(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
2018年9月20日(20.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/167556 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *B65D 75/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/IB2018/000230

(22) 国際出願日： 2018年3月12日(12.03.2018)

(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 2017-053665 2017年3月17日(17.03.2017) JP

(71) 出願人:藤森工業株式会社(**FUJIMORI KOGYO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目23番7号 Toyko (JP).

(72) 発明者: 岡本 大 (**OKAMOTO, Hajime**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目23番7号 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 鹿島 甲介(**KASHIMA, Kousuke**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目23番7号 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊東 亜衣(**ITO, Ai**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目23番7号 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 豊明(**SUZUKI, Toyoaki**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目23番7号 藤森工業株式会社内 Toyko (JP).

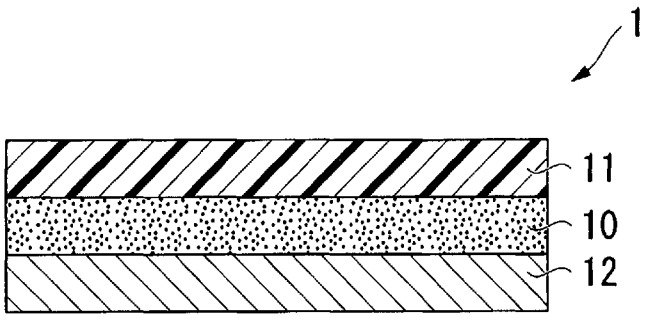
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** LAMINATE, BLISTER CONTAINER, AND PUSH-THROUGH PACKAGE

(54) 発明の名称： 積層体、ブリスター容器、及びプレス・スルー・パッケージ

[図 1]



(57) **Abstract:** The present invention pertains to a laminate, a blister container, and a push-through package. More specifically, the present invention pertains to: a laminate that has a total film thickness of at most 400μm and comprises a substrate layer, an intermediate layer, and a fluorine resin layer in said order, the laminate characterized in that the thickness of the fluorine resin layer is 20-150μm and the water vapor transmission rate of the laminate is 0.5g/m^2/24hrs; and a blister container and push-through package using the laminate.

(57) 要約：本発明は、積層体、ブリスター容器、及びプレス・スルー・パッケージに関する。より具体的には、本発明は、基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有し、総膜厚が400μm以下の積層体であって、前記フッ素系樹脂層の厚みが、20μm以上150μm以下であり、前記積層体の水蒸気透過率が、0.5g/m^2/24時間以下であることを特徴とする積層体、該積層体を用いたブリスター容器及びプレス・スルー・パッケージに関する。

WO 2018/167556 A1

[続葉有]

MW, MZ, NA, RW, 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, 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：積層体、ブリスター容器、及びプレス・スルー・パッケージ

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本願は、２０１７年３月１７日に出願された日本国特願２０１７－０５３６６５号に基づく優先権の利益を主張するものであり、援用によりその全体が本明細書に包含される。

[0002] [発明の技術分野]

本発明は、積層体、ブリスター容器、及びプレス・スルー・パッケージに関する。

背景技術

[0003] バリア性の高いフィルム積層体は、食品や医薬品等の包装材料に使用されている。医薬品分野において、錠剤やカプセルの個包装にはプレス・スルー・パッケージ（Ｐｒｅｓｓ Ｔｈｒｏｕｇｈ Ｐａｃｋａｇｅ；以下、「ＰＴＰ」と記載することがある）が用いられる。

内容物の劣化抑制のため、ＰＴＰの形成材料である樹脂フィルムには、水蒸気に対するバリア性が求められる。また、一般的に、ＰＴＰは深絞り成形により製造されるため、ＰＴＰの形成材料である樹脂フィルムには、良好な成形性が求められる。例えば、特許文献１及び２には、水蒸気に対するバリア性を向上させるため、フッ素系樹脂フィルムを積層した積層体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：日本国特開２０１４－０２８５０８号公報

特許文献２： 日本国特開２０１２－１３５９８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] バリア性の高いフッ素系の樹脂を用いて、水蒸気に対するバリア性の高い積層体を製造する際には、高いバリア性に加えて成形性にも優れた積層体を提供することが要求される。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、成形性に優れた積層体、並びに、該積層体を用いたブリスター容器及びプレス・スルー・パッケージを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は以下の構成を採用した。

［１］基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有し、総膜厚が４００μｍ以下の積層体であって、前記フッ素系樹脂層の厚みが、２０μｍ以上１５０μｍ以下であり、前記積層体の水蒸気透過率が、０．５ｇ／ｍ^2／２４時間以下であることを特徴とする積層体。

［２］前記フッ素系樹脂層の前記中間層が形成されている面とは反対の面上に、第２の中間層と、第２の基材層とをさらにこの順で有する、［１］に記載の積層体。

［３］前記フッ素系樹脂層が、ポリクロロ三フッ化エチレンを含む、［１］又は［２］に記載の積層体。

［４］前記積層体の上降伏点応力が、１，５００Ｎ／ｃｍ^{2}以上である、［１］～［３］のいずれか１つに記載の積層体。

［５］前記中間層が、ポリエチレン系樹脂と、変性ポリエチレン系樹脂とを含む、［１］～［４］のいずれか１つに記載の積層体。

［６］前記中間層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、エポキシ基を含む樹脂と、エラストマー樹脂とを含む、［１］～［４］のいずれか１つに記載の積層体。

［７］前記第２の中間層が、ポリエチレン系樹脂と、変性ポリエチレン系樹脂とを含む、［２］～［６］のいずれか１つに記載の積層体。

［８］前記第２の中間層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、エポキシ基を含む樹脂と、エラストマー樹脂とを含む、［２］～［６］のいずれか１つに記載の積層体。

［９］［１］～［８］のいずれか１つに記載の積層体を含むブリスター容器。

［１０］［１］～［８］のいずれか１つに記載の積層体を含むプレス・スルー・パッケージ。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、成形性に優れた積層体、並びに、該積層体を用いたブリスター容器及びプレス・スルー・パッケージを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図 1] 本発明の第１実施形態による積層体の概略断面図である。

[図 2] 本発明の第２実施形態による積層体の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、好適な実施の形態に基づき、本発明を説明する。

[0010] ＜積層体＞

≪第１実施形態≫

本発明の積層体の第１実施形態について、図１を参照して説明する。

図１に示す本実施形態の積層体１は、基材層１２と、中間層１０と、フッ素系樹脂層１１とがこの順で積層されている。中間層１０は、フッ素系樹脂層１１と基材層１２とを接着する接着剤層として機能し、中間層１０を介して基材層１２とフッ素系樹脂層１１とが積層されている。フッ素系樹脂層１１の厚みは、２０μｍ以上５０μｍ以下である。

本実施形態の積層体１は、基材層１２と、中間層１０と、フッ素系樹脂層１１との３層構造である。３層構造の積層体は、複雑な工程を経ずに製造することができ、また、積層体の各層の均一性がより向上するため好ましい。

[0011] 本実施形態の積層体の水蒸気透過率は、０．５ｇ／m^2／２４時間以下であり、０．４ｇ／m^2／２４時間以下が好ましく、０．３ｇ／m^2／２４時間以下がより好ましい。

本実施形態の積層体は、水蒸気透過率が上記特定の範囲であるため、例えば、医薬品用のプレス・スルー・パッケージを製造した場合に、高いバリア性を発揮し、内容物の劣化を防止することができる。本実施形態において、水蒸気透過率は、基材層と、フッ素系樹脂層と、中間層との各層の素材及び厚みを調整することにより制御することができる。本実施形態においては、特にフッ素系樹脂層の素材及び厚みを調整することで水蒸気透過率を上記特定の数値範囲に制御することが好ましく、中でもフッ素系樹脂層の厚みを調整することにより制御することがより好ましい。

[0012] 本実施形態の積層体は、下記の測定条件で測定した上降伏点応力が、１，５００Ｎ／cm^2以上であることが好ましく、２，０００Ｎ／cm^2以上がより好ましく、２，１００Ｎ／cm^2以上が特に好ましい。

積層体の上降伏点応力を上記下限値以上とすることにより、深絞り成形時の成形性がよい。すなわち、深絞り成形時には積層体の深絞り部分が凸状となり、元の積層体に比べて延びる部分ができるが、上降伏点が下限値以上であると、凸状となった深絞り部分がもとの形状に戻ろうとする力が少なくなり、そのため積層体の成形性がよくなる。これにより、例えば自動包装ラインに対する適合性を良好なものとすることができる。

上降伏点応力の上限値は、特に限定されず、一例を挙げると、５，０００Ｎ／cm^2以下とすることができる。

上降伏点応力は、基材層、フッ素系樹脂層、及び中間層の各層の素材及び厚みを調整することにより制御することができ、本実施形態においては、特に、基材層の厚みと、中間層の組成とを調整することにより制御することがより好ましい。

[0013] 上降伏点応力は、下記測定条件にて測定する。

測定機：島津製作所（株）製　オートグラフ１００Ａ型

測定条件：ＪＩＳ　Ｋ－６７３２（引張速度：５０mm／ｍｉｎ、試験温度：２５℃）

試験片の形状及び寸法：ＪＩＳ　Ｋ－７１２７試験片タイプ５に基づいた寸法

単位：Ｎ／ｃｍ^2、ＪＩＳ　Ｋ　６７３２に準拠して測定した値

[0014] 以下、本発明を構成する各層について説明する。

[0015] ［基材層］

本実施形態において、基材層１２を形成する材料は、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、又はビニル系樹脂のいずれか１種以上である。

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂などが挙げられる。

ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

ビニル系樹脂としては、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。

本実施形態においては、ポリエステル系樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好ましい。

[0016] 本実施形態においては、上記いずれか１種以上の樹脂を基材層１２に用いることにより、例えば絞り成形における成形の際の成形性が良好となる。

[0017] 本実施形態において、基材層１２の厚みは特に限定されず、一例を挙げると、下限値は、５０μm以上、８０μm以上、１００μm以上が挙げられる。また、上限値は、２５０μm以下、２２０μm以下、２００μm以下が挙げられる。

上記の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

[0018] [中間層]

・中間層（１）

本実施形態においは、中間層１０として、ポリエチレン系樹脂と変性ポリエチレン系樹脂とを含む中間層（以下、「中間層（１）」と記載する場合がある）を用いることが好ましい。

ポリエチレン系樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）が挙げられ、直鎖状低密度ポリエチレンであることが好ましい。

[0019] 変性ポリエチレン系樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリエチレン系樹脂であって、ポリエチレン系樹脂中に、カルボキシ基や無水カルボン酸基等の酸官能基を有するものである。本実施形態においては、ポリエチレン系樹脂を酸変性して得られたものが好ましい。

酸変性方法としては、有機過酸化物や脂肪族アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、ポリエチレン系樹脂と酸官能基含有モノマーとを溶融混練するグラフト変性が挙げられる。

[0020] 変性前のポリエチレン系樹脂材料は、原料モノマーとしてエチレンを含むものであれば限定されず、公知のポリエチレン系樹脂が適宜用いられる。具体的には、ポリエチレン系樹脂として上述した例の他、エチレンープロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体等のエチレン・α－オレフィン共重合体；エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系共重合樹脂等が挙げられる。

[0021] 酸官能基含有モノマーは、エチレン性二重結合と、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基とを同一分子内に持つ化合物であって、各種の不飽和モノカルボン酸、ジカルボン酸、又はジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。

カルボキシ基を有する酸官能基含有モノマー（カルボキシ基含有モノマー）としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ナジック酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドービシクロ［２．２．１］－５－ヘプテン－２，３－ジカルボン酸（エンディック酸）などのα，β－不飽和カルボン酸モノマーが挙げられる。

カルボン酸無水物基を有する酸官能基含有モノマー（カルボン酸無水物基含有モノマー）としては、無水マレイン酸、無水ナジック酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水エンディック酸などの不飽和ジカルボン酸無水物モノマーが挙げられる。

これらの酸官能基含有モノマーは、中間層を構成する成分において１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0022] なかでも酸官能基含有モノマーとしては、酸無水物基を有する酸官能基含有モノマーが好ましく、カルボン酸無水物基含有モノマーがより好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

酸変性に用いた酸官能基含有モノマーの一部が未反応である場合は、未反応の酸官能基含有モノマーによる接着力の低下を防ぐため、予め未反応の酸官能基含有モノマーを除去したものを用いることが好ましい。

[0023] 本実施形態において、変性ポリエチレン系樹脂は、無水マレイン酸変性ポリエチレンであることが好ましい。

[0024] 本実施形態においては、ポリエチレン系樹脂と変性ポリエチレン系樹脂との全質量１００％としたとき、ポリエチレン系樹脂と変性ポリエチレン系樹脂との全質量に対するポリエチレン系樹脂の割合の下限値は、１０％以上が好ましく、２０％以上がさらに好ましい。また、ポリエチレン系樹脂と変性ポリエチレン系樹脂との全質量に対するポリエチレン系樹脂の割合の上限値は、７０％以下が好ましく、６０％以下がさらに好ましい。例えば、ポリエチレン系樹脂と変性ポリエチレン系樹脂との混合比は、［ポリエチレン系樹脂］：［変性ポリエチレン系樹脂］＝２０：８０～６０：４０を取ることができる。

本実施形態においては、ポリエチレン系樹脂と変性ポリエチレン系樹脂との混合材料を用いた中間層（１）を使用することにより、フッ素系樹脂層と基材層との間の密着性を向上することができる。このため、層間剥離が生じにくい積層体を提供することができる。

[0025] ・中間層（２）

本実施形態においては、中間層１０として、酸変性ポリオレフィン樹脂と、エポキシ基を含む樹脂と、エラストマー樹脂とを含む中間層（以下、「中間層（２）」と記載する）を用いることも好ましい。

ここで、中間層（２）に含まれる各成分について説明する。

[0026] ・・酸変性ポリオレフィン樹脂

酸変性ポリオレフィン樹脂（以下、「（Ａ）成分」と記載する）は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリオレフィン系樹脂であって、ポリオレフィン系樹脂中に、カルボキシ基や無水カルボン酸基等の酸官能基を有するものである。

（Ａ）成分は、不飽和カルボン酸またはその誘導体によるポリオレフィン系樹脂の変性や、酸官能基含有モノマーとオレフィン類との共重合等により得られる。なかでも、（Ａ）成分としては、ポリオレフィン系樹脂を酸変性して得られたものが好ましい。

酸変性方法としては、有機過酸化物や脂肪族アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、ポリオレフィン樹脂と酸官能基含有モノマーとを溶融混練するグラフト変性が挙げられる。

[0027] 前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ－１－ブテン、ポリイソブチレン、プロピレンとエチレン又はα－オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンとエチレン又はα－オレフィンとのブロック共重合体等が挙げられる。なかでも、ホモポリプロピレン（プロピレン単独重合体；以下、「ホモＰＰ」ということがある）、プロピレン－エチレンのブロック共重合体（以下、「ブロックＰＰ」ということがある）、プロピレン－エチレン

のランダム共重合体（以下、「ランダムＰＰ」ということがある）等のポリプロピレン系樹脂が好ましく、ランダムＰＰが特に好ましい。

共重合する場合の前記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレン、１－ヘキセン、α－オレフィン等のオレフィン系モノマーが挙げられる。

[0028] 酸官能基含有モノマーは、エチレン性二重結合と、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基とを同一分子内に持つ化合物であって、各種の不飽和モノカルボン酸、ジカルボン酸、又はジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。

カルボキシ基を有する酸官能基含有モノマー（カルボキシ基含有モノマー）としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ナジック酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドービシクロ［２．２．１］－５－ヘプテン－２，３－ジカルボン酸（エンディック酸）などのα，β－不飽和カルボン酸モノマーが挙げられる。

カルボン酸無水物基を有する酸官能基含有モノマー（カルボン酸無水物基含有モノマー）としては、無水マレイン酸、無水ナジック酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水エンディック酸などの不飽和ジカルボン酸無水物モノマーが挙げられる。

これらの酸官能基含有モノマーは、（Ａ）成分において１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0029] なかでも、酸官能基含有モノマーとしては、後述する（Ｂ）成分との反応性が高いことから、酸無水物基を有する酸官能基含有モノマーが好ましく、カルボン酸無水物基含有モノマーがより好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

酸変性に用いた酸官能基含有モノマーの一部が未反応である場合は、未反応の酸官能基含有モノマーによる接着力の低下を防ぐため、予め未反応の酸官能基含有モノマーを除去したものを（Ａ）成分として用いることが好ましい。ここで「未反応」とは、酸変性に用いられないことを意味する。

[0030] なかでも、（Ａ）成分としては、フッ素系樹脂層に対する高い接着性を発揮できる観点から無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましい。

[0031] ・・エポキシ基を含む樹脂

本実施形態において、エポキシ基を含む樹脂（以下、「（Ｂ）成分」と記載する）は、エポキシ基及びビニル基を有する成分であることが好ましい。エポキシ基を含む樹脂は、１，２－ビニル構造を有することが好ましく、ブタジエンを部分的にエポキシ化した、エポキシ化ポリブタジエンがより好ましい。１，２－ポリブタジエンを部分的にエポキシ化したものが特に好ましい。

本実施形態に用いることができるエポキシ基を含む樹脂としては、例えば、日本曹達株式会社の液状ポリブタジエンＪＰ－１００及びＪＰ－２００、株式会社アデカのアデカサイザーＢＦ－１０００などが挙げられる。

エポキシ基を含む樹脂の数平均分子量は、５００以上４，０００以下であることが好ましい。

エポキシ基を含む樹脂の数平均分子量を上記上限値以下とすることにより、常温で固形状態となることによる粘着性の低下が抑制され、接着性の低下を防止することができる。

本実施形態における数平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）によって測定されるポリスチレン換算の値とする。

エポキシ基を含む樹脂は、エポキシ化ポリブタジエンを用いることが特に好ましい。

[0032] ・・エラストマー樹脂

エラストマー樹脂（以下、「（Ｃ）成分」と記載する）は、エラストマーとしての特性を備える成分であればよく、スチレン系エラストマー、アクリル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー等が挙げられる。

なかでも、オレフィン系エラストマーが好ましく、例えば、ポリスチレン等からなるハードセグメントと、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン等

からなるソフトセグメントとを有するブロック共重合体が挙げられる。オレフィン系エラストマーに使用可能なオレフィン系重合体としては、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーエチレン共重合体等の芳香族オレフィンー脂肪族オレフィンの共重合体が挙げられる。

[0033] 本実施形態において、（Ａ）成分５０質量部以上９９質量部以下に対して、（Ｃ）成分は１質量部以上５０質量部以下で含有されることが好ましい。なかでも、（Ｃ）成分６５質量部以上８５質量部以下に対して、（Ｂ）成分が１５質量部以上３５質量部以下含有されることがより好ましい。

[0034] 本実施形態において、中間層１０の厚みは、５μｍ以上５０μｍ以下であり、１０μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。

本実施形態において、中間層１０の厚みを上記下限値以上とすることにより、密着性が向上され、層間剥離を防止することができる。また、中間層の厚みを上記上限値以下とすることにより、厚膜化に起因する成形性の劣化を防止することができる。

[0035] ［フッ素系樹脂層］

フッ素系樹脂層１１に用いられるフッ素系樹脂材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル（ＥＰＡ）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリクロロ三フッ化エチレン（ＰＣＴＦＥ）、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、及びこれらの１種又は２種以上の混合物などを用いることができ、ポリクロロ三フッ化エチレン（ＰＣＴＦＥ）が好ましい。

[0036] 本実施形態において、フッ素系樹脂層１１の厚みは、２０μｍ以上１５０μｍ以下であり、２５μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、３０μ以上５０μｍ以下がより好ましい。

本実施形態においては、フッ素系樹脂層１１の厚みを上記下限値以上とすることにより、積層体の水蒸気透過率を低くすることができ、例えば、医薬品用のプレス・スルー・パッケージに用いた際に、高い防湿性を発揮し、水蒸気に起因する内容物の劣化を防止することができる。

本実施形態においては、フッ素系樹脂層１１の厚みを上記上限値以下とすることにより、生産コストを削減することができる。

[0037] ≪第２実施形態≫

本発明の積層体の第２実施形態について、図２を参照して説明する。

図２に示す本実施形態の積層体２は、基材層１２と、中間層１０と、フッ素系樹脂層１１と、第２の中間層１３と、第２の基材層１４とがこの順で積層されている。

５層構成の積層体２は、積層体の強度が高まるため好ましい。また、５層構成の積層体２は、カールが生じにくくなるため好ましい。

本実施形態における、基材層、中間層、及びフッ素系樹脂層を構成する各材料については、前記第１実施形態において説明した各材料と同様である。

第２の基材層１４を構成する材料についての説明は、前記基材層１２と同様である。第２の基材層１４と、基材層１２とは、材質が同一であっても異なっていてもよいが、同一の材質であることが好ましい。

第２の中間層１３を構成する材料についての説明は、前記中間層１０と同様である。第２の中間層１３と、中間層１０とは、材質が同一であっても異なっていてもよいが、同一の材質であることが好ましい。

[0038] また、本実施形態の積層体２の水蒸気透過率は、０．５ｇ／m^2／２４時間以下であり、０．４ｇ／m^2／２４時間以下が好ましく、０．３ｇ／m^2／２４時間以下がより好ましい。

本実施形態の積層体は、水蒸気透過率が上記特定の範囲であるため、例えば、医薬品用のプレス・スルー・パッケージを製造した場合に、高いバリア性を発揮し、内容物の劣化を防止することができる。

本実施形態においては、前記第１実施形態と同様、積層体２の水蒸気透過率は、基材層１２と、中間層１０と、フッ素系樹脂層１１と、第２の中間層１３と、第２の基材層１４との各層の素材及び厚みを調整することにより制御することができる。本実施形態においては、特にフッ素系樹脂層１１の素材及び厚みを調整することで水蒸気透過率を上記特定の数値範囲に制御することが好ましく、中でもフッ素系樹脂層１１の厚みを調整することにより制御することがより好ましい。

[0039] 本実施形態の積層体は、上記の測定条件で測定した上降伏点応力が、１，５００Ｎ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、２，０００Ｎ／ｃｍ^{2}以上がより好ましく、２，２００Ｎ／ｃｍ^{2}以上が特に好ましい。

積層体の上降伏点応力を上記下限値以上とすることにより、積層体の深絞り成形性がよい。このため、例えば自動包装ラインに対する適合性を良好なものとすることができる。

上降伏点応力は、基材層、フッ素系樹脂層、及び中間層の各層の素材及び厚みを調整することにより制御することができ、本実施形態においては、特に、基材層１２及び第２の基材層１４の厚みと、中間層１０及び第２の中間層１３の組成とを調整することにより制御することがより好ましい。

[0040] 本実施形態において、基材層１２を構成する材料と、第２の基材層１４を構成する材料とは、同一であってもよく異なっていてもよいが、同一の樹脂材料からなることが好ましい。

基材層１２に対する第２の基材層１４の厚みが、０．５倍～１．１倍であることが好ましく、０．９倍～１．１倍であることがより好ましく、０．９５倍～１．０５倍であることが特に好ましい。

[0041] 本実施形態において、中間層１０を構成する材料と、第２の中間層１３を構成する材料とは、同一であってもよく異なっていてもよいが、同一の樹脂材料からなることが好ましい。

中間層１０に対する第２の中間層１３の厚みが、０．９倍～１．１倍であることがより好ましく、０．９５倍～１．０５倍であることが特に好ましい。

[0042] 本発明の積層体は、総膜厚の上限が４００μｍ以下であり、３００μｍ以下であることが好ましい。また、総膜厚の下限は８０μｍ以上であることが好ましく、２００μｍ以上であることがより好ましい。この膜厚とすることで、内容物の保護がしやすく、成形後にも保管や使用がしやすくなる。

[0043] ＜ブリスター容器、プレス・スルー・パッケージ＞

本発明の実施形態に係るブリスター容器及びプレス・スルー・パッケージは、前記本発明の第１又は第２実施形態の積層体を深絞り成形することによって製造される。

前記本発明の第１実施形態による積層体１を用いる場合、フッ素系樹脂層１１を内側とすることができ、外側とすることもできるが、外側となるように成形することが好ましい。

本発明の実施形態に係るプレス・スルー・パッケージは、例えば、錠剤やカプセル剤の個包装に用いられる。

前記本発明の積層体は、水蒸気透過率が低いため、錠剤やカプセル等の内容物の劣化を防止することができる。

[0044] 本発明の第１実施形態による積層体は、前記基材層の原料となる樹脂と、前記中間層の原料となる樹脂と、前記フッ素系樹脂層の原料となる樹脂と、を同時に溶融押出成形することにより製造することが好ましい。

また、第２実施形態による積層体は、前記基材層の原料となる樹脂と、前記中間層の原料となる樹脂と、前記フッ素系樹脂層の原料となる樹脂と、前記第２の中間層の原料となる樹脂と、前記第２の基材層の原料となる樹脂と、を同時に溶融押出成形することにより製造することが好ましい。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0046] ＜３層構成の積層体＞

≪実施例１～５、比較例１～２≫

基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有する３層構成の積層体を製造した。表１に示す各層の原料となる樹脂をそれぞれ別々に加熱溶融したものを、共押出多層成形が可能な押出機を用いて多層製膜を行い、基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有する３層構成の積層体を得た。

得られた各積層体の水蒸気透過率を以下の方法で測定した。

[0047] ［水蒸気透過率測定］

上述の＜３層構成の積層体＞に従って得られた積層体について、ＪＩＳ　Ｋ７１２９：２００８（Ａ法）に準じて、水蒸気透過度計（Ｓｙｓｔｅｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、製品名「Ｌ８０－５０００」を使用し、セル温度４０℃、相対湿度差９０％ＲＨの条件下にて測定した。水蒸気透過率は、２４時間に透過した面積１平方メートル当たりの水蒸気のグラム数［ｇ／m^2／２４ｈ］で表す。

[0048]

［表 1］

	基材層 [μm]	中間層 [μm]	フッ素系樹脂層 [μm]	総膜厚 [μm]	水蒸気透過率 [g/m^2/24h]
実施例 1	PET [200]	中間層 1 [20]	PCTFE [30]	250	0.19
実施例 2	PET [190]	中間層 1 [20]	PCTFE [40]	250	0.45
実施例 3	PET [200]	中間層 2 [20]	PCTFE [30]	250	0.20
実施例 4	PET [200]	中間層 3 [20]	PCTFE [30]	250	0.20
実施例 5	PET [80]	中間層 1 [20]	ECTFE [150]	250	0.05
比較例 1	PET [30]	中間層 1 [20]	PCTFE [200]	250	0.02
比較例 2	PET [220]	中間層 1 [20]	PCTFE [10]	250	0.55

[0049] 表１中、各記号は以下の材料を意味する。［　］内の数値は各層の厚みである。

・ＰＥＴ：ポリエチレンテレフタレート樹脂。三菱化学（株）製ＮＯＶＡＰＥＸＩ４を使用。

・ＰＣＴＦＥ：ポリクロロ三フッ化エチレン樹脂。ダイキン工業（株）製ＤＦ００５０－Ｃ１を使用。

・ＥＣＴＦＥ：クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体。

・中間層１～３：下記表２に示す中間層１～３。表２中における各材料の比率は質量比（％）である。

[0050]

[表 2]

中間層 1	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ アドマーSE(マレイン酸変性ポリエチレン)＝50/50
中間層 2	ポリエチレン / エラストマー / エポキシ化ポリブタジエン＝70/29/1
中間層 3	直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/ アドマーSE(マレイン酸変性ポリエチレン)＝10/90

[0051]・評価

実施例１～５及び比較例１～２の各積層体について、以下の各試験を行った。

[0052][上降伏点応力]

上降伏点応力は、下記測定条件にて測定した。

測定機：島津製作所（株）製　オートグラフ１００Ａ型

測定条件：ＪＩＳ　Ｋ－６７３２（引張速度：５０ｍｍ／ｍｉｎ、試験温度：２５℃）

試験片の形状及び寸法：ＪＩＳ　Ｋ－７１２７試験片タイプ５に基づいた寸法

単位：Ｎ／ｃｍ^2、ＪＩＳ　Ｋ　６７３２に準拠して測定した値

[0053][成形性]

積層体成形性は、プレス・スルー・パッケージを成形した際の成形不良の有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。

◎；深絞り部分の偏肉、深絞り後の形状保持が非常に良好であった。

○；深絞り部分の偏肉、深絞り後の形状保持がおおむね良好であった。

△；深絞り部分がわずかに偏肉し、もしくは深絞り後の形状保持ができていないものがあった。

×； 深絞り部分が偏肉し、もしくは深絞り成形後に深絞り部分の形状が保持できていなかった。

[0054] [内容物保護性]

実施例１～５及び比較例１～２の各積層体を用いてプレス・スルー・パッケージを製造し、パッケージ内に内容物（潮解性を有する試験用薬剤）を入れ、内容物の劣化を下記の基準で目視評価した。この時、積層体のフッ素系樹脂層が外側となるようにプレス・スルー・パッケージを製造した。

◎；内容物の劣化が見られなかった。

○；内容物の劣化がほとんど見られなかった。

△；内容物の劣化がわずかに見られた。

×；内容物が著しく劣化していることが確認された。

[0055] [判定]

各評価項目を総合的に判断して判定し、三段階評価（◎、○、×）を行った。

[0056]

[表 3]

	上降伏点応力 [N/cm^2]	成形性	内容物保護性	判定
実施例 1	2,500	○	◎	◎
実施例 2	2,480	○	○	○
実施例 3	2,300	○	○	○
実施例 4	2,100	○	◎	◎
実施例 5	2,400	○	◎	○
比較例 1	2,350	×	◎	×
比較例 2	3,040	○	×	×

[0057] 上記結果に示した通り、本発明を適用した、フッ素系樹脂層が特定の厚みを有し、積層体の水蒸気透過率が特定の範囲である実施例１～５の積層体は、上降伏点応力が高く、成形性や内容物の保護性が良好であった。これに対し、フッ素系樹脂層の厚みが本発明の範囲外である比較例１の積層体については、成形性が良好ではなく、水蒸気透過率の値が本発明の範囲外である比較例２の積層体については、内容物保護性が良好ではなかった。

[0058] ＜５層構成の積層体＞

≪実施例６～１０、比較例３～４≫

基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層と、第２の中間層と、第２の基材層とをこの順で有する５層構成の積層体を製造した。表４に示す各層の原料となる樹脂をそれぞれ別々に加熱溶融したものを、共押出多層成形が可能な押出機を用いて多層製膜を行い、基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層と、第２の中間層と、第２の基材層とをこの順で有する５層構成の積層体を得た。

[0059]

[表 4]

	基材層 [μm]	中間層 [μm]	フッ素系樹脂層 [μm]	第２の中間層 [μm]	第２の基材層 [μm]	総膜厚 [μm]	水蒸気透過率 [g/m²/24h]
実施例 6	PET [105]	中間層 1 [15]	PCTFE [30]	中間層 1 [15]	PET [105]	270	0.20
実施例 7	PET [110]	中間層 1 [15]	PCTFE [20]	中間層 1 [15]	PET [110]	270	0.30
実施例 8	PET [100]	中間層 2 [20]	PCTFE [20]	中間層 2 [20]	PET [100]	260	0.30
実施例 9	PET [100]	中間層 3 [20]	PCTFE [20]	中間層 3 [20]	PET [100]	260	0.30
実施例 10	PET [45]	中間層 1 [15]	PCTFE [150]	中間層 1 [15]	PET [45]	270	0.05
比較例 3	PET [20]	中間層 1 [15]	PCTFE [200]	中間層 1 [15]	PET [20]	270	0.03
比較例 4	PET [117]	中間層 1 [15]	PCTFE [5]	中間層 1 [15]	PET [117]	269	1.20

[0060] 表４中、各記号は以下の材料を意味する。［ ］内の数値は各層の厚みである。

・ＰＥＴ：ポリエチレンテレフタレート樹脂。三菱化学（株）製ＮＯＶＡＰＥＸＩ４を使用。

・ＰＣＴＦＥ：ポリクロロ三フッ化エチレン樹脂。ダイキン工業（株）製ＤＦ００５０－Ｃ１を使用。

・中間層１～３：上記表２に示す中間層１～３。

[0061] [水蒸気透過率]

上記と同様の方法で測定した。

[0062] ・評価

実施例６～１０及び比較例３～４の各積層体について、上記と同様の方法により、上降伏点応力、内容物保護性、及び成形性について評価した。その結果を表５に記載する。

[0063]

[表 5]

	上降伏点応力 [N/cm^2]	成形性	内容物保護性	判定
実施例 6	2,770	○	◎	◎
実施例 7	2,750	○	◎	◎
実施例 8	2,700	○	○	○
実施例 9	2,650	◎	◎	◎
実施例 10	2,300	○	◎	○
比較例 3	2,200	×	◎	×
比較例 4	2,800	○	×	×

[0064] 上記結果に示した通り、フッ素系樹脂層が特定の厚みを有し、積層体の水蒸気透過率が特定の範囲である実施例６～１０の積層体は、上降伏点応力が高く、成形性や内容物の保護性が良好であった。これに対し、フッ素系樹脂層の厚みが本発明の範囲外であり、さらの水蒸気透過率も本発明の範囲外である比較例３の積層体については、成形性が良好ではなかった。また、比較例４の積層体については、フッ素系樹脂層の厚みが薄かったため、内容物保護性が不良であった。

符号の説明

[0065] １、２：積層体、１１：フッ素系樹脂層、１０：中間層、１２：基材層、１３：第２の中間層、１４：第２の基材層

請求の範囲

[請求項1] 基材層と、中間層と、フッ素系樹脂層とをこの順で有し、総膜厚が４００μｍ以下の積層体であって、

前記フッ素系樹脂層の厚みが、２０μｍ以上１５０μｍ以下であり、前記積層体の水蒸気透過率が、０．５ｇ／ｍ^2／２４時間以下であることを特徴とする積層体。

[請求項2] 前記フッ素系樹脂層の前記中間層が形成されている面とは反対の面上に、第２の中間層と、第２の基材層とをさらにこの順で有する、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記フッ素系樹脂層が、ポリクロロ三フッ化エチレンを含む、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項4] 前記積層体の上降伏点応力が、１，５００Ｎ／ｃｍ^{2}以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項5] 前記中間層が、ポリエチレン系樹脂と、変性ポリエチレン系樹脂とを含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項6] 前記中間層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、エポキシ基を含む樹脂と、エラストマー樹脂とを含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

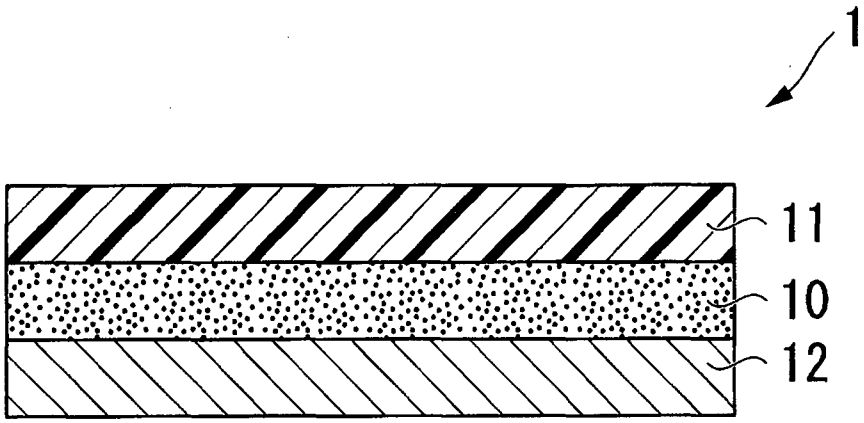
[請求項7] 前記第２の中間層が、ポリエチレン系樹脂と、変性ポリエチレン系樹脂とを含む、請求項２～６のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項8] 前記第２の中間層が、酸変性ポリオレフィン樹脂と、エポキシ基を含む樹脂と、エラストマー樹脂とを含む、請求項２～６のいずれか１項に記載の積層体。

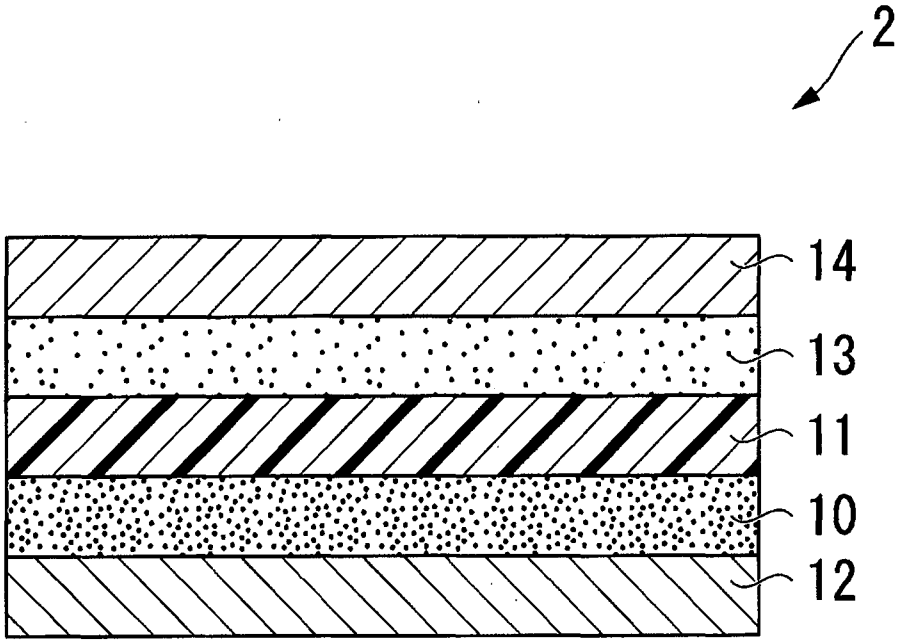
[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の積層体を含むブリスター容器。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載の積層体を含む・スルー・パッケージ。

[図 1]



[図 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2018/000230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D75/32(2006.01)i

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)
Int.Cl. B32B1/00-43/00, B65D1/00-1/48, B65D65/00-79/02, B65D81/18-81/30, B65D81/38, B65D85/88

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 Y	JP 2004-501799 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 22 January 2004, claims, paragraphs [0023]-[0035] & US 2003/0008152 A1, claims, paragraphs [0028]-[0040] & WO 2002/000435 A1 & EP 1296829 A1 & DE 60120973 T & AU 6866501 A & FI 20022221 A & BR 111778 A & CA 2413278 A & CN 1447751 A & KR 10-2003-0010755 A	1-4, 9, 10 5-8

☒ 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 04 June 2018 (04.06.2018)	Date of mailing of the international search report 12 June 2018 (12.06.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2018/000230

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-507597 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13 March 2008, claims, paragraphs [0008], [0014]-[0038], [0056], [0067], [0102]-[0118], [0123] & US 2006/0014022 A1, claims, paragraphs [0009], [0016]-[0040], [0058], [0069], [0106]-[0121], [0127] & WO 2006/019922 A1 & EP 1776417 A1 & CN 101052676 A & AU 2005275080 A	1-10 5-8
X A	JP 2014-028508 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 February 2014, claims, paragraphs [0089]-[0107] & US 2015/0125676 A1, claims, paragraphs [0103]-[0132] & WO 2014/002623 A1 & EP 2865522 A1	1, 3, 9, 10 2, 4-8
Y A	JP 2014-218633 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 20 November 2014, claims, paragraphs [0001], [0039], [0041], [0042] (Family: none)	6, 8 1-5, 7, 9, 10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＩＢ２０１８／０００２３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D75/32(2006.01)i

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））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, B65D1/00-1/48, B65D65/00-79/02, B65D81/18-81/30, B65D81/38, B65D85/88

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 Y	JP 2004-501799 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2004.01.22, 【特許請求の範囲】, 【0023】-【0035】 & US 2003/0008152 A1, Claims, [0028]-[0040] & WO 2002/000435 A1 & EP 1296829 A1 & DE 60120973 T & AU 6866501 A & FI 20022221 A & BR 111778 A & CA 2413278 A & CN 1447751 A & KR 10-2003-0010755 A	1-4,9,10 5-8

☑　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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
０４．０６．２０１８	１２．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４５１６
深谷　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　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 Y	JP 2008-507597 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）2008.03.13, 【特許請求の範囲】,【0008】,【0014】-【0038】,【0056】,【0067】,【0102】-【0118】,【0123】& US 2006/0014022 A1, Claims, [0009], [0016]-[0040], [0058], [0069], [0106]-[0121], [0127] & WO 2006/019922 A1 & EP 1776417 A1 & CN 101052676 A & AU 2005275080 A	1-10 5-8
X A	JP 2014-028508 A（日本合成化学工業株式会社）2014.02.13, 【特許請求の範囲】,【0089】-【0107】 & US 2015/0125676 A1, Claims, [0103]-[0132] & WO 2014/002623 A1 & EP 2865522 A1	1,3,9,10 2,4-8
Y A	JP 2014-218633 A（藤森工業株式会社）2014.11.20, 【特許請求の範囲】,【0001】,【0039】,【0041】,【0042】（ファミリーなし）	6,8 1-5,7,9,10