、 3.0 N/15 mm 以上であることがさらにより好ましい。ヒートシール強度が、上記範囲であることで、内容物を運搬す

る際の破袋を防ぐことが可能である。

上限は特に制限されないが、好ましくは10.0N/15mm以下、7.0N/15mm以下、5.0N/15mm以下、4.0N/15mm以下である。

したがって、当該ヒートシール剥離強度は、好ましくは2.0～10.0N/15mmである。

[0080] <積層体の製造>

積層体の製造方法は特に制限されず公知の方法を採用しうる。積層体の製造方法は、紙基材上に、まずバリア層塗工液を塗工して、バリア層を形成する工程を有する。さらに、紙基材のバリア層を塗工した面にシーラント層塗工液を塗工して、シーラント層を形成する工程を有してもよい。各層の形成については前述したとおりである。なお、各層は、塗工液を逐次塗工及び乾燥させて形成してもよく、同時多層塗工した後に乾燥させてもよい。

[0081] 各塗工層を乾燥するための乾燥設備には、特に限定はなく、公知の設備を用いることができる。乾燥設備としては、例えば、熱風乾燥機、赤外線乾燥機、ガスバーナー、熱板などが挙げられる。

[0082] 積層体は、少なくとも紙基材、バリア層及びシーラント層をこの順に有する。バリア性積層体は、紙基材、単層のバリア層及びシーラント層のみからなる積層体としてもよい。

[0083] (その他の層)

本実施形態に係る積層体は、上記説明した層以外の層を含んでいてもよい。例えば、必要に応じて、顔料塗工層、接着剤層やプライマー層などを有していてもよい。バイオマス比率を向上させる観点から、アルミニウム蒸着層など無機物質層は含まないことが好ましい。

[0084] <顔料塗工層>

本実施形態の積層体は、紙基材の一方の面にバリア層、ヒートシール層をこの順に有する場合において、紙基材の他方の面に顔料塗工層を有していてもよい。顔料塗工層を設けることで、当該面について、平滑性を高め、かつ

、セーラー等の包装機部品に対する摩擦力を低減でき、その結果として、印刷適性および包装加工適性に優れる積層体が得られる。顔料塗工層は、顔料およびバインダーを含有することが好ましい。上記効果を発揮する観点で、顔料塗工層には、任意の条件でカレンダー処理を加えることが好ましい。

[0085] 顔料塗工層に含まれる顔料としては、特に制限されず、例えば、カオリン、クレイ、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレイ、焼成クレイ、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料；密実型、中空型、またはコアシェル型などの有機顔料などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

顔料塗工層中の顔料の含有量は、特に限定されないが、たとえば50～85質量%である。

[0086] 顔料塗工層に含まれるバインダーとしては、特に限定されないが、スチレンーブタジエン系樹脂；（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレンー（メタ）アクリル系共重合体などのアクリル系樹脂；エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体などのオレフィンー不飽和カルボン酸系共重合体；デキストリン、マンナン、キトサン、アラビノガラクトン、グリコーゲン、イヌリン、ペクチン、ヒアルロン酸、ヒドロキシエチル化澱粉、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、酵素変性澱粉やそれらをフラッシュドライして得られる変性澱粉などの天然多糖類およびそのオリゴマーさらにはその変性体などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

顔料塗工層中のバインダーの含有量は、特に限定されないが、たとえば5～50質量%である。

[0087] 顔料塗工層は、顔料およびバインダーにくわえて、接着剤、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、着色剤、界面活性剤などの成分を含有していてもよい。

[0088] 顔料塗工層の塗工量（固形分換算）は、特に限定されないが、たとえば3～30 g/m²である。顔料塗工層の形成方法は、特に限定されないが、顔料およびバインダーを含む分散液を紙基材上に塗工し、乾燥することで形成する方法が好ましい。

[0089] （積層体のバリア性）

本実施形態に係る積層体は、JIS-Z-0208：1976に準拠して40℃、90%RHの条件で測定したバリア性積層体の水蒸気透過度が、50 g/m²・day未満であることが好ましい。該水蒸気透過度は、30 g/m²・day以下であることがより好ましく、20 g/m²・day以下であることがさらに好ましく、15 g/m²・day以下であることがさらにより好ましく、10 g/m²・day以下であることが殊更好ましく、8 g/m²・day以下であることが特に好ましく、6 g/m²・day以下であることが非常に好ましい。上記範囲であることは、水蒸気バリア性が非常に高いことを示す。

下限は低いほどよいため特に制限されないが、好ましくは0 g/m²・day以上、1 g/m²・day以上、2 g/m²・day以上である。水蒸気透過度は、例えば、バリア層の厚さやバリア層の含有成分の選択により制御できる。

したがって、当該水蒸気透過度は、好ましくは0 g/m²・day以上50 g/m²・day未満であり、1～30 g/m²・dayであってもよい。

[0090] また、積層体の23℃、50%RHでの酸素透過度は、10.0 mL/m²・day・atm以下であることが好ましい。該酸素透過度は、8.0 mL/m²・day・atm以下であることが好ましく、5.0 mL/m²・day・atm以下であることがより好ましく、3.0 mL/m²・day・atm以下であることがさらに好ましく、2.0 mL/m²・day・atm以下であることがさらにより好ましく、1.5 mL/m²・day・atm以下であることが一層好ましく、1.0 mL/m²・day・atm以下であることが殊更好ましく、0.6 L/m²・day・atm以下であることが特に好ま

しい。上記範囲であることは、酸素バリア性が非常に高いことを示す。

下限は低いほどよい。特に制限されないが、好ましくは $0.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上、 $0.1 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上である。酸素透過度は、例えば、バリア層の厚さやバリア層の含有成分の選択により制御できる。

したがって、当該酸素透過度は、好ましくは $0.0 \sim 10.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、 $0.1 \sim 8.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であってもよい。

[0091] また、積層体の 23°C 、 $85\% \text{RH}$ での酸素透過度は、 $10.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、 $8.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがより好ましく、 $5.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがさらに好ましく、 $3.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることがさらに好ましく、 $2.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが殊更好ましく、 $1.5 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが一層好ましく、 $1.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが特に好ましい。

下限は低いほどよい。特に制限されないが、好ましくは $0.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上、 $0.1 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上である。

したがって、当該酸素透過度は、好ましくは $0.0 \sim 10.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、 $0.1 \sim 8.0 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であってもよい。

[0092] $85\% \text{RH}$ での酸素透過度が上記範囲を満たすことは、高温環境であっても十分なガスバリア性を発揮することを示す。 $85\% \text{RH}$ での酸素透過度は、バリア層に用いる材料の選択により、上記範囲とすることができる。

[0093] (紙基材の重量の比率)

本実施形態の積層体において、紙基材の重量の比率は、積層体の全重量を基準として、下記の様に 100 分率を計算することで得られる値である。

(紙基材の重量の比率) = (紙基材の重量) / (積層体の重量) $\times 100$

紙基材の重量の比率は、75%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、82%以上であることがさらに好ましい。紙基材の重量の比率が下限以上であることで、積層体のバイオマス比率が高い、環境負荷を低減した積層体を提供できる。上限は特に限定されないが、通常99%以下であり、95%以下であることが好ましい。したがって、紙基材の重量の比率は、好ましくは75～99%である。

[0094] 積層体は、非常に高い水蒸気バリア性及びガスバリア性を有するため、紙加工品として好適に用いることができる。紙加工品としては、包装袋、紙器、紙カップなどが挙げられる。また、積層体は、食品、化粧品、日用雑貨品、医療品、電子部品等の包装用材料などの紙加工品として好適に用いることができる。積層体は、香り・臭気を有する内容物の包装用材料などの紙加工品としても好適に用いることができる。また、高湿度条件下に曝される食品、化粧品、日用雑貨品、医療品、電子部品等の包装用材料などの紙加工品としても好適に使用しうる。積層体は、バリア性積層体であってもよい。

[0095] 包装袋は、本実施形態のバリア性積層体を折り曲げるか又は二枚重ね合わせることでヒートシール層を対向させ、その周辺端部をヒートシールすることで得られる。包装袋の形態としては、例えば、スタンディングパウチ型、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型などの形態が挙げられる。

実施例

[0096] 以下に、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、以下の操作は25℃、相対湿度50%RHの条件で行った。また、実施例および比較例中の「部」および「%」は、特に断らない限り、それぞれ「質量部」および「質量%」を示す。

[0097] 実施例1

扁平状無機化合物の水分散液（膨潤性マイカ、平均厚さ5nm、平均長さ

(長径) 6.3 μm 、平均アスペクト比 1260、固形分濃度 6 質量%、製品名：NTS-10NC、トピー工業製) 33.3 部に、攪拌しながらエチレン・アクリル酸共重合体の自己乳化型エマルジョン（固形分濃度 29.2 質量%、製品名：ザイクセンAC、住友精化製）5.1 部を加え、更にヒドロキシポリウレタンの自己乳化型水性エマルジョン（固形分濃度 30 質量%、製品名：HPU-W013A、大日精化工業製、水酸基価 235 mg KOH/g、酸価 30 mg KOH/g、ガラス転移温度 70°C）26.7 部を加え、攪拌した。

これに、変性ポリアミド系樹脂（表面電荷 0.4 meq/g、固形分濃度 53 質量%、製品名：SPI203(50)H、田岡化学工業製）を 0.57 部加え、攪拌した。更に水溶性高分子としてエチレン変性ポリビニルアルコール（製品名：EXCEVAL RS-1717、クラレ社製）を固形分濃度 10 質量%になるように水に溶解した水溶液 5.0 部添加した。更に、25 質量%のアンモニア水溶液を 0.30 部加え攪拌した。さらに、希釈水を加え、固形分濃度 19 質量%とし、バリア層塗料とした。

スチレン・アクリル系共重合体水性ディスパージョン（固形分濃度 33 質量%、製品名：SEIKOAT RE-2016、星光PMC社製）90.9 部に対して、パラフィンワックスエマルジョン（固形分濃度 50 質量%、製品名：AQUACER497、BYK社製）を 3 部添加し、固形分濃度 22 質量%となるように水で希釈して、シーラント層塗料とした。

紙基材 50 g/m²（片艶晒、王子エフテックス社製）の一方の面に、上記バリア層塗料を、固形分で 5 g/m²となるように塗布し、120°Cで1分間送風乾燥した。更に、バリア層の上にシーラント層塗料を、固形分で 5 g/m²となるように塗布してから 120°Cで1分間送風乾燥し、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0098] 実施例 2

バリア層塗料のエチレン・アクリル酸共重合体の自己乳化型エマルジョンを 13.7 部とし、ヒドロキシポリウレタンの自己乳化型水性エマルジョン

を20.0部としたこと以外、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0099] 実施例3

バリア層塗料の膨潤性マイカを50部としたこと以外、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0100] 実施例4

紙基材を未晒クラフト紙70g/m²（未晒軽包装用紙、王子マテリア社製）としたこと以外は、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0101] 実施例5

バリア層塗料のカチオン樹脂を1.89部としたこと以外、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0102] 実施例6

バリア層塗料のカチオン樹脂を変性ポリアミン系樹脂（表面電荷1.3 meq/g、固形分濃度50質量%、製品名：SEIKOAT T-EF501、星光PMC製）0.60部としたこと以外、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0103] 実施例7

エチレン・アクリル酸共重合体の自己乳化型エマルジョンをスチレンーアクリル系共重合体バインダー（固形分濃度39質量%、製品名：JONCRYL HSL-9012、BASF社製）3.8部に変更したこと以外、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0104] 実施例8

エチレン・アクリル酸共重合体の自己乳化型エマルジョンを酸変性スチレンーブタジエン共重合体（SBR）バインダー（固形分濃度46質量%、製品名：LX407S12、日本ゼオン社製）3.3部に変更したこと以外、実施例1と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0105] 実施例9

エチレン・アクリル酸共重合体の自己乳化型エマルジョンをポリオレフィン樹脂バインダー（固形分濃度 23 質量%、製品名：HYDRECT HS、DIC 社製）6.5 部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0106] 実施例 10

エチレン変性ポリビニルアルコールを固形分濃度 10 質量%になるように水に溶解した水溶液 10.0 部添加したこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0107] 実施例 11

エチレン変性ポリビニルアルコールを、ポリアクリル酸アンモニウム水溶液（固形分濃度 30 質量%、製品名：アロン A-30、東亜合成社製）を固形分濃度 5 質量%になるように調整した水溶液 10.0 部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0108] 実施例 12

シーラント層塗料のスチレン・アクリル系共重合体水性ディスパージョンを、ポリオレフィン水性ディスパージョン（固形分濃度 43 質量%、製品名：Rhobar 320、ダウ社製）73.2 部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0109] 実施例 13

パラフィンワックスエマルジョンを 1.8 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0110] 実施例 14

パラフィンワックスエマルジョンを 6.0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0111] 実施例 15

パラフィンワックスエマルジョンの代わりに、カルナバワックス（固形分濃度 25 質量%、製品名：Michem Lube-160RPH、マイケルマン社製）を 6.0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシ

ール可能な積層体を得た。

[0112] 実施例 16

扁平状無機化合物を膨潤性マイカから、ベントナイト（ナトリウムモンモリロナイト）（平均厚さ 1 nm、平均長さ（長径）0.3 μ m、平均アスペクト比 300、製品名：クニピア G、クニミネ工業社製）に変更して固形分濃度 10 質量%の水分散液を調整し、20.0 部添加したこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0113] 実施例 17

バリア層塗料の膨潤性マイカを 100 部とし、カチオン樹脂を 5.7 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0114] 実施例 18

シーラント層塗料のパラフィンワックスを 18.0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0115] 実施例 19

パラフィンワックスエマルションの代わりに、マイクロクリスタリンワックス（固形分濃度 40 質量%、製品名：EMUSTAR-0001、日本精蠟社製）を 3.8 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0116] 実施例 20

バリア層塗料のヒドロキシポリウレタンの自己乳化型水性エマルション（固形分濃度 30 質量%、製品名：HPU-WO13A、大日精化工業製）を、メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有するポリウレタンのディスパージョン（固形分濃度 30 質量%、製品名：タケラック WPB-341（30）、三井化学製）に変更した以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。なお、上記ポリウレタン樹脂について、¹H-NMR 測定を行ったところ、ポリイソシアネート由来の構成単位全量に対するメタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位の含有量は、50 モル%以上であった。また、上記ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は、130℃

であった。

[0117] 比較例 1

バリア層塗料のエチレン・アクリル酸共重合体の自己乳化型エマルションを 32.5 部とし、ヒドロキシポリウレタンの自己乳化型水性エマルションを 0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0118] 比較例 2

バリア層塗料の膨潤性マイカを 0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0119] 比較例 3

バリア層塗料のカチオン樹脂を 0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0120] 比較例 4

シーラント層塗料のパラフィンワックスを 0 部としたこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0121] 比較例 5

扁平状無機化合物を膨潤性マイカから、エンジニアードカオリン（平均厚さ 100 nm、平均長さ 9 μ m、平均アスペクト比 90、製品名：バリサーフ HX、イメリス社製）に変更して固形分濃度 50 質量%の水分散液を調整し、4.0 部添加したこと以外、実施例 1 と同様にして、ヒートシール可能な積層体を得た。

[0122] 比較例 6

層状無機化合物の水分散液（膨潤性マイカ、NTO-05）47.3 部に、攪拌しながらアニオン性バインダーとして酸変性 SBR ラテックス（LX407 S12）90.0 部及び酸変性 SBR ラテックス（LX407 BP-6）9.4 部を加え、攪拌した。これに、カチオン性樹脂として変性ポリアミド系樹脂（SPI203（50））を 4.5 部加え、攪拌した。さらに、25%アンモニア水溶液を 0.6 部加え攪拌した。さらに、希釈水を加え、

固形分濃度 32%とし、水蒸気バリア層の塗工液とした。

水溶性高分子としてポリビニルアルコール（PVA、ポバールPVA117）の固形分濃度 10%水溶液を調製し、ガスバリア層の塗工液とした。

得られた水蒸気バリア層の塗工液を、水蒸気バリア層の乾燥後の塗工量が 13 g/m^2 となるように、片艶晒クラフト紙の一方の面上にメイヤーバーで塗工した後、熱風乾燥機内で 120°C 、1 分間乾燥し、水蒸気バリア層を形成した。

さらに、水蒸気バリア層の上に、ガスバリア層の塗工液をガスバリア層の乾燥後の塗工量が 2.0 g/m^2 となるように、メイヤーバーで塗工した後、熱風乾燥機内で 120°C 、1 分間乾燥し、ガスバリア層を形成した。

さらに、酸素バリア層を形成した面の上に水性ヒートシール剤（ケミパールS-300、三井化学社製）を固形分で 5 g/m^2 となるように塗工し、シーラント層（厚さ： $5 \mu\text{m}$ ）を形成して、ガスバリア性積層体を得た。

[0123] 得られた実施例 1～18 及び比較例 1～6 の積層体に対し、以下の評価を行った。結果を表 1～3 に示す。

[0124] [酸素透過度]

酸素透過率測定装置（MOCON社製、OX-TRAN 2/22）を使用し、温度 23°C 、相対湿度 50%の条件にて、積層体の酸素透過度を測定した。具体的には、実施例および比較例で得られた積層体のシーラント層表面に、イソシアネート系接着剤（DIC株式会社製、ディックドライLX-500を 10 部に対してディックドライKW-75を 1 部混合）を 5 g/m^2 塗布した後、厚さ $20 \mu\text{m}$ のCPPフィルム（北越化成株式会社製、GP-32）を貼合して積層シートを形成した。

積層シートについて、JIS K7126-2:2006 に準拠して、温度 23°C 、相対湿度 50%および温度 23°C 、相対湿度 85%における酸素透過度を測定した。酸素透過度の値は低いほど酸素バリア性に優れる。なお、CPPフィルムを積層するのは、積層体の凹凸に影響されず測定しやすくするためであり、CPPフィルムは酸素透過度に影響を与えない。

[0125] [水蒸気透過度]

積層体の水蒸気透過度は、JIS-Z-0208:1976（カップ法）B法（40℃±0.5℃、相対湿度90%±2%）に準拠して、シーラント層を内側にして測定した。

[0126] [紙基材の重量の比率]

紙基材の重量の比率は積層体の全重量を基準として、下記の様に100分率を計算した。

$$(\text{紙基材の重量の比率}) = (\text{紙基材の重量}) / (\text{積層体の重量}) \times 100$$

[0127] [ヒートシール剥離強度の測定]

2枚1組の積層体を、塗工層が向き合うように重ね、ヒートシールテスター（テスター産業製、TP-701-B）を用いて、160℃、0.2MPa、1秒の条件でヒートシールした。ヒートシールされた試験片を温度23℃±1℃、湿度50%±2%の室内で4時間以上静置した。続いて、ヒートシールされた試験片を15mm幅にカットし、引張試験機を用いて、引張速度300mm/minでT字剥離し、記録された最大荷重をヒートシール剥離強度（N/15mm）とした。

[0128] 表1～3中のバリア層及びシーラント層の処方は固形分の質量部数を示す。原紙に関し、Aは片艶晒50g/m²を使用したこと示し、Bは未晒クラフト紙70g/m²を使用したことを示す。

[0129]

[表1]

表 1

実施例No.				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
原紙				A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
バリア層	ポリウレタン樹脂	ヒドロキシポリウレタン	HPU-W013	80	60	80	80	80	80	80	80	80	80	
		扁平状 無機化合物	膨潤性マイカ	NTS-10NC	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20
			ベントナイト	クニピアG										
			カオリン	バリサーフHX										
	カチオン性樹脂	変性ポリアミド	SPI203	3	3	3	3	10		3	3	3	3	
		変性ポリアミン	T-EF501						3					
		エチレンアクリル酸	ザイクセンAC	15	40	15	15	15	15				15	
	水懸濁性高分子	スチレンアクリル	HSL-9012							15				
		SBR	LX407S12								15			
		ポリオレフィン	HYDRECT HS									15		
水溶性高分子	PVA	RS-1717	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10		
	ポリアクリル酸	アロン A-30												
	シーラント層	水分散性樹脂	スチレンアクリル	RE-2016	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
オレフィン			Rhobarr320											
ワックス		パラフィン	AQUACER497	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		カルナバ	ML160RPH											
		マイクロクリスタリン	EMUSTAR-0001											
評価	酸素透過度 mL/m ² /day/atm	23℃, 50%RH		0.5	1.0	0.3	1.0	0.5	0.5	0.8	1.0	0.9	0.2	
		23℃, 85 %RH		0.7	1.2	0.5	1.3	2.1	0.7	1.1	1.5	1.3	1.9	
	水蒸気透過度 g/m ² /day	40℃, 90 %RH		3	3	3	5	6	3	5	5	5	6	
	紙基材比率 重量%			83	83	83	88	83	83	83	83	83	83	
	ヒートシール強度 N/15mm			3.1	2.7	2.9	4.5	3.1	3.1	3.3	3.1	3.2	3.3	
バリア層 中の含有 割合	ポリウレタン樹脂		質量%	65.0	46.9	60.2	65.0	61.5	65.0	65.0	65.0	65.0	62.5	
	扁平状無機化合物		質量%	16.3	15.6	22.6	16.3	15.4	16.3	16.3	16.3	16.3	15.6	
	カチオン性樹脂		質量%	2.4	2.3	2.3	2.4	7.7	2.4	2.4	2.4	2.4	2.3	
	水懸濁性高分子+水溶性高分子		質量%	16.3	35.2	15.0	16.3	15.4	16.3	16.3	16.3	16.3	19.5	

[0130]

[表2]

表 2

実施例No.				11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
原紙				A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
バリア層	ポリウレタン樹脂	ヒドロキシポリウレタン	HPU-W013	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
		タケラックWPB-341(30)											80
	扁平状 無機化合物	膨潤性マイカ	NTS-10NC	20	20	20	20	20		60	20	20	20
		ベントナイト	クニピアG						20				
		カオリン	バリサーフHX										
	カチオン性樹脂	変性ポリアミド	SPI203	3	3	3	3	3	3	30	3	3	3
		変性ポリアミン	T-EF501										
	水懸濁性高分子	エチレンアクリル酸	ザイクセンAC	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		スチレンアクリル	HSL-9012										
		SBR	LX407S12										
シーラント層	水分散性樹脂	ポリオレフィン	HYDRECT HS										
		PVA	RS-1717		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ワックス	ポリアクリル酸	アロン A-30	5									
		スチレンアクリル	RE-2016	100		100	100	100	100	100	100	100	100
		オレフィン	Rhobarr320		100								
		パラフィン	AQUACER497	5	5	3	10		5	5	30		5
		カルナバ	ML160RPH					5					
		マイクロクリスタリン	EMUSTAR-0001									5	
	評価	酸素透過度	23℃, 50%RH	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	1.0	0.3	0.5	0.5	0.4
		mL/m ² /day/atm	23℃, 85 %RH	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	2.2	0.5	0.9	0.7	0.6
		水蒸気透過度	40℃, 90 %RH	3	4	5	2	3	5	3	3	4	8
		g/m ² /day											
		紙基材比率 重量%		83	83	83	83	83	83	83	83	83	83
バリア層中の含有割合	ヒートシール強度		N/15mm	3.1	3.5	3.3	2.5	3.1	3.1	0.6	0.9	3.3	3.0
	ポリウレタン樹脂		質量%	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	42.1	65.0	65.0	65.0
	扁平状無機化合物		質量%	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	31.6	16.3	16.3	16.3
	カチオン性樹脂		質量%	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	15.8	2.4	2.4	2.4
	水懸濁性高分子 + 水溶性高分子		質量%	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	10.5	16.3	16.3	16.3

[0131]

[表3]

表 3

実施例No.				比較1	比較2	比較3	比較4	比較5	比較6
原紙				A	A	A	A	A	A
バリア層	ポリウレタン樹脂	ヒドロキシポリウレタン	HPU-W013	0	80	80	80	80	本文に 記載
	扁平状 無機化合物	膨潤性マイカ	NTS-10NC	20	0	20	20		
		ベントナイト	クニピアG						
		カオリン	バリサーフHX					20	
	カチオン性樹脂	変性ポリアミド	SPI203	3	3	0	3	3	
		変性ポリアミン	T-EF501						
	水懸濁性高分子	エチレンアクリル酸	ザイクセンAC	95	15	15	15	15	
		スチレンアクリル	HSL-9012						
		SBR	LX407S12						
	水溶性高分子	ポリオレフィン	HYDRECT HS						
PVA		RS-1717	5	5	5	5	5		
シーラント 層	水分散性樹脂	ポリアクリル酸	アロン A-30						
		スチレンアクリル	RE-2016	100	100	100	100	100	
	オレフィン	Rhobarr320							
	ワックス	パラフィン	AQUACER497	5	5	5	0	5	
		カルナバ	ML160RPH						
評価	酸素透過度 mL/m ² /day/atm	23℃, 50%RH		60	250	0.5	0.5	50	0.8
		23℃, 85 %RH		85	300	0.9	0.9	100	5
	水蒸気透過度 g/m ² /day	40℃, 90 %RH		5	200	50	10	100	5
	紙基材比率 重量%			83	83	83	83	83	71
	ヒートシール強度 N/15mm			3.5	3.4	2.9	3.3	3.0	4.0
バリア層 中の含有 割合	ポリウレタン樹脂		質量%	0.0	77.7	66.7	65.0	65.0	-
	扁平状無機化合物		質量%	16.3	0.0	16.7	16.3	16.3	-
	カチオン性樹脂		質量%	2.4	2.9	0.0	2.4	2.4	-
	水懸濁性高分子 + 水溶性高分子		質量%	81.3	19.4	16.7	16.3	16.3	-

請求の範囲

- [請求項1] 紙基材層と、バリア層と、シーラント層と、をこの順に備え、
該バリア層が、ポリウレタン樹脂、平均厚さ50nm以下かつ平均アスペクト比200以上の扁平状無機化合物、及びカチオン性樹脂を含み、
該シーラント層が、ワックスを含む、積層体。
- [請求項2] 前記ポリウレタン樹脂が、
メタキシリレンジイソシアネート由来の構成単位を有するポリウレタン、および
ヒドロキシポリウレタン
からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記扁平状無機化合物が、膨潤性層状ケイ酸塩を含む、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記バリア層が、前記カチオン性樹脂を1.0～20.0質量%含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂を30.0～80.0質量%含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記バリア層が、前記扁平状無機化合物を5.0～35.0質量%含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含み、
該水懸濁性高分子が、スチレン・ブタジエン系共重合体、スチレン・アクリル系共重合体、オレフィン・不飽和カルボン酸系共重合体、及びポリオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
該水溶性高分子が、ビニルアルコール系重合体、及び（メタ）アク

リル酸系重合体からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項８] 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂以外の水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の水溶性高分子をさらに含み、

前記バリア層は、少なくとも以下（Ａ）～（Ｅ）いずれかの組み合わせで、該水懸濁性高分子及び該水溶性高分子を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の積層体。

（Ａ）水懸濁性高分子：エチレン・アクリル酸共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（Ｂ）水懸濁性高分子：エチレン・アクリル酸共重合体、水溶性高分子：ポリアクリル酸

（Ｃ）水懸濁性高分子：スチレン・アクリル系共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（Ｄ）水懸濁性高分子：スチレン・ブタジエン系共重合体、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

（Ｅ）水懸濁性高分子：ポリオレフィン樹脂、水溶性高分子：ポリビニルアルコール

[請求項９] 前記バリア層が、前記ポリウレタン樹脂以外の前記水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の前記水溶性高分子を合計で１．０～５０．０質量％含有する、請求項７又は８に記載の積層体。

[請求項１０] 前記バリア層における、前記ポリウレタン樹脂の質量と、前記ポリウレタン樹脂以外の前記水懸濁性高分子及び前記ポリウレタン樹脂以外の前記水溶性高分子の合計質量との比（ポリウレタン樹脂の質量：該水懸濁性高分子及び該水溶性高分子の合計質量）が、５０：５０～９５：５である、請求項７～９のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項１１] 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項１２] 前記ワックスが、炭化水素ワックス及びエステルワックスからなる

群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項13] 前記ワックスが、パラフィンワックス、カルナバワックス及びマイクロクリスタリンワックスからなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１～１２のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項14] 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含み、
該水分散性樹脂は、スチレン・アクリル系共重合体及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１～１３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項15] 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含み、
前記シーラント層は、少なくとも下記（Ａ）～（Ｄ）のいずれかの組み合わせで、該水分散性樹脂と前記ワックスを含む、請求項１～１４のいずれか１項に記載の積層体。

（Ａ）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：パラフィンワックス

（Ｂ）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：カルナバワックス

（Ｃ）水分散性樹脂：スチレン・アクリル系共重合体、ワックス：マイクロクリスタリンワックス

（Ｄ）水分散性樹脂：ポリオレフィン樹脂、ワックス：パラフィンワックス

[請求項16] 前記シーラント層が、水分散性樹脂を含み、
前記シーラント層における前記ワックスの含有量は、該水分散性樹脂１００質量部に対し、１～３５質量部である、請求項１～１５のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項17] 前記シーラント層中の前記ワックスの含有量が、１～３０質量％である、請求項１～１６のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項18] 請求項１～１７のいずれか１項に記載の積層体を用いてなる紙加工



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/40**(2006.01)i; **B32B 27/20**(2006.01)i

FI: B32B27/40; B32B27/20 Z

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)

B32B27/40; B32B27/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/106891 A1 (OJI HOLDINGS CORP.) 03 June 2021 (2021-06-03) paragraphs [0001], [0008], [0012], [0023]-[0071], examples, claims	1-18
Y	WO 2020/085220 A1 (LINTEC CORP.) 30 April 2020 (2020-04-30) paragraphs [0001], [0013], [0068]-[0074], claims	1-18
A	JP 2005-349769 A (DAICEL CHEM. IND., LTD.) 22 December 2005 (2005-12-22) entire text	1-18
A	JP 2021-138434 A (HOKUETSU CORP. CO., LTD.) 16 September 2021 (2021-09-16) entire text	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/027996

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/106891	A1	03 June 2021	EP 4067078 A1 paragraphs [0001], [0008], [0016], [0033]-[0107], examples, claims	
				JP 2021-102351 A	
WO	2020/085220	A1	30 April 2020	CN 112585723 A	
				KR 10-2021-0075965 A	
				TW 202027163 A	
JP	2005-349769	A	22 December 2005	(Family: none)	
JP	2021-138434	A	16 September 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/40(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i FI: B32B27/40; B32B27/20 Z		
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）） B32B27/40; B32B27/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2021/106891 A1（王子ホールディングス株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 0001, 0008, 0012, 0023-0071, 実施例, 請求の範囲	1-18
Y	WO 2020/085220 A1（リンテック株式会社）30.04.2020（2020-04-30） 0001, 0013, 0068-0074, 請求の範囲	1-18
A	JP 2005-349769 A（ダイセル化学工業株式会社）22.12.2005（2005-12-22） 全文	1-18
A	JP 2021-138434 A（北越コーポレーション株式会社）16.09.2021（2021-09-16） 全文	1-18
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.10.2023		国際調査報告の発送日 24.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 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/JP2023/027996

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/106891	A1	03.06.2021	EP	4067078	A1	
				0001, 0008, 0016, 0033-0107, EXAMPLES, Claims			
				JP	2021-102351	A	
WO	2020/085220	A1	30.04.2020	CN	112585723	A	
				KR	10-2021-0075965	A	
				TW	202027163	A	
JP	2005-349769	A	22.12.2005	(ファミリーなし)			
JP	2021-138434	A	16.09.2021	(ファミリーなし)			