

(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8月29日(29.08.2024)



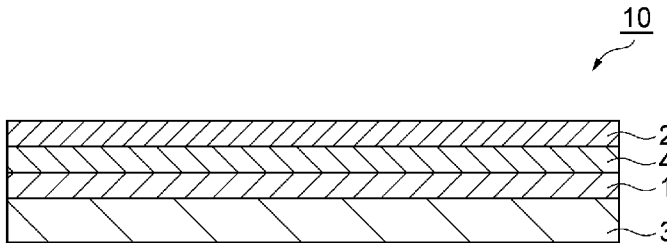
(10) 国際公開番号

WO 2024/177084 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) *B32B 29/00* (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006126
- (22) 国際出願日: 2024年2月20日(20.02.2024)
- (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 2023-026427 2023年2月22日(22.02.2023) 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 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 神永 純一 (KAMINAGA Junichi); 〒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 Tokyo (JP). 越山 良樹 (KOSHIYAMA Yoshiki); 〒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 Tokyo (JP). 小島 裕美子 (KOJIMA Yumiko); 〒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 Tokyo (JP). 石井 里佳 (ISHII Rika); 〒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 Tokyo (JP). 若林 寛之 (WAKABAYASHI Hiroyuki); 〒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 Tokyo (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 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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,

(54) Title: STACK AND PACKAGING BAG

(54) 発明の名称: 積層体及び包装袋



(57) Abstract: According to one aspect of the present disclosure, this stack is structured so as to have at least a paper substrate, a first resin layer, an aluminum vapor-deposition layer, and a second resin layer stacked in that order, the thickness of the aluminum vapor-deposition layer being ≥ 60 nm and < 100 nm.

(57) 要約: 本開示の一側面に係る積層体は、少なくとも紙基材と、第1樹脂層と、アルミニウム蒸着層と、第2樹脂層と、がこの順で積層された構造を有する積層体であって、アルミニウム蒸着層の厚さが、60 nm以上100 nm未満である。

WO 2024/177084 A1

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：積層体及び包装袋

技術分野

[0001] 本開示は、積層体及び包装袋に関する。

背景技術

[0002] 食品、飲料、医薬品及び化学品等の多くの分野では、それぞれの内容物に応じた包装材が使用されている。包装材は、内容物の変質の原因となる水蒸気等の透過防止性（ガスバリア性）が求められる。

[0003] 近年、海洋プラスチックごみ問題等に端を発する環境意識の高まりから、脱プラスチックの機運が高まっている。プラスチック材料の使用量削減の観点から、種々の分野において、プラスチック材料の代わりに、紙を使用することが検討されている。さらに、資源有効利用促進法の観点から、ガスバリア積層体全体に占める紙の比率を高めることが求められている。例えば、下記特許文献1では、特定の紙基材の少なくとも一方の面に、特定のクレークコート層、樹脂層をこの順に有する、蒸着層を蒸着により形成するための蒸着紙用原紙が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6958755号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、環境適性に優れる積層体として、紙基材と、第1樹脂層と、アルミニウム蒸着層と、第2樹脂層とを備える種々の積層体について検討した。すると、このような積層体は、水蒸気透過度が高く、なおかつ、安定しないという課題を見出した。

[0006] 本開示は、高く安定した水蒸気バリア性を有する積層体及びそれを用いた包装袋を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本開示は、以下の積層体及び包装袋を提供する。

[1] 少なくとも紙基材と、第1樹脂層と、アルミニウム蒸着層と、第2樹脂層と、がこの順で積層された構造を有する積層体であって、

上記アルミニウム蒸着層の厚さが、60nm以上100nm未満である、積層体。

[2] 上記第2樹脂層が、酸性基を有するポリオレフィンを含む、[1]に記載の積層体。

[3] 上記第1樹脂層が、酸性基を有するポリオレフィン、ポリビニルアルコール系樹脂及びポリウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、[1]又は[2]に記載の積層体。

[4] 温度40℃、相対湿度90%での水蒸気透過度が、 $5\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の積層体。

[5] 上記第2樹脂層が、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の積層体。

[6] 上記第1樹脂層が、酸性基を有するポリオレフィンを含み、
上記第1樹脂層のIRスペクトルにおいて、カルボキシ基に由来する $1620\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積に対するカルボキシ基の塩に由来する $1490\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積の比が0.1以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の積層体。

[7] 上記第2樹脂層のIRスペクトルにおいて、カルボキシ基に由来する $1620\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積に対するカルボキシ基の塩に由来する $1490\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積の比が0.1以下である、[2]に記載の積層体。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の積層体を含む包装袋。

[9] 折り曲げ部を有する、[8]に記載の包装袋。

[0008] 本発明者らは、従来の積層体の水蒸気透過度が高く安定しない理由と、本

開示に係る積層体が高く安定した水蒸気バリア性を有する理由とを以下のよう
に推察している。

[0009] 紙は、プラスチックフィルムに比べて、吸放湿に伴う寸法変化が大きい。
他方、紙の水分の含有量は、製造ロットによってばらつきがある。また、紙
の水分含有量は、ガスバリア積層体の製造時、保管時及び使用時の環境雰
囲気により変化する。抄紙機で連続的に抄紙した紙では、繊維が抄紙機の流
れ方向（MD）に配向することから、幅方向（CD）の伸縮が大きくなる。そ
のため、水分の含有量の変化に伴う紙の寸法変化に蒸着層が追従できず、後
述する実施例に示すように、MDに平行な欠陥が生じる。欠陥によりアルミ
ニウム蒸着層の連続性が損なわれることで、積層体の水蒸気透過度は上昇し
てしまう。

[0010] また、第2樹脂層は、例えば、樹脂と溶媒との混合物をアルミニウム蒸着
層の上にウェットコーティングして塗膜を形成して塗膜を乾燥させることで
形成される。ここで、塗膜の乾燥時には、溶媒の揮発と第2樹脂層の造膜と
が進行する。溶媒が完全に揮発していない状態で第2樹脂層の表層の造膜が
進むと、第2樹脂層に内在された溶媒が突沸する場合がある。第2樹脂層に
は、このような溶媒の突沸により、後述する実施例に示すようにマイクロサ
イズの欠陥が生じる場合がある。また、紙基材と第2樹脂層との熱収縮挙動
の違いによっても、第2樹脂層を形成するための塗膜を乾燥するとき第2
樹脂層に同様の欠陥が生じ場合もある。これらの第2樹脂層に生じる欠陥は
、後述する実施例に示すように、アルミニウム蒸着層にまで到達する場合が
ある。このようなアルミニウム蒸着層の欠陥は、水蒸気バリア性が不安定と
なる要因になる。

[0011] しかし、後述する実施例に示すように、アルミニウム蒸着層の厚さを60
nm以上とすることで、紙の吸放湿に起因する欠陥の発生と第2樹脂層に内
在された溶媒の突沸に起因する欠陥の発生とを抑制することができる。その
結果、積層体は、高く安定した水蒸気バリア性を有するものとなる。

[0012] また、積層体を製袋して包装袋を製造する際に、折り畳み部で縦シワが入

ったり、シールや断裁の不良が発生したりする場合がある。しかし、アルミニウム蒸着層の厚さを100nm未満とすることで、縦シワ、シールや裁断の不良の発生が抑制される。それにより、製袋速度を高めることができる。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、高く安定した水蒸気バリア性を有する積層体及びそれを用いた包装袋が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る積層体を示す模式断面図である。

[図2]図2は、本開示の一実施形態に係る包装袋を示す斜視図である。

[図3]図3(a)は、実施例1及び2並びに比較例1、2及び7のガスバリア積層体について水蒸気透過度のデータの分布を表すグラフである。図3(b)は、実施例3～5並びに比較例3及び4のガスバリア積層体の水蒸気透過度のデータの分布を表すグラフである。図3(c)は、実施例6～8並びに比較例5及び6のガスバリア積層体の水蒸気透過度のデータの分布を表すグラフである。

[図4]図4(a)は、比較例2のガスバリア積層体の観察画像である。図4(b)は、比較例1のガスバリア積層体の観察画像である。図4(c)は、実施例1のガスバリア積層体の観察画像である。図4(d)は、実施例2のガスバリア積層体の観察画像である。図4(e)は、比較例7のガスバリア積層体の観察画像である。

[図5]図5(a)は、ガスバリア積層体Aの観察画像である。図5(b)は、ガスバリア積層体Bの観察画像である。図5(c)は、ガスバリア積層体Cの観察画像である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、場合により図面を参照しながら、本開示の実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] <積層体>

本実施形態に係る積層体は、少なくとも紙基材と、第1樹脂層と、アルミ

ニウム蒸着層と、第2樹脂層と、がこの順で積層された構造を有する積層体であって、アルミニウム蒸着層の厚さが、60nm以上100nm未満である、積層体である。

[0017] 図1は、一実施形態に係る積層体を示す模式断面図である。一実施形態に係る積層体10は、紙基材3と、第1樹脂層1と、アルミニウム蒸着層4と、第2樹脂層2とをこの順に備える。

[0018] 積層体10の厚さは、20~100 μ mであってよく、30~80 μ mであってよく、40~60 μ mであってよい。積層体10の厚さが上記範囲内であると、積層体10は、より高い水蒸気バリア性をより安定して得ることができる。

[0019] ガスバリア積層体10の温度40 $^{\circ}$ C、相対湿度90%での水蒸気透過度は、5g/(m²·day)以下、4g/(m²·day)以下、3g/(m²·day)以下、2g/(m²·day)以下、又は1g/(m²·day)以下であってよい。ここで、水蒸気透過度は、後述する実施例の方法で測定される値を意味する。

[0020] [紙基材]

紙基材3は、植物由来のパルプを主成分としている紙であってよい。紙基材3の具体例としては、上質紙、特殊上質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、模造紙、クラフト紙、及びグラシン紙等が挙げられる。紙基材3の坪量は、20~500g/m²、又は、30~100g/m²であってよい。

[0021] 紙基材3には、紙基材3の少なくとも第1樹脂層1と接する側にコート層を設けてあってもよい。紙基材3がコート層を備える場合、紙基材3は少なくとも紙層とコート層とを備えていてよい。コート層は、紙基材3の両方の表面に設けられていてもよい。コート層を設けることで、紙に第1樹脂層1が染み込むことを防ぐことができるほか、紙の凹凸を埋める目止めの役割を果たすこともでき、第1樹脂層1を欠陥なく均一に製膜することができる。コート層には、例えば、バインダー樹脂として、スチレン・ブタジエン系、

スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、などの各種共重合体、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、パラフィン（WAX）等を用い、填料としてクレー、カオリン、炭酸カルシウム、タルク、マイカ等が含まれていてもよい。コート層は、少なくとも填料としてクレーを含有するクレーコート層であってもよい。

[0022] 紙基材3の40℃20%RH環境下での寸法に対する40℃90%RH環境下での寸法の幅方向（CD）の変化率は、0.3%以上、0.4%以上又は0.6%以上であってよく、1.5%以下、1.3%以下又は1.0%以下であってよい。紙基材3の40℃20%RH環境下での寸法に対する40℃90%RH環境下での寸法の流れ方向（MD）の変化率は、0.05%以上であってよく、0.20%以下であってよい。

[0023] 紙基材3がコート層を備える場合、コート層の厚さは、1.5 μm 以上15 μm 以下であってよい。コート層の厚さは、1.8 μm 以上であってよく、3 μm 以上であってよく、5 μm 以上であってよく、6 μm 以上であってよい。コート層の厚さは、12 μm 以下であってよく10 μm 以下であってよい。コート層の厚さが上記範囲内であると、積層体10は、より高い水蒸気バリア性をより安定して得ることができる。

[0024] 紙基材3の厚さは、20~100 μm であってよく、30~80 μm であってよく、40~60 μm であってよい。紙基材3の厚さが上記範囲内であると、積層体10は、より高い水蒸気バリア性をより安定して得ることができる。

[0025] 紙基材3の厚さに占めるコート層の厚さの割合は、3~25%であってよく、5~20%であってよい。この割合が上記範囲内であると、積層体10は、より高い水蒸気バリア性をより安定して得ることができる。

[0026] 紙の重量は、積層体全体を基準として、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましい。紙の重量が積層体全体を基準として、50質量%以上であれば、プラスチック材料の使用量を十分に削減することができ、積層体全

体として紙製であるということができるとともに、リサイクル性に優れる。

[0027] [第1樹脂層]

第1樹脂層1は、紙基材3の表面上に設けられ、紙基材3と後述するアルミニウム蒸着層4との間の密着性向上や、積層体のガスバリア性の向上のために設けられるものである。第1樹脂層1は、酸性基を有するポリオレフィン、ポリビニルアルコール系樹脂及びポリウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてよい。第1樹脂層1は、より高い水蒸気バリア性をより安定して得ることができる観点から、酸性基を有するポリオレフィン及びポリウレタン系樹脂であることが好ましく、酸性基を有するポリオレフィンであることがより好ましい。

[0028] 第1樹脂層1が酸性基を有するポリオレフィンを含む場合、第1樹脂層1は柔軟性に優れ、屈曲後（折り曲げ後）に後述するアルミニウム蒸着層4の割れを抑制することができるとともに、第1樹脂層1とアルミニウム蒸着層4との密着性を向上させることができる。さらに、酸性基を有するポリオレフィンを含むことで、ポリオレフィンの結晶性による緻密な膜の形成が可能であり、水蒸気バリア性が発現する。ポリオレフィンの結晶性により水蒸気バリア性が発現し、酸性基を有することでアルミニウム蒸着層4との密着が発現する。

[0029] 酸性基を有するポリオレフィンは、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、カルボン酸無水物基及びカルボン酸エステルより選ばれる少なくとも1種を有していてもよい。

[0030] 酸性基を有するポリオレフィンとして、エチレンやプロピレンに、不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等カルボキシル基を有する不飽和化合物）や、不飽和カルボン酸エステルを共重合したもの、及びカルボン酸を塩基性化合物で中和した塩などを用いてもよく、その他、酢酸ビニル、エポキシ系化合物、塩素系化合物、ウレタン系化合物、ポリアミド系化合物等と共重合したものなどを用いてもよい。第1樹脂層1は、水蒸気バリア性がより安定になることから、エチレン-不飽和カルボン酸共重

合体を含むことが好ましい。

- [0031] 酸性基を有するポリオレフィンとして、具体的には、アクリル酸エステルと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。
- [0032] 本発明者らの検討によれば、アルミニウム蒸着層と隣接する第1樹脂層がナトリウムやカリウム等の金属イオンを含む場合、積層体を長期間保管すると、金属イオンがアルミニウムを孔食してアルミニウム蒸着層にピンホール欠陥を発生させ得ることが明らかとなった。アルミニウム蒸着層のピンホール欠陥は、積層体の長期的な水蒸気バリア性を悪化させる要因となり得る。そのため、第1樹脂層に酸性基を有するポリオレフィンを用いる場合には、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムで酸性基が中和された所謂アイオノマー樹脂（例えば、三井化学製のケミパールシリーズ）よりも、乾燥過程で蒸発して乾燥皮膜中に残らないアンモニアで酸性基が中和された樹脂（例えば、住友精化製のザイクセンAC）が好ましい。アンモニアで酸性基が中和された樹脂を用いることで、積層体を長期間保管した場合であっても、アルミニウム蒸着層の孔食を抑えることができ、アルミニウム蒸着層を薄くできる。
- [0033] 金属イオンの残存量は、第1樹脂のIRスペクトルにより確認できる。カルボキシ基に由来するピークの面積（ A_{COOH} ）に対するカルボキシ基の塩に由来するピークの面積（ A_{COOX} ）の比（ $A_{\text{COOX}}/A_{\text{COOH}}$ ）を0.1以下とすることで、積層体を長期間保管した場合であっても、アルミニウム蒸着層の孔食を抑制することが可能である。
- [0034] IRスペクトルにおいて、カルボキシ基に由来するピークは、 1700 cm^{-1} 付近に現れ、カルボキシ基の塩に由来するピークは、塩の種類にもよるが、概ね $1490\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の間に現れる。例えば、カルボキシ基のナトリウム塩、及び、カルボキシ基のカリウム塩に由来するピークは、 1540 cm^{-1} 付近に現れる。カルボキシ基のアンモニウム塩に由来するピークは、 1520 cm^{-1} 付近に現れる。このようなピークの面積を求めることで、カルボキシ基に由来するピークの面積（ A_{COOH} ）及びカルボキシ基の塩に

由来するピークの面積 (A_{COOX}) を得ることができる。

[0035] 第1樹脂層1がポリビニルアルコール系樹脂を含む場合、ポリビニルアルコール系樹脂は水酸基を有し、この水酸基がアルミニウム蒸着層4中のアルミニウム等の金属と結合しやすくなるため、アルミニウム蒸着層4と第1樹脂層1との間の密着性を向上させやすくすることができる。また、このような第1樹脂層1は、柔軟性に優れ、屈曲後（折り曲げ後）にアルミニウム蒸着層4の割れを抑制することができる。また、第1樹脂層1がポリビニルアルコール系樹脂を含むことで、積層体の酸素バリア性を向上させることができる。

[0036] ポリビニルアルコール系樹脂はビニルアルコールを構成単位として含む樹脂であり、ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、完全けん化のポリビニルアルコール樹脂、部分けん化のポリビニルアルコール樹脂、変性ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂が挙げられる。

[0037] ポリウレタン系樹脂は、酸基含有ポリウレタンの酸基と、架橋剤としてのポリアミンのアミノ基とを結合させることにより得られるものである。すなわち、ポリウレタン系樹脂は、酸基含有ポリウレタン及びポリアミンの反応物である、あるいは酸基含有ポリウレタンがポリアミンにより架橋されてなるものであるということが出来る。酸基含有ポリウレタンの酸基とポリアミンのアミノ基との結合は、イオン結合（例えば、カルボキシル基と第3級アミノ基とのイオン結合）であってもよく、共有結合（例えば、アミド結合等）であってもよい。

[0038] ポリウレタン系樹脂を構成する酸基含有ポリウレタンは、酸基を有することから、アニオン性及び自己乳化性を有しており、アニオン性自己乳化型ポリウレタンとも称される。酸基含有ポリウレタンの酸基は、ポリウレタン系樹脂を構成するポリアミンのアミノ基（第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等）と結合可能である。酸基としては、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。酸基は、通常、中和剤（塩基）により中和可能

であり、塩基と塩を形成していてもよい。酸基は、酸基含有ポリウレタンの末端に位置してもよく側鎖に位置してもよいが、少なくとも側鎖に位置していることが好ましい。

[0039] 酸基含有ポリウレタンの酸価は、酸基含有ポリウレタンが水分散性となる範囲で選択でき、5～100 mg KOH/gとすることができ、10～70 mg KOH/gであってもよく、15～60 mg KOH/gであってもよい。酸基含有ポリウレタンの酸価が上記範囲の下限値以上であると、酸基含有ポリウレタンの水分散性が得られ易く、ポリウレタン系樹脂と他の材料との均一分散性やコーティング剤の分散安定性が確保し易い。酸基含有ポリウレタンの酸価が上記範囲の上限値以下であると、第1樹脂層1の耐水性やガスバリア性が確保し易い。酸基含有ポリウレタンの酸価は、JIS K 0070に準じた方法により測定される。

[0040] 酸基含有ポリウレタンのウレタン基濃度及びウレア基（尿素基）濃度の合計は、ガスバリア性の観点から、15質量%以上とすることができ、20～60質量%であってもよい。ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計が上記下限値以上であると、第1樹脂層1のガスバリア性が良好になり易い。ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計が上記範囲の上限値以下であると、第1樹脂層1が剛直で脆くなることを抑制し易い。

[0041] ウレタン基濃度とは、ポリウレタン系樹脂の構成単位の分子量に対する、ウレタン基の分子量（59 g/当量）の割合を意味する。ウレア基濃度とは、ポリウレタン系樹脂の構成単位の分子量に対する、ウレア基の分子量（一級アミノ基（アミノ基）：58 g/当量、二級アミノ基（イミノ基）：57 g/当量）の割合を意味する。なお、酸基含有ポリウレタンとして2種以上の混合物を用いる場合、ウレタン基濃度及びウレア基濃度は反応成分の仕込みベース、すなわち、各成分の使用割合をベースとして算出できる。

[0042] 酸基含有ポリウレタンは、少なくとも剛直な単位（炭化水素環で構成された単位）と、短鎖単位（例えば、炭化水素鎖で構成された単位）とを有することができる。酸基含有ポリウレタンの構成単位は、ポリイソシアネート成

分、ポリヒドロキシ酸成分、ポリオール成分や鎖伸長剤成分（特に、少なくともポリイソシアネート成分）に由来して、炭化水素環（芳香族及び非芳香族炭化水素環のうち少なくとも1つ）を含んでいてよい。酸素バリア性向上の観点からポリウレタン系樹脂は芳香族環を含むことができ、そのため、酸基含有ポリウレタンの構成単位は、炭化水素環として芳香族炭化水素環を含んでいてよい。

[0043] 酸基含有ポリウレタンの構成単位における炭化水素環で構成された単位の割合は、全構成単位の合計に対し、10～70質量%とすることができ、15～65質量%であってもよく、20～60質量%であってもよい。炭化水素環で構成された単位の割合が上記範囲の下限值以上であると、第1樹脂層1のガスバリア性が良好になり易い。炭化水素環で構成された単位の割合が上記範囲の上限値以下であると、第1樹脂層1が剛直で脆くなることを抑制し易い。

[0044] 酸基含有ポリウレタンの数平均分子量は、適宜選択可能であるが、800～1000000とすることができ、800～200000であってもよく、800～100000であってもよい。酸基含有ポリウレタンの数平均分子量が上記範囲の上限値以下であると、コーティング剤の適度な粘度が得られ易い。酸基含有ポリウレタンの数平均分子量が上記範囲の下限值以上であると、第1樹脂層1のガスバリア性が良好になり易い。酸基含有ポリウレタンの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定される標準ポリスチレン換算の値である。

[0045] 酸基含有ポリウレタンは、ガスバリア性を高めるため、結晶性であってもよい。酸基含有ポリウレタンのガラス転移温度は、100℃以上とすることができ、110℃以上であってもよく、120℃以上であってもよい。酸基含有ポリウレタンのガラス転移温度が100℃以上であると、第1樹脂層1のガスバリア性が良好になり易い。酸基含有ポリウレタンのガラス転移温度は、200℃以下とすることができ、180℃以下であってもよく、150℃以下であってもよい。したがって、酸基含有ポリウレタンのガラス転移温

度は、100～200℃とすることができ、110～180℃であってもよく、120～150℃であってもよい。酸基含有ポリウレタンのガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）により測定される。

[0046] ポリウレタン系樹脂を構成するポリアミンは、2以上の塩基性窒素原子を有する化合物である。塩基性窒素原子は、酸基含有ポリウレタンの酸基と結合し得る窒素原子であり、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等のアミノ基における窒素原子が挙げられる。ポリアミンとしては、酸基含有ポリウレタンの酸基と結合し、ガスバリア性を向上できるものであれば特に限定されるものではなく、2以上の塩基性窒素原子を有する種々の化合物を用いることができる。ポリアミンとしては、第1級アミノ基、第2級アミノ基及び第3級アミノ基からなる群から選択される少なくとも1種のアミノ基を2以上有するポリアミンを用いることができる。

[0047] ポリアミンとしては、例えばアルキレンジアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、複数の塩基性窒素原子を有するケイ素化合物等が挙げられる。アルキレンジアミン類としては、例えばエチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン等の炭素数2～10のアルキレンジアミン等が挙げられる。ポリアルキレンポリアミン類としては、例えばテトラアルキレンポリアミン等が挙げられる。複数の塩基性窒素原子（アミノ基などの窒素原子を含む）を有するケイ素化合物としては、例えば2-[N-(2-アミノエチル)アミノ]エチルトリメトキシシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリエトキシシラン等の、複数の塩基性窒素原子を有するシランカップリング剤等が挙げられる。

[0048] ポリアミンのアミン価は、100～1900 mg KOH/gとすることができ、150～1900 mg KOH/gであってもよく、200～1900 mg KOH/gであってもよく、200～1700 mg KOH/gであってもよく、300～1500 mg KOH/gであってもよい。ポリアミンのアミン価が上記範囲の下限値以上であれば、第1樹脂層1のガスバリア性が良

好になり易い。ポリアミンのアミン価が上記範囲の上限値以下であれば、ポリウレタン系樹脂の水分散安定性が良好になり易い。

[0049] [アミン価の測定方法]

ポリアミンのアミン価は、以下の方法により測定される。

試料を0.5～2 g 精秤する（試料量 S g）。精秤した試料にエタノール 30 g を加え溶解させる。得られた溶液に指示薬としてブロモフェノールブルーを加え0.2 mol/L のエタノール性塩酸溶液（力価 f）で滴定を行なう。溶液の色が緑から黄の間の色に変化した点を終点とし、このときの滴定量（A mL）を用い以下の計算式 1 を用いアミン価を求める。

計算式 1 : アミン価 = $A \times f \times 0.2 \times 56.108 / S$ [mg KOH / g]

[0050] ポリウレタン系樹脂を形成するにあたり、酸基含有ポリウレタンの酸基と、ポリアミンの塩基性窒素原子とのモル比（酸基／塩基性窒素原子）は 10 / 1 ～ 0.1 / 1 とすることができ、5 / 1 ～ 0.2 / 1 であってもよい。酸基／塩基性窒素原子が上記範囲内であれば、第 1 樹脂層 1 に優れた酸素バリア性が発現し易い。

[0051] ポリウレタン系樹脂としては、市販のポリウレタン系樹脂を用いてもよく、公知の製造方法により製造したポリウレタン系樹脂を用いてもよい。

[0052] ポリウレタン系樹脂の製造方法としては、特に限定されるものではなく、アセトン法、プレポリマー法等の、通常のポリウレタン系樹脂の水性化技術が挙げられる。ウレタン化反応では、必要に応じてアミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等のウレタン化触媒を用いてもよい。例えば、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類等の不活性有機溶媒中において、ポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシ酸と、必要に応じて、ポリオール成分及び鎖伸長剤成分のうち少なくとも 1 つと、を反応させることにより、酸基含有ポリウレタンを調製できる。より具体的には、不活性有機溶媒（特に、親水性又は水溶性の有機溶媒）中、ポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシ酸と、ポリオール成分と、

を反応させて、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを生成し、中和剤で中和して水性媒体に溶解又は分散させた後、鎖伸長剤成分を添加して反応させ、有機溶媒を除去することにより、酸基含有ポリウレタンの水性分散体を調製できる。このようにして得られた酸基含有ポリウレタンの水性分散体にポリアミンを添加し、必要に応じて加熱することにより、水分散体の形態のポリウレタン系樹脂を調製できる。加熱する場合、加熱温度は30～60℃とすることができる。

[0053] 第1樹脂層1には、酸性基を有するポリオレフィン、ポリビニルアルコール系樹脂及びポリウレタン系樹脂のほかにも他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、上記酸性基を有するポリオレフィン以外のポリオレフィン、シランカップリング剤、有機チタネート、ポリアクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリウレア、ポリアミド、ポリイミド、メラミン、フェノール等が挙げられる。

[0054] 第1樹脂層1における酸性基を有するポリオレフィン、ポリビニルアルコール系樹脂及びポリウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の含有量は、例えば、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、100質量%であってよい。

[0055] 第1樹脂層1の厚さは、例えば、0.5 μ m以上であってよく、1 μ m以上であってよく、2 μ m以上であってよく、20 μ m以下であってよく、10 μ m以下であってよく、5 μ m以下であってよい。第1樹脂層1の厚さが0.5 μ m以上であれば、上述した紙基材の凹凸を効率的に埋めることができ、後述するアルミニウム蒸着層を均一に積層させることができる。また、第1樹脂層1の厚さが20 μ m以下であれば、コストを抑えつつアルミニウム蒸着層を均一に積層させることができる。

[0056] 第1樹脂層1の塗液に含まれる溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、

ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、特性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、水が好ましい。また環境の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、水が好ましい。

[0057] 第1樹脂層1を設ける方法としては、紙基材3上に、上述した酸性基を有するポリオレフィン、ポリビニルアルコール系樹脂又はポリウレタン系樹脂と溶媒等とを含む塗液を塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることで得ることができる。

[0058] [アルミニウム蒸着層]

アルミニウム蒸着層4は、アルミニウム又はアルミニウム化合物を蒸着した層である。アルミニウム蒸着層としては、アルミニウムを蒸着して得られたものであってもよく、酸化アルミニウム (AlO_x)、酸化ケイ素 (SiO_x) 等を含むものであってもよい。

[0059] アルミニウム蒸着層4の厚さは、60nm以上であり、60nm超、65nm以上、67nm以上、70nm以上、70nm超、75nm以上、80nm以上、85nm以上又は90nm以上であってよい。アルミニウム蒸着層4の厚さは、100nm未満であり、95nm以下、90nm以下、又は85nm以下であってよい。アルミニウム蒸着層4の厚さは、60nm以上100nm未満、60nm以上95nm以下、65nm以上90nm以下、67nm以上85nm以下、65nm以上95nm以下、70nm以上95nm以下、75nm以上95nm以下、80nm以上95nm以下、又は85nm以上95nm以下であってよい。アルミニウム蒸着層4の厚さは、後述する実施例の方法により測定される。

[0060] [第2樹脂層]

第2樹脂層2は、アルミニウム蒸着層4の表面上に、アルミニウム蒸着層

4に接するように設けられる。第2樹脂層2は、酸性基を有するポリオレフィンを含んでいてよい。

[0061] 酸性基を有するポリオレフィンには、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、カルボン酸無水物基及びカルボン酸エステルより選ばれる少なくとも1種を有していてもよい。

[0062] 酸性基を有するポリオレフィンとして、エチレンやプロピレンに、不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸等カルボキシル基を有する不飽和化合物）や、不飽和カルボン酸エステルを共重合したもの、及びカルボン酸を塩基性化合物で中和した塩などを用いてもよく、その他、酢酸ビニル、エポキシ系化合物、塩素系化合物、ウレタン系化合物、ポリアミド系化合物等と共重合したものなどを用いてもよい。

[0063] 酸性基を有するポリオレフィンとして、具体的には、アクリル酸エステルと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

[0064] 酸性基を有するポリオレフィンを含むことで、第2樹脂層2は、柔軟性に優れ、屈曲後（折り曲げ後）にアルミニウム蒸着層の割れを抑制することができるとともに、アルミニウム蒸着層との密着性に優れる。さらに、上述した酸性基を有するポリオレフィンを含むことで、ポリオレフィンの結晶性による緻密な膜の形成が可能であり、水蒸気バリア性が発現する。また、酸性基を有することでアルミニウム蒸着層との密着が発現する。また、第2樹脂層2は、上記酸性基を有するポリオレフィンを含むことで、ヒートシール層としての役割も兼ねることができるため、ヒートシール層を別途設けなくともよい。

[0065] 第2樹脂層2は、水蒸気バリア性がより安定になることから、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体を含むことが好ましい。

[0066] 第2樹脂層2には、上記酸性基を有するポリオレフィンのほかに他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、シランカップリング剤、

有機チタネート、ポリアクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーネート、ポリウレア、ポリアミド、ポリオレフィン系エマルジョン、ポリイミド、メラミン、フェノール等が挙げられる。

[0067] 第2樹脂層2における酸性基を有するポリオレフィンの含有量は、例えば、50質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、90質量%以上であってよく、100質量%であってよい。

[0068] 本発明者らの検討によれば、アルミニウム蒸着層と隣接する第2樹脂層がナトリウムやカリウム等の金属イオンを含む場合、積層体を長期間保管すると、第1樹脂層と同様に、金属イオンがアルミニウムを孔食してアルミニウム蒸着層にピンホール欠陥を発生させることがある。第2樹脂層に酸性基を有するポリオレフィンを用いる場合には、第1樹脂層と同様に、乾燥過程で蒸発して乾燥皮膜中に残らないアンモニアで酸性基が中和された樹脂（例えば、住友精化製のザイクセンAC）が好ましい。

[0069] 金属イオンの残存量は、第1樹脂層と同様に、第2樹脂層のIRスペクトルにより確認できる。カルボキシ基に由来するピークの面積（ A_{COOH} ）に対するカルボキシ基の塩に由来するピークの面積（ A_{COOX} ）の比（ $A_{\text{COOX}}/A_{\text{COOH}}$ ）を0.1以下とすることで、積層体を長期間保管した場合であっても、アルミニウム蒸着層の孔食を抑制することが可能である。

[0070] 第2樹脂層2の厚さは、例えば、0.05 μm 以上であってよく、0.5 μm 以上であってよく、1 μm 以上であってよく、2 μm 以上であってよく、20 μm 以下であってよく、10 μm 以下であってよく、5 μm 以下であってよい。第2樹脂層2の厚さが0.05 μm 以上であれば、上述したヒートシール層としての役割を十分に発揮することができる。また、第2樹脂層2の厚さが20 μm 以下であれば、コストを抑えつつアルミニウム蒸着層との密着性やバリア性を十分に発揮することができる。また、第2樹脂層2の厚さを2 μm 以上10 μm 以下とすることで、アルミニウム蒸着層がより割れにくくなり、折り曲げ後であっても十分な水蒸気バリア性及び耐油性を得ることができる。

[0071] 第2樹脂層2の塗液に含まれる溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、特性の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、水が好ましい。また環境の観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、水が好ましい。

[0072] 第2樹脂層2を設ける方法としては、アルミニウム蒸着層上に上述した酸性基を有するポリオレフィン及び溶媒等を含む塗液を塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることで得ることができる。塗液中における酸性基を有するポリオレフィンの融点は、70~160℃が好ましく、80~120℃がより好ましい。酸性基を有するポリオレフィンの融点が160℃以下であるとヒートシール時の立ち上がり温度を低くできる傾向がある。酸性基を有するポリオレフィンの融点が70℃以上であると高温環境下においてブロッキングしにくい傾向がある。なお、ブロッキングを防止する観点から、接触面積が小さくなるよう、粒径は大きい方がよい。特に限定されるものではないが、粒径は具体的には1nm以上であってよく、0.1μm以上であってよく、1μm以下、0.7μm以下、0.5μm以下であってよい。

[0073] <包装袋>

図2は、積層体10からなるガゼット袋20を示す斜視図である。ガゼット袋20の上部の開口部をシールすることで包装袋が製造される。ガゼット袋20は積層体10が折り曲げられている箇所（折り曲げ部B1、B2）を有する。折り曲げ部B1は、最内層側からみて積層体10が谷折りされている箇所であり、他方、折り曲げ部B2は、最内層側からみて積層体10が山

折りされている箇所である。

[0074] 包装袋は、1枚の積層体を第2樹脂層2が対向するように二つ折りにした後、所望の形状になるように適宜折り曲げてヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよく、2枚の積層体を第2樹脂層2が対向するように重ねた後、ヒートシールすることによって袋形状としたものであってもよい。

[0075] 本実施形態に係る包装袋において、ヒートシール強度は、2 N以上であってよく、4 N以上であってよい。なお、ヒートシール強度の上限値は特に制限されるものではないが、例えば10 N以下であってよい。

[0076] 包装袋は、内容物として、食品、医薬品等の内容物を収容することができる。特に食品として、お菓子等を収容するのに適している。本実施形態に係る包装袋は、紙基材を用いながらも高く安定した水蒸気バリア性を有する。

[0077] なお、本実施形態においては、包装袋の一例としてガゼット袋を挙げたが、本実施形態に係る積層体を使用して、例えば、ピロー袋、三方シール袋又はスタンディングパウチを作製してもよい。

実施例

[0078] 本開示を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本開示はこれらの例に限定されるものではない。

[0079] 紙基材として以下のクレーコート紙1～3を準備した。

クレーコート紙1：温度40℃、相対湿度20%RHから、温度40℃、相対湿度90%RHに変更したときの寸法変化率が、CD=0.75%、MD=0.13%、坪量：60g/m²

クレーコート紙2：温度40℃、相対湿度20%RHから、温度40℃、相対湿度90%RHに変更したときの寸法変化率が、CD=0.55%、MD=0.07%、坪量：60g/m²

クレーコート紙3：温度40℃、相対湿度20%RHから、温度40℃、相対湿度90%RHに変更したときの寸法変化率が、CD=0.35%、MD=0.15%、坪量：60g/m²

<ガスバリア積層体の作製>

(実施例1)

紙基材としてクレコート紙1を用いた。紙基材の表面上（クレコート層上）に、ザイクセンAC（住友精化製、エチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩の水性分散液）をグラビアコーターで塗工して塗膜を形成した。塗膜を乾燥させることでクレコート層上に第1樹脂層（厚さ：3 μm、 A_{COOX}/A_{COOH} ：0.03）が形成された第1積層体を得た。ロールtoロール方式の真空蒸着装置により第1積層体を搬送しながら第1樹脂層の表面上にアルミニウムを蒸着させアルミニウム蒸着層（厚さ：66 nm）を形成した。蒸着層の厚さの測定方法は後述する。アルミニウム蒸着層の上にケミパールS100（三井化学製、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体の金属塩の水性分散液）をグラビアコーターで塗工して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることで第2樹脂層（厚さ：3 μm、 A_{COOX}/A_{COOH} ：1.25）を形成し、ガスバリア積層体を得た。なお A_{COOX}/A_{COOH} は以下の測定方法から算出した。

[0080] <IRスペクトルの測定>

得られたガスバリア積層体の第1樹脂層及び第2樹脂層について、フーリエ変換赤外分光光度計（Perkin Elmer社製、商品名：Frontier）を用いてIRスペクトルを測定した。1700 cm⁻¹付近を極大として現れるカルボキシ基のピークについて、1620~1770 cm⁻¹間のピーク面積を、カルボキシ基に由来するピーク面積（ A_{COOH} ）として求めた。一方、1520~1540 cm⁻¹付近を極大として現れるカルボキシ基の塩のピークについて、1490~1620 cm⁻¹間のピーク面積を、カルボキシ基の塩に由来するピーク面積（ A_{COOX} ）として求めた。これらの結果から、カルボキシ基に由来するピーク面積に対するカルボキシ基の塩に由来するピーク面積の比（ A_{COOX}/A_{COOH} ）を算出した。

[0081] (実施例2、比較例7及び8)

アルミニウムを蒸着する際に第1積層体の搬送速度を遅くすることで表1

及び2に示す厚さのアルミニウム蒸着層を形成したこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア積層体を得た。

[0082] (比較例1及び2)

アルミニウムを蒸着する際に第1積層体の搬送速度を速くすることで表2に示す厚さのアルミニウム蒸着層を形成したこと以外は、実施例1と同様にしてガスバリア積層体を得た。

[0083] (実施例3)

紙基材としてクレークコート紙2を用いた。紙基材の表面上(クレークコート層上)に、ポパール5-98(クラレ製、完全けん化PVA)の水溶液をグラビアコーターで塗工して塗膜を形成した。塗膜を乾燥させることでクレークコート層上に第1樹脂層(厚さ: 4 μm)が形成された第1積層体を得た。ロールtoロール方式の真空蒸着装置により第1積層体を搬送しながら第1樹脂層の表面上にアルミニウムを蒸着させアルミニウム蒸着層(厚さ: 61 nm)を形成した。アルミニウム蒸着層の上にケミパールS500(三井化学製、酸変性ポリオレフィンのエマルジョン)をグラビアコーターで塗工して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることで第2樹脂層(厚さ: 3 μm 、 $A_{\text{COOx}}/A_{\text{COOH}}: 1.25$)を形成し、ガスバリア積層体を得た。

[0084] (実施例4及び5)

アルミニウムを蒸着する際に第1積層体の搬送速度を遅くすることで表1に示す厚さのアルミニウム蒸着層を形成したこと以外は、実施例3と同様にしてガスバリア積層体を得た。

[0085] (比較例3及び4)

アルミニウムを蒸着する際に第1積層体の搬送速度を速くすることで表2に示す厚さのアルミニウム蒸着層を形成したこと以外は、実施例3と同様にしてガスバリア積層体を得た。

[0086] (実施例6)

紙基材としてクレークコート紙2を用いた。紙基材の表面上(クレークコート層上)に、タケラックWPB-341(三井化学製、ポリウレタン系樹脂の

エマルション)をグラビアコーターで塗工して塗膜を形成した。塗膜を乾燥させることでクレークコート層上に第1樹脂層(厚さ: $1\ \mu\text{m}$)が形成された第1積層体を得た。ロールtoロール方式の真空蒸着装置により第1積層体を搬送しながら第1樹脂層の表面上にアルミニウムを蒸着させアルミニウム蒸着層(厚さ: $68\ \text{nm}$)を形成した。アルミニウム蒸着層の上にザイクセンAC(住友精化製、エチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩の水溶性分散液)をグラビアコーターで塗工して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることで第2樹脂層(厚さ: $4\ \mu\text{m}$ 、 $A_{\text{COOX}}/A_{\text{COOH}}: 0.03$)を形成し、ガスバリア積層体を得た。

[0087] (実施例7及び8)

アルミニウムを蒸着する際に第1積層体の搬送速度を遅くすることで表1に示す厚さのアルミニウム蒸着層を形成したこと以外は、実施例6と同様にしてガスバリア積層体を得た。

[0088] (比較例5及び6)

アルミニウムを蒸着する際に第1積層体の搬送速度を速くすることで表2に示す厚さのアルミニウム蒸着層を形成したこと以外は、実施例6と同様にしてガスバリア積層体を得た。

[0089] <評価>

(実施例1~8及び比較例1~8)

実施例及び比較例のガスバリア積層体について、当該ガスバリア積層体のTD(CD)に沿った方向に3列、MDに沿った方向に3列の合計9つの領域に当該ガスバリア積層体を切り分けることで9つの測定サンプルを得た。測定サンプルを用いてアルミニウム蒸着層の膜厚と水蒸気透過度を測定した。

[0090] [アルミニウム蒸着層の膜厚]

測定サンプルをUV硬化樹脂で包埋した。測定サンプルをクライオミクロトームにより切削することで断面だしを行い、断面観察用の試料を得た。得られた試料を走査電子顕微鏡(観察倍率: $50,000$ 倍)により観察して

断面の画像を撮影した。得られた画像からアルミニウム蒸着層の厚さを測長した。9つのサンプルの蒸着層の厚さの平均値をアルミニウム蒸着層の膜厚とした。結果を表1及び2に示した。

[0091] [水蒸気透過度]

JIS K 7129-2に従い、モコン法により、温度40℃、相対湿度90%RHの条件での水蒸気透過度を測定した。9つの測定サンプルそれぞれについて測定を2回行うことで合計18個の測定データを得た。18個のデータの平均値を水蒸気透過度として採用した。また、18個のデータの標準偏差を算出した。結果（水蒸気透過度の単位： $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を表1及び2に示した。

[0092] 実施例1及び2並びに比較例1、2及び7のガスバリア積層体について、アルミニウム蒸着層の膜厚を横軸に水蒸気透過度（単位： $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を縦軸にして、水蒸気透過度のデータの分布を表すグラフを図3（a）に示した。実施例3～5並びに比較例3及び4のガスバリア積層体については図3（b）に、実施例6～8並びに比較例5及び6のガスバリア積層体については図3（c）に水蒸気透過度のデータの分布を表すグラフを示した。

[0093] [水蒸気透過度の測定後のガスバリア積層体の欠陥の観察]

（比較例1、2及び7並びに実施例1及び2）

比較例1、2及び7並びに実施例1及び2のガスバリア積層体について、水蒸気透過度の測定後に欠陥の有無を観察した。具体的には、積層体を積層方向から、光学顕微鏡の透過光源を用いて画像（観察倍率：対物レンズ5倍）を撮影した。図4（a）は、比較例2のガスバリア積層体の観察画像である。図4（b）は、比較例1のガスバリア積層体の観察画像である。図4（c）は、実施例1のガスバリア積層体の観察画像である。図4（d）は、実施例2のガスバリア積層体の観察画像である。図4（e）は、比較例7のガスバリア積層体の観察画像である。アルミニウム蒸着層の厚さが60nm以上である実施例1及び2並びに比較例7では、アルミニウム蒸着層の厚さが60nm未満である比較例1及び2と比較して、MDに沿って生じる欠陥が

顕著に少なくなっていることが分かる。

[0094] [第2樹脂層形成後の欠陥の観察]

紙基材としてクレコート紙3を用いてアルミニウム蒸着層の厚さを36nmとしたこと以外は実施例3と同様にしてガスバリア積層体Aを得た。紙基材としてクレコート紙3を用いてアルミニウム蒸着層の厚さを52nmとしたこと以外は実施例3と同様にしてガスバリア積層体Bを得た。紙基材としてクレコート紙3を用いてアルミニウム蒸着層の厚さを62nmとしたこと以外は実施例3と同様にしてガスバリア積層体Cを得た。ガスバリア積層体A～Cについて、欠陥の有無を観察した。具体的には、積層体を積層方向から、光学顕微鏡の透過光源を用いて画像（観察倍率：対物レンズ5倍）を撮影した。図5（a）は、ガスバリア積層体Aの観察画像である。図5（b）は、ガスバリア積層体Bの観察画像である。図5（c）は、ガスバリア積層体Cの観察画像である。アルミニウム蒸着層の厚さが60nm以上であるガスバリア積層体Cでは、アルミニウム蒸着層の厚さが60nm未満であるガスバリア積層体A及びBと比較して、光透過する欠陥が減少しており、アルミニウム蒸着層まで達する欠陥の発生が顕著に少なくなっていることが分かる。

[0095] [製袋適性評価]

各実施例及び比較例の積層体を使用して、大成ラミック株式会社製の製袋機にて3方パウチ（高さ：10cm、幅：7.7cm）を作製した。製袋速度40～100個／分の条件で製袋適性を評価し、積層体の破断や搬送の不具合が生じない製袋速度の最高値を測定した。当該最高値を以下の基準に沿って評価した。結果を表1、2に示す。

（基準）

A：製袋速度の最高値が、90個／分以上

B：製袋速度の最高値が、60個／分以上90個／分未満

C：製袋速度の最高値が、60個／分未満

[0096]

[0098] アルミニウム蒸着層の厚さが60nm未満の比較例1～6では、水蒸気透過度の平均値と標準偏差が大きく、水蒸気バリア性が安定していないのに対し、実施例1～8のガスバリア積層体は、厚さ60nm以上のアルミニウム蒸着層を有することで、優れた水蒸気バリア性が安定して得られている。

[0099] アルミニウム蒸着層の厚さが100nm以上である比較例7及び8では、折り畳み部で縦シワが入ったり、シールや断裁の不良が発生したりして、製袋速度の上限が低くなった。そのため、比較例7及び8は、生産性の点で好ましくない。他方、アルミニウム蒸着層の厚さが100nm未満である実施例1～8では、縦シワ、シールや断裁の不良の発生が抑制され、製袋速度の上限が高くなった。そのため、実施例1～8は、生産性に優れる。

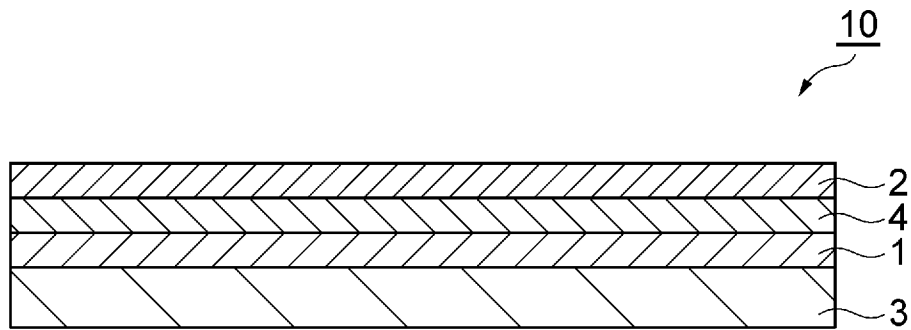
符号の説明

[0100] 1…第1樹脂層、2…第2樹脂層、3…紙基材、4…アルミニウム蒸着層、10…積層体、20…ガゼット袋、B1、B2…折り曲げ部。

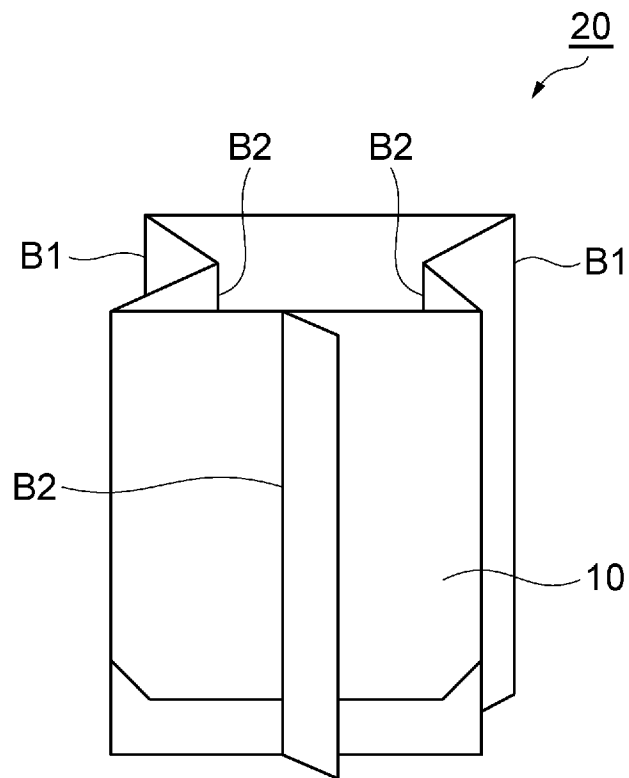
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも紙基材と、第1樹脂層と、アルミニウム蒸着層と、第2樹脂層と、がこの順で積層された構造を有する積層体であって、
前記アルミニウム蒸着層の厚さが、60nm以上100nm未満である、積層体。
- [請求項2] 前記第2樹脂層が、酸性基を有するポリオレフィンを含む、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記第1樹脂層が、酸性基を有するポリオレフィン、ポリビニルアルコール系樹脂及びポリウレタン系樹脂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4] 温度40℃、相対湿度90%での水蒸気透過度が、 $5\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項5] 前記第2樹脂層が、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体を含む、請求項1に記載の積層体。
- [請求項6] 前記第1樹脂層が、酸性基を有するポリオレフィンを含み、
前記第1樹脂層のIRスペクトルにおいて、カルボキシ基に由来する $1620 \sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積に対するカルボキシ基の塩に由来する $1490 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積の比が0.1以下である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項7] 前記第2樹脂層のIRスペクトルにおいて、カルボキシ基に由来する $1620 \sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積に対するカルボキシ基の塩に由来する $1490 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 間のピークの面積の比が0.1以下である、請求項2に記載の積層体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の積層体を含む包装袋。
- [請求項9] 折り曲げ部を有する、請求項8に記載の包装袋。

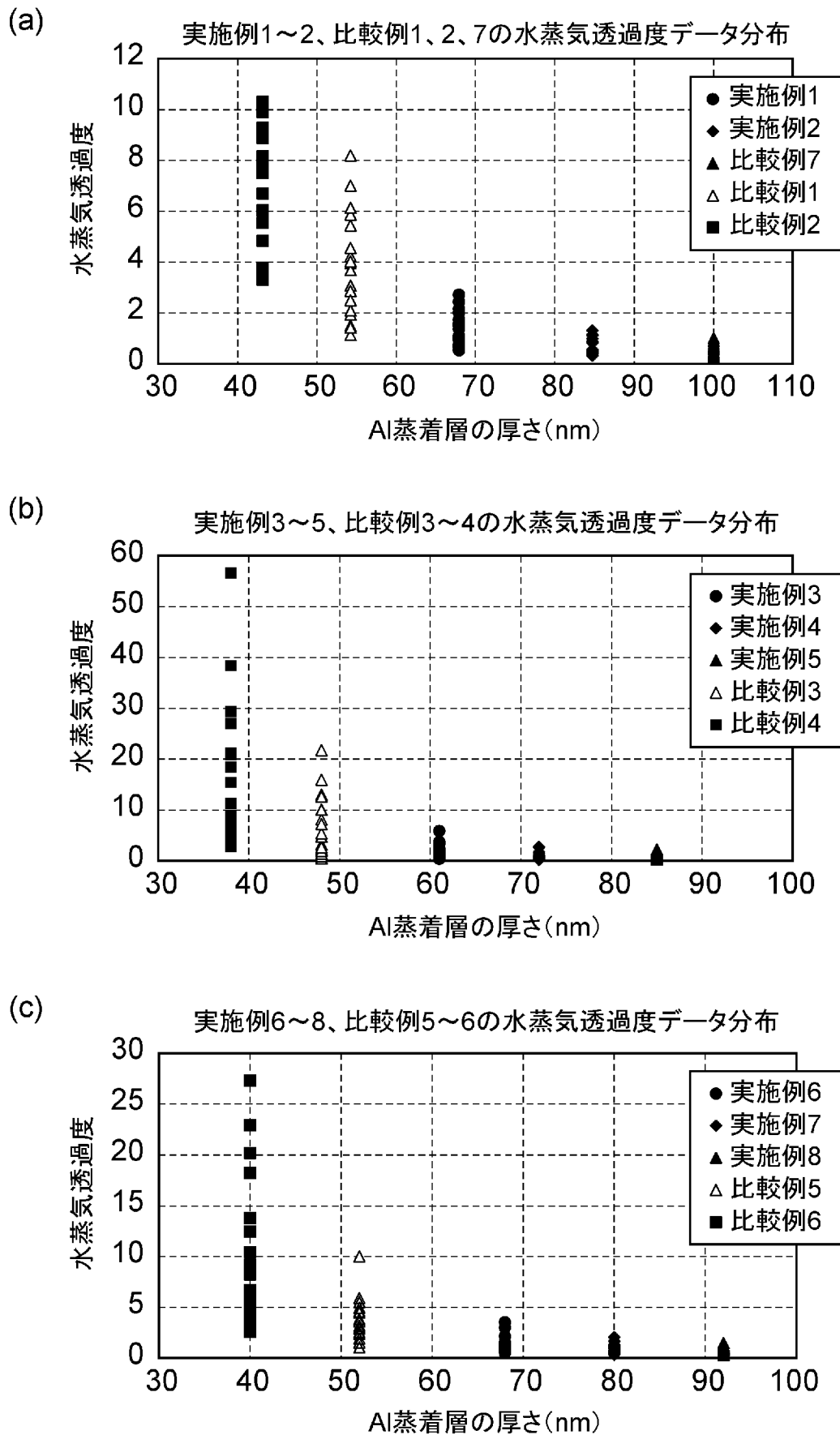
[図1]



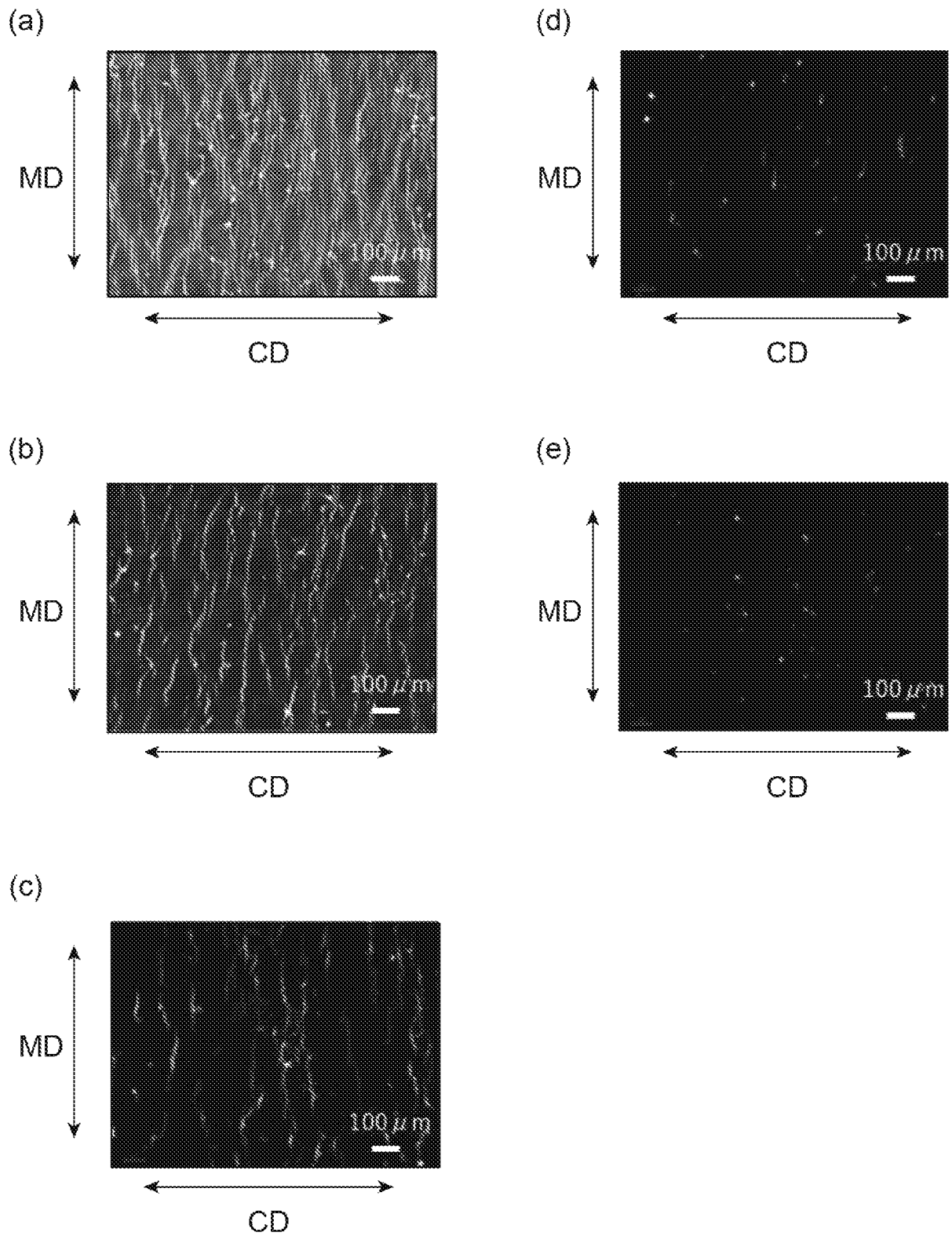
[図2]



[図3]

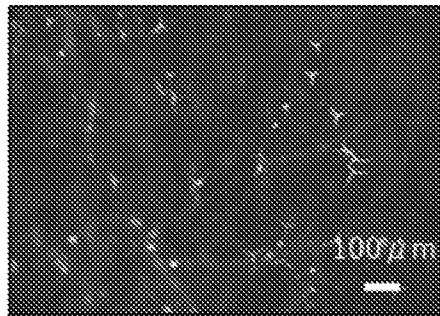


[図4]

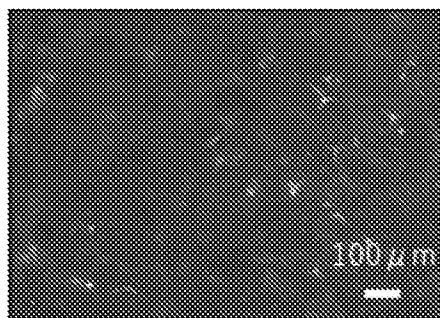


[図5]

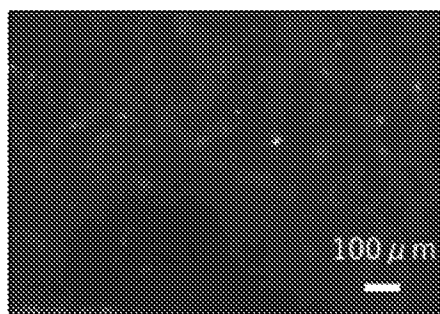
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/20</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/10</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>B32B 29/00</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i FI: B32B15/08 P; B32B15/20; B32B27/10; B32B27/32 Z; B32B29/00; 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) B32B15/08; B32B15/20; B32B27/10; B32B27/32; B32B29/00; 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 1971-2024 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	WO 2022/009610 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) claims, paragraphs [0033], [0052]-[0091], example 5, table 2, fig. 1	1-9
X	WO 2022/009608 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) claims, paragraphs [0046], [0067]-[0101], example 5, table 2, fig. 1	1-9
X	JP 2022-84283 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 07 June 2022 (2022-06-07) claims, paragraphs [0062]-[0076], example 1, table 1	1-9
A	JP 2022-143095 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 03 October 2022 (2022-10-03) paragraph [0056]	1-9
A	WO 2020/262619 A1 (KANEKA CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30)	1-9
<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 26 April 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/006126

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/009610	A1	13 January 2022	US 2023/0271760 A1 claims, paragraphs [0034], [0053]-[0085], example 5, table 2, fig. 1 EP 4166327 A1 CN 115697701 A	

WO	2022/009608	A1	13 January 2022	US 2023/0242314 A1 claims, paragraphs [0052], [0075]-[0106], example 5, table 2, fig. 1 EP 4166326 A1 CN 115867438 A	

JP	2022-84283	A	07 June 2022	(Family: none)	

JP	2022-143095	A	03 October 2022	(Family: none)	

WO	2020/262619	A1	30 December 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/20(2006.01)i; B32B 27/10(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B32B 29/00(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i FI: B32B15/08 P; B32B15/20; B32B27/10; B32B27/32 Z; B32B29/00; B65D65/40 D</p>																																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B15/08; B32B15/20; B32B27/10; B32B27/32; B32B29/00; B65D65/40</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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																								
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																																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022/009610 A1 (凸版印刷株式会社) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 請求の範囲, [0033], [0052]-[0091], 実施例5, 表2, 図1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022/009608 A1 (凸版印刷株式会社) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 請求の範囲, [0046], [0067]-[0101], 実施例5, 表2, 図1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2022-84283 A (王子ホールディングス株式会社) 07.06.2022 (2022 - 06 - 07) 特許請求の範囲, [0062]-[0076], 実施例1, 表1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-143095 A (三菱製紙株式会社) 03.10.2022 (2022 - 10 - 03) [0056]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/262619 A1 (株式会社カネカ) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30)</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2022/009610 A1 (凸版印刷株式会社) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 請求の範囲, [0033], [0052]-[0091], 実施例5, 表2, 図1	1-9	X	WO 2022/009608 A1 (凸版印刷株式会社) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 請求の範囲, [0046], [0067]-[0101], 実施例5, 表2, 図1	1-9	X	JP 2022-84283 A (王子ホールディングス株式会社) 07.06.2022 (2022 - 06 - 07) 特許請求の範囲, [0062]-[0076], 実施例1, 表1	1-9	A	JP 2022-143095 A (三菱製紙株式会社) 03.10.2022 (2022 - 10 - 03) [0056]	1-9	A	WO 2020/262619 A1 (株式会社カネカ) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30)	1-9	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2022/009610 A1 (凸版印刷株式会社) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 請求の範囲, [0033], [0052]-[0091], 実施例5, 表2, 図1	1-9																																
X	WO 2022/009608 A1 (凸版印刷株式会社) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) 請求の範囲, [0046], [0067]-[0101], 実施例5, 表2, 図1	1-9																																
X	JP 2022-84283 A (王子ホールディングス株式会社) 07.06.2022 (2022 - 06 - 07) 特許請求の範囲, [0062]-[0076], 実施例1, 表1	1-9																																
A	JP 2022-143095 A (三菱製紙株式会社) 03.10.2022 (2022 - 10 - 03) [0056]	1-9																																
A	WO 2020/262619 A1 (株式会社カネカ) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30)	1-9																																
* 引用文献のカテゴリー	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“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																																	
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																	
“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																																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>26. 04. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14. 05. 2024</p>																																	
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>脇田 寛泰 4S 1973</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3474</p>																																	

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/JP2024/006126

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/009610	A1	13.01.2022	US 2023/0271760 A1 Claims, [0034], [0053]- [0085], Example 5, TABLE 2, Fig. 1 EP 4166327 A1 CN 115697701 A	
WO	2022/009608	A1	13.01.2022	US 2023/0242314 A1 Claims, [0052], [0075]- [0106], Example 5, TABLE 2, Fig. 1 EP 4166326 A1 CN 115867438 A	
JP	2022-84283	A	07.06.2022	(ファミリーなし)	
JP	2022-143095	A	03.10.2022	(ファミリーなし)	
WO	2020/262619	A1	30.12.2020	(ファミリーなし)	