

(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
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085586 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *B32B 7/022* (2019.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038248
- (22) 国際出願日: 2021年10月15日(15.10.2021)
- (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 2020-178146 2020年10月23日(23.10.2020) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社 (TOPPAN 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: 西川 健 (NISHIKAWA Takeshi);
〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 古田 薫 (FURUTA Kaoru); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 福上 美季 (FUKUGAMI Miki);

〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田中 歩実 (TANAKA Ayumi); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 山田 幹典 (YAMADA Mikinori); 〒1100016 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 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 2 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).

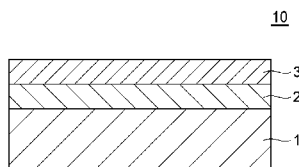
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,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

(54) Title: GAS BARRIER MULTILAYER BODY AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: ガスバリア積層体及び包装材

(57) Abstract: A gas barrier multilayer body which comprises a base material layer that contains a polyolefin resin, a barrier layer, and an overcoat layer that contains a polyvinyl alcohol resin. With respect to this gas barrier multilayer body, the hardness of the surface of the overcoat layer is 1.5 GPa or less as determined by a nanoindentation method.

(57) 要約: ポリオレフィン系樹脂を含む基材層と、バリア層と、ポリビニルアルコール系樹脂を含むオーバーコート層と、を備え、オーバーコート層表面の硬さが、ナノインデンテーション法による測定において 1.5 GPa 以下である、ガスバリア積層体。



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, GH, GM, KE, LR, LS, 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： ガスバリア積層体及び包装材

技術分野

[0001] 本開示は、ガスバリア積層体及び包装材に関する。

背景技術

[0002] 食品等の包装に用いられる包装材料として、バリアコート層と、無機酸化物蒸着層と、基材層とをこの順に備えてなる、バリアフィルムが知られている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０２０－２９０９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１をはじめとした従来のバリアフィルム（ガスバリア積層体）では、一般的にはポリエステルフィルムやナイロンフィルムといった耐熱性の基材が用いられており、それをさらにポリプロピレンやポリエチレン等と貼り合わせることで製袋化を可能としている。しかしながら、近年のモノマテリアル化の流れから、バリアフィルム自体もポリプロピレンやポリエチレン基材にするというニーズが高まっている。

[0005] ところが、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系の樹脂を、ポリエステルフィルムやナイロンフィルムと同等に基材として用いてバリアフィルムを作製しようとする、フィルム巻取り時に折れや貼り付き等の加工上の問題が生じる虞がある。

[0006] 本開示は上記事情に鑑みてなされたものであり、ポリオレフィン基材を用いて、良好な加工適性を実現することのできるガスバリア積層体を提供することを目的とする。本開示はまた、当該ガスバリア積層体を備える包装材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 発明者らが鋭意検討した結果、オーバーコート層（バリアコート層）表面の硬さを所定値以下に調整することが、加工適性改善の重要なファクターであることを見出し、本開示に係るガスバリア積層体を完成するに至った。
- [0008] 本開示は、ポリオレフィン系樹脂を含む基材層と、バリア層と、ポリビニルアルコール系樹脂を含むオーバーコート層と、を備え、オーバーコート層表面の硬さが、ナノインデンテーション法による測定において1.5 GPa以下である、ガスバリア積層体を提供する。
- [0009] 一態様において、バリア層は、金属、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸窒化物を含んでよい。
- [0010] 一態様において、オーバーコート層は、Siを含んでよい。
- [0011] 一態様において、オーバーコート層は、無機層状化合物を含んでよい。
- [0012] 本開示は、上記ガスバリア積層体と、シーラント層とを備える、包装材を提供する。

発明の効果

- [0013] 本開示によれば、ポリオレフィン基材を用いて、良好な加工適性を実現することのできるガスバリア積層体を提供することができる。また、本開示によれば、当該ガスバリア積層体を備える包装材を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]図1は、一実施形態に係るガスバリア積層体を示す模式断面図である。
- [図2]図2は、一実施形態に係る包装材を示す模式断面図である。
- [図3]図3は、一実施形態に係る包装材を示す模式断面図である。

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つつ本開示の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0016] <ガスバリア積層体>

図1は、一実施形態に係るガスバリア積層体（バリアフィルム）を示す模式断面図である。図1に示すガスバリア積層体10は、基材層1、バリア層2、オーバーコート層3、をこの順で備える。

[0017] （基材層）

基材層は支持体の一つとなるフィルムであり、ポリオレフィン系樹脂を含む。

[0018] ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブテン（PB）、シクロオレフィンポリマー等が挙げられる。また、ポリオレフィン系樹脂としては、ポリオレフィンを、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステル等を用いてグラフト変性して得られる酸変性ポリオレフィン等が挙げられる。ポリプロピレン合成時の原料モノマーとして、エチレンやブテン等の第二、第三等の成分を少量用いてもよい。優れた耐熱性の観点から、基材層としてプロピレンのモノポリマーフィルムを用いることができる。

[0019] 基材層を構成するフィルムは、延伸フィルムであってよく、非延伸フィルムであってよい。但し、耐衝撃性、耐熱性、耐水性、寸法安定性等の観点から、基材層を構成するフィルムは延伸フィルムであってよい。延伸方法としては特に限定されず、インフレーションによる延伸、または一軸延伸、二軸延伸など、寸法が安定したフィルムが供給可能であれば、どのような方法でもよい。

[0020] 基材層の厚さは特に制限されないが、優れた耐衝撃性と優れたガスバリア性とを得る観点から、9～100 μm とすることができ、15～30 μm であってよい。

[0021] 基材層を構成するフィルムには、他層の積層面に、バリア性能を損なわない範囲でコロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理などの各種前処理を施したり、易接着層などのコート層を設けても構わない。

[0022] 基材層を構成するフィルムには、必要に応じて帯電防止剤、紫外線吸収剤

、可塑剤、滑剤といった添加剤が含まれていてもよい。

[0023] (バリア層)

バリア層は、基材層にガスバリア性を付与する層である。バリア層を用いることにより、厚さを抑えつつ高いガスバリア性を得ることができる。バリア層は、真空製膜により基材上に形成することができるため、真空製膜層と言うこともできる。

[0024] バリア層は、金属、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸窒化物を含むことができる。バリア層の構成材料としては、具体的には、金属アルミニウム (Al) 等の金属、酸化ケイ素 (SiO_x)、酸化アルミニウム (AlO_x) 等の金属酸化物、シリコンナイトライド (SiN) 等の金属窒化物、シリコンオキシナイトライド (SiON) 等の金属酸窒化物などが挙げられる。透明性及びバリア性の観点から、バリア層の構成材料は、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素とすることができる。また、加工時に引っ張り延伸性に優れる観点から、バリア層の構成材料は、酸化ケイ素とすることができる。バリア層として酸化ケイ素膜を用いる場合、ガスバリア性の観点からその O/Si 比は 1.2 ~ 1.9 とすることができる。

[0025] バリア層の層厚は、5 ~ 80 nm とすることができる。層厚が 5 nm 以上であると、十分なガスバリア性を得易くなる。また、層厚が 80 nm 以下であると、薄膜の内部応力による変形によりクラックが発生することが抑制され、ガスバリア性の低下が抑制され易くなる。なお、層厚が 80 nm を超えると、材料使用量の増加、膜形成時間の長時間化等に起因してコストが増加し易いため、経済的観点からも好ましくない。上記の観点から、バリア層の層厚は、10 ~ 50 nm であってよく、20 ~ 40 nm であってよい。

[0026] (オーバーコート層)

ポリビニルアルコール系樹脂としては、ビニルエステル単位がケン化されてなるビニルアルコール単位を有するものであればよく、例えば、ポリビニルアルコール (PVA)、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH) が挙げられる。汎用性、溶解性等の観点から、PVA を好適に用いること

ができる。

[0027] PVAとしては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバル酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステルを、単独で重合し、次いでケン化した樹脂が挙げられる。

[0028] PVAは、共重合変性又は後変性された変性PVAであってもよい。共重合変性PVAは、例えばビニルエステルと、ビニルエステルと共重合可能な不飽和モノマーを共重合させた後にケン化することで得られる。後変性されたPVAは、ビニルエステルを重合させた後にケン化して得られたPVAに、重合触媒の存在下で不飽和モノマーを共重合させることで得られる。変性PVAにおける変性量は、十分なガスバリア性を発現する観点から、50モル%未満とすることができ、また変性による効果を得る観点から10モル%以上とすることができる。

[0029] 上記の不飽和モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン；3-ブテン-1-オール、4-ペンチン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル；ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸；アルキルビニルエーテル、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン、グリセリンモノアリルエーテル、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン等のビニル化合物；塩化ビニリデン、1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、ビニレンカーボネート、ポリオキシプロピレン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等が挙げられる。ガスバリア性の観点からは、不飽和モノマーとしてはオレフィンとすることができ

、特にエチレンであってよい。

[0030] 重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等のラジカル重合触媒が挙げられる。重合方法は特に制限されず、塊状重合、乳化重合、溶媒重合等を採用することができる。

[0031] PVAの重合度は300～3000が好ましい。重合度が300以上であるとバリア性が低下し難く、また3000以下であると粘度が高すぎることにによる塗工適性の低下を抑制し易い。PVAのケン化度は80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、98モル%以上がさらに好ましい。また、PVAのケン化度は100モル%以下であっても、99.9モル%以下であってもよい。PVAの重合度及びケン化度は、JIS K 6726（1994）に記載の方法に準拠して測定できる。

[0032] EVOHは、一般にエチレンと、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバル酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の酸ビニルエステルとの共重合体をケン化して得られる。

[0033] EVOHのエチレン単位含有量は10モル%以上であり、15モル%以上がより好ましく、20モル%以上がさらに好ましく、35モル%より大きいことが特に好ましい。また、EVOHのエチレン単位含有量は65モル%以下が好ましく、55モル%以下がより好ましく、50モル%未満がさらに好ましい。エチレン単位含有量が10モル%以上であると、高湿度下におけるガスバリア性あるいは寸法安定性を良好に保つことができる。一方、エチレン単位含有量が65モル%以下であると、ガスバリア性を高めることができる。EVOHのエチレン単位含有量は、NMR法により求めることができる。

[0034] ケン化はアルカリ又は酸で行うことができるが、ケン化速度の観点からアルカリを用いることができる。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエチラート、カリウムエチラート、リチウムメチラート等のアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。

。

[0035] オーバーコート層はSi（Si元素）を含んでいてもよい。具体的には、オーバーコート層は、ポリビニルアルコール系樹脂及びシラン化合物（有機ケイ素化合物）を含むオーバーコート層形成原料の硬化物であってよい。シラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン（テトラアルコキシシラン）、ヘキサメチルジシラザン等のシラザンなどが挙げられる。シラン化合物としては、一般的にシランカップリング剤として用いられる化合物や、シロキサン結合を有するポリシロキサン化合物を用いてもよい。シランカップリング剤を用いることでオーバーコート層内の強度がより向上し、バリア性や耐水性が向上し易い。シランカップリング剤としては、例えば、エポキシシラン（グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等）、（メタ）アクリルシラン（アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、アミノシラン、ウレイドシラン、イソシアネートシラン、イソシアヌレートシラン（トリス（3-トリアルコキシシリルプロピル）イソシアヌレート等）、メルカプトシラン等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上組み合わせて用いてよい。

[0036] オーバーコート層を形成する際、上記原料におけるシラン化合物の量は、バリア層との密着性及びガスバリア性維持の観点から、ポリビニルアルコール系樹脂1質量部に対して0.1～5.0質量部とすることができ、0.3～5.0質量部であってよく、0.4～4.5質量部であってよく、0.5～4.0質量部であってよい。

[0037] オーバーコート層は、耐屈曲性及びガスバリア性の観点から、ポリウレタン樹脂を含んでよい。すなわち、オーバーコート層は、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリウレタン樹脂及びシラン化合物を含むオーバーコート層形成原料の硬化物であってよい。ポリウレタン樹脂としては水性ポリウレタン樹脂が挙げられる。

[0038] 水性ポリウレタン樹脂は、酸基含有ポリウレタン樹脂及びポリアミン化合

物を含む。水性ポリウレタン樹脂を用いることで、オーバーコート層に柔軟性と、ガスバリア性、特に酸素バリア性を付与し易い。水性ポリウレタン樹脂は、市販のものを用いてもよく、公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。市販のものとしては、タケラック WPB-341（三井化学株式会社製）、ハイドラン HW350（DIC株式会社製）等が挙げられる。

[0039] オーバーコート層を形成する際、オーバーコート層形成原料におけるポリウレタン樹脂の量は、耐屈曲性及びガスバリア性の観点から、ポリビニルアルコール系樹脂1質量部に対して0.9～4.0質量部とすることができ、1.1～3.0質量部であってよく、1.2～2.5質量部であってよい。

[0040] オーバーコート層は、無機層状化合物を含んでいてもよい。具体的には、オーバーコート層は、ポリビニルアルコール系樹脂及び無機層状化合物を含むオーバーコート層形成原料の硬化物であってよい。無機層状化合物としては、モンモリロナイト、スメクタイト、マイカ等が挙げられる。また、無機層状化合物としては、平板上に合成されたシリカ等の金属酸化物であってもよい。

[0041] オーバーコート層を形成する際、上記原料における無機層状化合物の量（すなわち、オーバーコート層における無機層状化合物の量）は、バリア層との密着性及びガスバリア性維持の観点から、ポリビニルアルコール系樹脂1質量部に対して0.01～0.6質量部とすることができ、0.1～0.5質量部であってよい。

[0042] オーバーコート層の厚さは特に制限されないが、バリア性と加工適性の観点から、0.05～2 μm とすることができ、0.1～0.6 μm であってよく、0.2～0.5 μm であってよい。

[0043] オーバーコート層表面（オーバーコート層のバリア層側とは反対側の表面）の硬さは、ナノインデンテーション法による測定（ナノインデントを用いる測定）において1.5 GPa以下である。これにより、ポリオレフィン基材を用いる場合であっても、フィルム巻取り時に折れや貼り付き等が生じ

ることを抑制することができ、良好な加工適性を実現することが可能となる。この理由について発明者は、ポリエステル基材等に比べ柔らかいポリオレフィン基材を用いる場合、硬過ぎないオーバーコート層を用いることで、バリア層やオーバーコート層自身が損傷することを抑制でき、それにより加工適性を良好に保つことができるためであると推察している。この観点から、当該硬さは 1.3 GPa 以下とすることができ、 1.1 GPa 以下であってよく、 0.9 GPa 以下であってよい。硬さの下限は特に限定されないが、バリア性を保つ架橋度合いの観点から、 0.1 GPa とすることができ、オーバーコート層表面の硬さは、シラン化合物や層状化合物の添加量、オーバーコート層形成時の加工温度などにより調整することができる。

[0044] オーバーコート層表面の複合弾性率は、ナノインデンテーション法による測定において 10 GPa 以下とすることができ、これにより、ポリオレフィン基材を用いる場合であっても、フィルム巻取り時に折れや貼り付き等が生じることを抑制することができ、良好な加工適性を実現することが可能となる。発明者は、上記と同様に、硬過ぎないオーバーコート層を用いることで、加工適性を良好に保つことができると推察している。この観点から、当該複合弾性率は 9 GPa 以下とすることができ、 7.5 GPa 以下であってよく、 6 GPa 以下であってよい。複合弾性率の下限は特に限定されないが、バリア性を保つ架橋度合いの観点から、 1 GPa とすることができ、オーバーコート層表面の複合弾性率は、シラン化合物や層状化合物の添加量、オーバーコート層形成時の加工温度などにより調整することができる。

[0045] ナノインデンテーション法による各特性の測定方法について以下に説明する。ナノインデンテーション法とは、試料に対して準静的な押し込み試験を行い、試料の機械特性を取得する方法である。

[0046] まず、試料を、接着剤を用いてマグネットディスクやスライドガラス等の試料固定用治具に固定し、測定装置のステージに固定する。測定装置としては、ブルカージャパン株式会社製のHysitron Tri-Premier（商品名）を用いることができ、測定用の圧子としては、ブルカージャパ

ン株式会社製のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いることができる。

[0047] ナノインデンテーション法による測定は、常温（25℃）において、変位制御モード及び押し込み速度30nm/秒の条件にて、深さ30nmまで押し込みを行い、最大深さにて1秒間保持し、除荷速度30nm/秒の条件にて除荷することで行う。測定試料の硬さ及び複合弾性率の算出のため、標準試料となる熔融石英を予め試験し、圧子及び試料の接触深さと接触投影面積との関係を校正する。その後、除荷時の最大荷重に対して60～95%領域の除荷曲線をOliver-Pharr法にて解析し、測定試料の硬さ及び複合弾性率を算出する。

[0048] ガスバリア積層体のオーバーコート層側の表面にシーラント層が貼り合わされている場合は（図2の包装材の態様）、例えば以下の手順によりオーバーコート層を露出させた後に、ナノインデンテーション法による測定を行えばよい。

[0049] まず、包装材を縦横2cmの大きさに裁断し、裁断した包装材全体を酢酸エチル溶媒に浸漬させる。浸漬開始から1時間後に包装材を取り出し、包装材の端面からシーラント層を剥離する。

[0050] シーラント層を剥離したガスバリア積層体には、オーバーコート層とシーラント層間に設けられた接着剤が残存するため、この接着剤を取り除くために、ガスバリア積層体の剥離面に対して以下のようにイオンエッチング処理を施す。まず、接着剤を変質させることでイオンエッチング処理の効果を向上させるため、シーラント層を剥離したガスバリア積層体全体を、酢酸エチル溶媒に浸漬させる。浸漬開始から30分後にガスバリア積層体を取り出し、ガスバリア積層体の剥離面に対してプラズマイオンボンバーダPIB-10（株式会社真空デバイス製）を用いて、HARDの処理条件で10分間のイオンエッチング処理を3回実施する。なお、イオンエッチング処理による剥離面の汚染を防ぐため、イオンエッチング処理の前にはプラズマイオンボンバーダの電極をピカール液（日本磨料工業株式会社製）により洗浄することが好ましい。

[0051] 以上の手順によって、オーバーコート層が剥離面全体に露出することもある。剥離面の一部のみに露出することもある。オーバーコート層が露出していることを確認するためには、例えば原子間力顕微鏡（A F M）によって表面粗さを確認すればよい。具体的には、シーラント層を設けないオーバーコート層と、シーラント層を設けた後に上記のとおり除去したオーバーコート層との、それぞれの表面形状をA F Mにより測定し、表面粗さを比較することで、オーバーコート層が露出しているかどうかを確認できる。例えば、A F Mにより $5\text{ }\mu\text{m}$ の視野で形状測定を行い、それぞれの算術平均粗さ（R a）が同程度であれば（例えば前者では 0.51 nm 、後者では 0.54 nm ）であれば、オーバーコート層が充分に露出していると判断できる。

[0052] （アンカーコート層）

ガスバリア積層体は、基材層上に、バリア層との密着性向上のため、アンカーコート層（密着層）を備えていてよい。アンカーコート層の材質としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂（ポリエステルウレタン、アクリルウレタン等のポリオールとイソシアネートを反応させた樹脂）、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。アンカーコート層は、シランカップリング剤に由来するS iを含んでもよい。具体的には、アンカーコート層は、上記樹脂及びシランカップリング剤を含む原料の硬化物であってよい。

[0053] アンカーコート層の厚さは、層の均一性、柔軟性等の観点から、 $0.01\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ とすることができ、 $0.05\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ であってよい。

[0054] ＜ガスバリア積層体の製造方法＞

ガスバリア積層体は、例えば、基材層上にバリア層を形成する工程、及び、バリア層上にオーバーコート層を形成する工程を備える製造方法により製造することができる。

[0055] （バリア層を形成する工程）

バリア層は、例えば真空製膜法で形成することができる。真空製膜法としては、物理気相成長法あるいは化学気相成長法を用いることができる。物理気相成長法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等を挙げることができる。化学気相成長法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法等を挙げることができる。ただし、バリア層を形成する工程はこれらに限定されるものではない。

[0056] (オーバーコート層を形成する工程)

本工程においては、ポリビニルアルコール系樹脂及び液状媒体を含む塗布液（オーバーコート層形成原料）を用いることができる。当該塗布液は、例えば合成により得られたポリビニルアルコール系樹脂の粉末を、液状媒体に溶解させて得ることができる。液状媒体としては、水、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、N-メチルピロリドン、各種グリコール類、イソプロピルアルコール等のアルコール類、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類などが挙げられる。これらは単独で、または、二種以上組み合わせて用いてよい。環境負荷低減等の観点から、液状媒体として水を用いることができる。この場合、ポリビニルアルコール系樹脂の粉末を、高温（例えば80℃）の水に溶解させることで塗布液を得ることができる。

[0057] 塗布液中のポリビニルアルコール系樹脂を含む固形分の含有量は、良好な塗布性を維持する観点から3～20質量%とすることができる。

[0058] 塗布液には、上記シラン化合物、ポリウレタン樹脂、及び無機層状化合物が含まれていてよい。塗布液中のこれらの成分の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂の量に対する各成分の量が所望量となるよう調整すればよい。

[0059] 塗布液には、密着性向上のためにイソシアネートやポリエチレンジアミン等の添加剤が含まれていてよい。また、塗布液には、防腐剤、可塑剤、アルコール、界面活性剤等の添加剤が含まれていてよい。

[0060] バリア層上への塗布液の塗布は、任意の適切な方法により行うことができる。塗布液の塗布は、例えばグラビアコーター、ディップコーター、リバー

スコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター等のウェット成膜法により行うことができる。塗布液の塗布温度及び乾燥温度は特に制限されず、例えば50℃以上とすることができる。

[0061] オーバーコート層は、押出法によりバリア層上に形成してもよい。押出の場合は、Tダイを用いた多層押出を採用することができる。押出時に用いることができる接着剤としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂が挙げられる。

[0062] 上記の接着剤をバリア層上に塗工後、乾燥することで、バリア層上に接着層を予め形成しておいてよい。

[0063] 接着層の厚さは、接着性、追従性、加工性等の観点から、0.1～50μmとすることができ、0.5～20μmであってよい。

[0064] (アンカーコート層を形成する工程)

アンカーコート層を形成する場合は、バリア層を形成する工程に先立ち実施することができる。アンカーコート層の形成方法は、オーバーコート層と同様にアンカーコート層の材料を用いて塗布法又は押出法により基材層上に形成することができる。

[0065] <包装材>

包装材は、上記のガスバリア積層体と、シーラント層と、を備える。シーラント層としては、ポリオレフィン系樹脂やポリエステル系樹脂を含む層が挙げられる。シーラント層の厚さは目的に応じ適宜決定できるが、例えば15～200μmとすることができる。オーバーコート層とシーラント層間、又は基材層とシーラント層間には、層間の密着性をより良好とするため、必要に応じて接着層を設けてもよい。接着層は、一液硬化型や二液硬化型のウレタン系接着剤等を用いて形成することができる。図2及び図3は、一実施形態に係る包装材を示す模式断面図である。

[0066] 図2に示す包装材100は、基材層1、バリア層2、オーバーコート層3、をこの順で備えるガスバリア積層体と、ガスバリア積層体のオーバーコート層3上に設けられたシーラント層4とを備える。例えば、基材層1及びシ

ーラント層4を共にポリオレフィン系樹脂とした場合、包装材100の全質量を基準として、ポリオレフィン系樹脂の含有率を90質量%以上（好ましくは95質量%以上）とすることができる。このような包装材100はモノマテリアルを実現することができる。

[0067] 上記実施形態においては、ガスバリア積層体のオーバーコート層3側の表面にシーラント層4が貼り合わされた包装材100を例示したが、ガスバリア積層体の基材層1側の表面にシーラント層4が貼り合わされた包装材200であってもよい（図3参照）。

実施例

[0068] 以下、本開示を実験例により、さらに具体的に説明するが、本開示はこれら実験例に限定されるものではない。

[0069] （アンカーコート層形成用組成物の準備）

アクリルポリオールとイソシアネートシランを混合した溶液に、キシリレンジイソシアネートとイソホロンジイソシアネートを混合した溶液を作製した。アクリルポリオールのOH基の数に対してキシリレンジイソシアネートとイソホロンジイソシアネートのNCO基の数が等量となるように混合し、全固形分（アクリルポリオール、キシリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートの合計量）が5質量%になるよう酢酸エチルで希釈した。イソシアネートシランは、アクリルポリオール、キシリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートの合計量100質量部に対して5質量部となるように添加し、これらを混合することでアンカーコート層形成用組成物（アンカーコート材）を調製した。

[0070] （オーバーコート層形成用組成物L1の調製）

下記のA液、B液、C液を、質量比で65／25／10で混合して、オーバーコート層形成用組成物（オーバーコート材）を調製した。

A液：テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）17.9gとメタノール10gに、0.1N塩酸72.1gを加えて30分間攪拌して加水分解させた、固形分5質量%（ SiO_2 換算）の加水分解溶液。

B液：ポリビニルアルコールの5質量%水／イソプロピルアルコール溶液（水：イソプロピルアルコールの質量比は95：5）。

C液：1，3，5-トリス（3-トリアルコキシシリルプロピル）イソシアヌレートの水／イソプロピルアルコールの混合液（水：イソプロピルアルコールの質量比は1：1）で固形分5質量%に希釈した加水分解溶液。

[0071] （オーバーコート層形成用組成物L2の調製）

下記のB液及びD液を、オーバーコート層における水膨潤性合成雲母の含有量が30質量%となるように混合した。これを水及びメタノール（質量比が1：1）で希釈し、オーバーコート層形成用組成物を調製した。

B液：ポリビニルアルコールの5質量%水／イソプロピルアルコール溶液（水：イソプロピルアルコールの質量比は95：5）

D液：水膨潤性雲母として、水膨潤性合成雲母（ソマシフ MEB-3、コープアグリ社製）を用いた。面積粒径が2 μm となるように、ビーズミルを用いて水膨潤性合成雲母を処理した。その後、最終的な固形分濃度が8質量%となるように水を添加した。

[0072] （オーバーコート層形成用組成物L3の調製）

ポリウレタン樹脂と5%PVA水溶液とエポキシシランを、それぞれの固形分比が60：35：5となるように混合し、液の固形分濃度が5%となる様に、水とイソプロパノールで希釈し、オーバーコート層形成用組成物を調製した。このとき、イソプロパノールは、オーバーコート層形成用組成物全体の10質量%とした。

[0073] （基材層の準備）

OPPフィルム：ポリプロピレン単独重合層（厚さ：20 μm ）

PEフィルム（コロナ処理有）：SMUQ（東京インキ株式会社製、厚さ：25 μm 、延伸HDPE）

[0074] （実施例1）

無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を接着層として用いて、OPPフィルム上にアンカーコート層としてのEVOH層を共押出により形成した。

接着層の厚さは $1\ \mu\text{m}$ であり、EVOH層の厚さは $1\ \mu\text{m}$ であった。

電子線加熱方式による真空蒸着装置を用いて、アンカーコート層上に厚さ $30\ \text{nm}$ の酸化ケイ素 (SiO_x) からなる透明な無機酸化物層 (バリア層) を形成した。無機酸化物層における O/Si 比は 1.8 であった。

無機酸化物層上に、上記オーバーコート層形成用組成物 L1 をグラビアロールコート法にて塗工し、塗膜を 80°C の条件で 1 分間加熱乾燥させることで、厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ のオーバーコート層を形成した。これによりバリアフィルムを得た。

[0075] (実施例 2)

PE フィルムのコロナ処理面に、上記アンカーコート層形成用組成物をグラビアロールコート法にて塗工し、塗膜を 60°C で乾燥及び硬化させることで、単位面積当たりの塗工量が $0.1\ \text{g}/\text{m}^2$ であるアンカーコート層を形成した。

次に、実施例 1 と同様にしてアンカーコート層上に無機酸化物層を形成した。

オーバーコート層形成用組成物 L2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、無機酸化物層上にオーバーコート層を形成した。これによりバリアフィルムを得た。

[0076] (その他の実施例及び比較例)

基材層、バリア層及びオーバーコート材、並びに層厚及び加工温度の少なくともいずれかを表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 2 と同様にしてバリアフィルムを得た。なお、実施例 6 では、電子線加熱方式による真空蒸着装置を用いて、アンカーコート層上に厚さ $10\ \text{nm}$ の酸化アルミニウム (AlO_x) からなる透明な無機酸化物層 (バリア層) を形成した。

[0077] (シーラント層の積層及び剥離)

実施例 7 及び比較例 3 で得られたバリアフィルムについては、オーバーコート層側の表面に、接着剤 (三井化学株式会社製 タケラック A525 / タケネート A52) を用いてシーラント層を貼り合わせ、図 2 に示す包装材を

得た。その後、以下の手順により再度オーバーコート層を露出させた。このようにして得られたバリアフィルムを、後述の表面硬さ及び複合弾性率測定に供した。

[0078] [手順]

包装材を縦横2 cmの大きさに裁断し、裁断した包装材全体を酢酸エチル溶媒に浸漬させた。浸漬開始から1時間後に包装材を取り出し、包装材の端面からシーラント層を剥離した。次に、シーラント層を剥離したバリアフィルム全体を、再度酢酸エチル溶媒に浸漬させた。浸漬開始から30分後にバリアフィルムを取り出し、バリアフィルムの剥離面に対してプラズマイオンボンバーダ PIB-10（株式会社真空デバイス製）を用いて、HARDの処理条件で10分間のイオンエッチング処理を3回実施した。なお、イオンエッチング処理の前にはプラズマイオンボンバーダの電極をピカール液（日本磨料工業株式会社製）により洗浄した。これにより、再度オーバーコート層を露出させたバリアフィルムを得た。

[0079] オーバーコート層が露出していることの確認は、原子間力顕微鏡（AFM）により行った。具体的には、シーラント層を設けないオーバーコート層と、シーラント層を設けた後に上記のとおり除去したオーバーコート層との、それぞれの表面形状をAFMにより測定し、表面粗さを比較することで、オーバーコート層が露出しているかどうかを確認した。

[0080] （表面硬さ及び複合弾性率測定）

瞬間接着剤（アロンアルファ、東亜合成株式会社製）を用いて、各例で得られたバリアフィルムを、マグネットディスク試料固定用治具に固定し、装置のステージに固定した。測定装置として、ブルカージャパン株式会社製のHysitron Tri-Premier（商品名）を用い、測定用の圧子として、ブルカージャパン株式会社製のバーコピッチ型ダイヤモンド圧子を用いた。

各フィルムのオーバーコート層表面の平坦部を選定後、オーバーコート層表面の硬さ及び複合弾性率を、ナノインデンテーション法により測定した。

ナノインデンテーション法による測定は、常温（25℃）において、変位制御モード及び押し込み速度30nm/秒の条件にて、深さ30nmまで押し込みを行い、最大深さにて1秒間保持し、除荷速度30nm/秒の条件にて除荷することで行った。測定点数は30点（5箇所×3点×2セット）とし、測定間隔は50μmとした。なお、オーバーコート層表面の硬さ及び複合弾性率の算出のため、標準試料となる熔融石英を予め試験し、圧子及び試料の接触深さと接触投影面積との関係を校正した。その後、除荷時の最大荷重に対して60～95%領域の除荷曲線をOliver-Pharr法にて解析し、オーバーコート層表面の硬さ及び複合弾性率を算出した。結果を表1に示す。

[0081]（加工適性）

フィルムの折れ及び貼り付きについて以下の基準で評価した。結果を表2に示す。いずれの評価においても評価Dが無いものを、加工適性が良好であると判断した。

－折れ評価－

オーバーコート層をグラビアロールコート法にて形成した際の、フィルムの搬送状態及び巻取り状態を確認した。

評価A：搬送に問題なく巻き取り可能

評価B：搬送中端面が少し浮き上がる程度で巻き取り可能

評価C：搬送中端面がカールするが巻き取り可能

評価D：搬送中端面から筒状に折れ、巻き取り不良

－貼り付き評価－

巻き取ったロールから再度フィルムを巻き出して搬送した際の、フィルムの剥がし易さ（剥離性）を確認した。

評価A：問題なく剥離可能

評価B：フィルム同士が軽度に粘着しているが剥離可能

評価C：フィルム同士が粘着しているが剥離可能

評価D：フィルム同士が貼りつき剥離不能

[0082] [表1]

	基材層	アンカーコート層	バリア層	オーバーコート層				
				オーバーコート材	オーバーコート層	層厚 / 加工温度	表面硬さ (GPa)	複合弾性率 (GPa)
実施例 1	OPP	EVOH	SiOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 80℃1分	1.30	8.92
実施例 2	PE	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L2	PVA/ 層状化合物	0.5μm/ 70℃1分	0.29	4.58
実施例 3	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L2	PVA/ 層状化合物	0.5μm/ 70℃1分	0.27	3.76
実施例 4	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 60℃1分	0.96	6.93
実施例 5	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L3	ウレタン/PVA/ シランカップリング*剤	0.4μm/ 60℃1分	0.34	5.41
実施例 6	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	AlOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 80℃1分	1.20	8.62
実施例 7	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 60℃1分	0.98	6.76
比較例 1	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 120℃1分	1.60	11.05
比較例 2	PE	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 120℃1分	1.60	11.10
比較例 3	OPP	アクリルホリオール/ イソシアネート	SiOx	L1	TEOS/PVA/ シランカップリング*剤	0.3μm/ 120℃1分	1.59	10.90

[0083] [表2]

	加工適正	
	折れ	張り付き
実施例 1	C	B
実施例 2	A	A
実施例 3	A	A
実施例 4	B	B
実施例 5	A	C
実施例 6	C	B
実施例 7	B	B
比較例 1	D	A
比較例 2	D	A
比較例 3	D	A

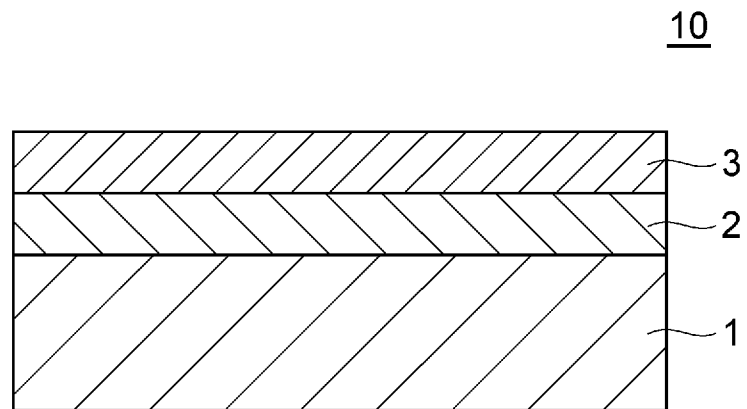
符号の説明

[0084] 1…基材層、2…バリア層、3…オーバーコート層、4…シーラント層、
10…ガスバリア積層体、100、200…包装材。

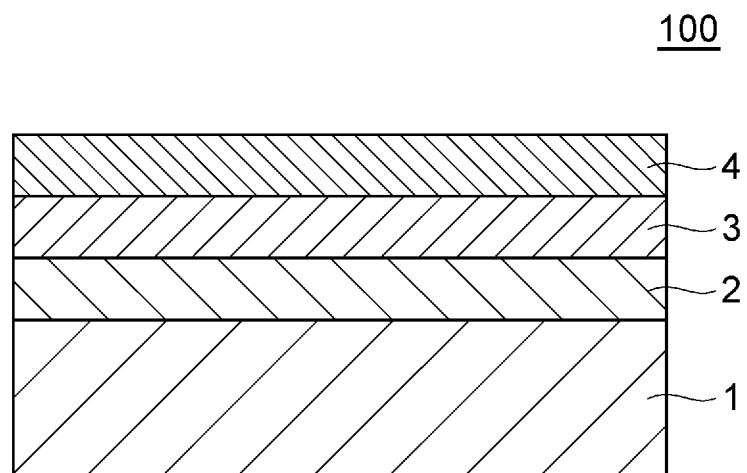
請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン系樹脂を含む基材層と、バリア層と、ポリビニルアルコール系樹脂を含むオーバーコート層と、を備え、
前記オーバーコート層表面の硬さが、ナノインデンテーション法による測定において1.5 GPa以下である、ガスバリア積層体。
- [請求項2] 前記バリア層が、金属、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸窒化物を含む、請求項1に記載のガスバリア積層体。
- [請求項3] 前記オーバーコート層が、Siを含む、請求項1又は2に記載のガスバリア積層体。
- [請求項4] 前記オーバーコート層が、無機層状化合物を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のガスバリア積層体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のガスバリア積層体と、シーラント層とを備える、包装材。

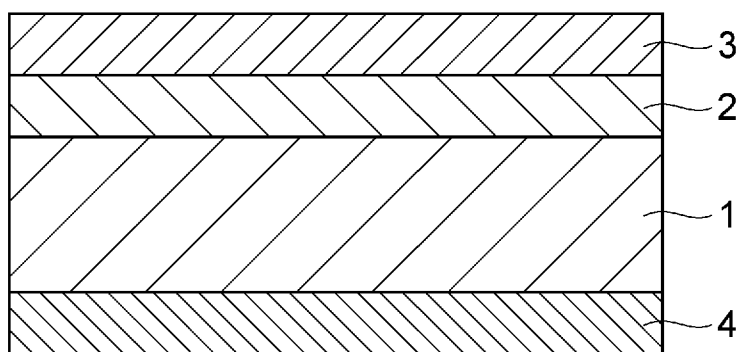
[図1]



[図2]



[図3]

200

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/30**(2006.01)i; **B32B 27/32**(2006.01)i; **B65D 65/40**(2006.01)i; **B32B 7/022**(2019.01)i

FI: B32B27/30 102; B32B7/022; B65D65/40 D; B32B27/32 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)

B32B27/30; B32B27/32; B65D65/40; B32B7/022

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	JP 2005-8787 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 13 January 2005 (2005-01-13) claims, paragraphs [0002], [0022], [0024]-[0036], [0037], examples	1-3, 5
A		4
X	JP 2005-14298 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 20 January 2005 (2005-01-20) claims, paragraphs [0020], [0024], [0027]-[0031], [0036], [0039], [0049], example 1	1-3, 5
A		4
X	JP 2005-96353 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 14 April 2005 (2005-04-14) claims, paragraphs [0016], [0020], [0022]-[0027], [0029], examples 1, 2	1-5
X	JP 2011-201280 A (TOYO BOSEKI) 13 October 2011 (2011-10-13) claims, paragraphs [0017], [0022], [0047], [0060], examples	1-5
X	JP 2019-130736 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 08 August 2019 (2019-08-08) claims, paragraphs [0028], [0032]-[0035], [0039], [0041]-[0047], [0064], example 1	1-3, 5
A		4

☒ 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

17 December 2021

Date of mailing of the international search report

28 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038248

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-73993 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 03 April 2008 (2008-04-03) claims, paragraphs [0011], [0018], [0023], [0027], [0036]-[0048], [0080], [0089], examples 2, 3, 5, 6	1-5
A	JP 2007-168085 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 05 July 2007 (2007-07-05) paragraphs [0042]-[0045]	1-5
A	JP 2008-49605 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 06 March 2008 (2008-03-06) paragraphs [0084]-[0090]	1-5
A	JP 9-327882 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 22 December 1997 (1997-12-22) examples	1-5
A	JP 2018-176741 A (UNITIKA LTD) 15 November 2018 (2018-11-15) examples	1-5
A	JP 2020-6564 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 16 January 2020 (2020-01-16) examples	1-5
A	JP 2020-128069 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 27 August 2020 (2020-08-27) examples	1-5
A	JP 2020-117243 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 06 August 2020 (2020-08-06) examples	1-5
A	WO 2020/085110 A1 (OJI HOLDINGS CORPORATION) 30 April 2020 (2020-04-30) examples	1-5
A	JP 2005-220154 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 18 August 2005 (2005-08-18) claims, examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/038248

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-8787	A	13 January 2005	(Family: none)	
JP	2005-14298	A	20 January 2005	(Family: none)	
JP	2005-96353	A	14 April 2005	(Family: none)	
JP	2011-201280	A	13 October 2011	(Family: none)	
JP	2019-130736	A	08 August 2019	(Family: none)	
JP	2008-73993	A	03 April 2008	(Family: none)	
JP	2007-168085	A	05 July 2007	(Family: none)	
JP	2008-49605	A	06 March 2008	(Family: none)	
JP	9-327882	A	22 December 1997	(Family: none)	
JP	2018-176741	A	15 November 2018	(Family: none)	
JP	2020-6564	A	16 January 2020	(Family: none)	
JP	2020-128069	A	27 August 2020	(Family: none)	
JP	2020-117243	A	06 August 2020	(Family: none)	
WO	2020/085110	A1	30 April 2020	EP 3838588 A1	
				example	
				JP 2020-66216 A	
				JP 2020-69783 A	
				JP 2020-69802 A	
				JP 2020-69801 A	
				JP 2020-69803 A	
JP	2005-220154	A	18 August 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i; B32B 7/022(2019.01)i FI: B32B27/30 102; B32B7/022; B65D65/40 D; B32B27/32 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）） B32B27/30; B32B27/32; B65D65/40; B32B7/022														
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 <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>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X A	JP 2005-8787 A（凸版印刷株式会社）13.01.2005（2005-01-13） 請求の範囲, [0002], [0022], [0024]-[0036], [0037], 実施例	1-3, 5 4												
X A	JP 2005-14298 A（凸版印刷株式会社）20.01.2005（2005-01-20） 請求の範囲, [0020], [0024], [0027]-[0031], [0036], [0039], [0049], 実施例 1	1-3, 5 4												
X	JP 2005-96353 A（凸版印刷株式会社）14.04.2005（2005-04-14） 請求の範囲, [0016], [0020], [0022]-[0027], [0029], 実施例 1, 2	1-5												
X	JP 2011-201280 A（東洋紡績株式会社）13.10.2011（2011-10-13） 請求の範囲, [0017], [0022], [0047], [0060], 実施例	1-5												
X A	JP 2019-130736 A（大日本印刷株式会社）08.08.2019（2019-08-08） 請求の範囲, [0028], [0032]-[0035], [0039], [0041]-[0047], [0064], 実施例 1	1-3, 5 4												
☒ 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。														
<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、一般的技術水準を示すもの</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>“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>“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>“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>“&” 同一パテントファミリー文献</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	“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、一般的技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	“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、一般的技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 17.12.2021		国際調査報告の発送日 28.12.2021												
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） 南 宏樹 4S 2568 電話番号 03-3581-1101 内線 3430												

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	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	JP 2008-73993 A (大日本印刷株式会社) 03.04.2008 (2008 - 04 - 03) 請求の範囲, [0011], [0018], [0023], [0027], [0036]-[0048], [0080], [0089], 実施 例 2, 3, 5, 6	1-5
A	JP 2007-168085 A (凸版印刷株式会社) 05.07.2007 (2007 - 07 - 05) [0042]-[0045]	1-5
A	JP 2008-49605 A (凸版印刷株式会社) 06.03.2008 (2008 - 03 - 06) [0084]-[0090]	1-5
A	JP 9-327882 A (凸版印刷株式会社) 22.12.1997 (1997 - 12 - 22) 実施例	1-5
A	JP 2018-176741 A (ユニチカ株式会社) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 実施例	1-5
A	JP 2020-6564 A (凸版印刷株式会社) 16.01.2020 (2020 - 01 - 16) 実施例	1-5
A	JP 2020-128069 A (凸版印刷株式会社) 27.08.2020 (2020 - 08 - 27) 実施例	1-5
A	JP 2020-117243 A (凸版印刷株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) 実施例	1-5
A	WO 2020/085110 A1 (王子ホールディングス株式会社) 30.04.2020 (2020 - 04 - 30) 実施例	1-5
A	JP 2005-220154 A (住友化学株式会社) 18.08.2005 (2005 - 08 - 18) 請求の範囲, 実施例	1-5

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/JP2021/038248

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-8787	A	13.01.2005	(ファミリーなし)	
JP	2005-14298	A	20.01.2005	(ファミリーなし)	
JP	2005-96353	A	14.04.2005	(ファミリーなし)	
JP	2011-201280	A	13.10.2011	(ファミリーなし)	
JP	2019-130736	A	08.08.2019	(ファミリーなし)	
JP	2008-73993	A	03.04.2008	(ファミリーなし)	
JP	2007-168085	A	05.07.2007	(ファミリーなし)	
JP	2008-49605	A	06.03.2008	(ファミリーなし)	
JP	9-327882	A	22.12.1997	(ファミリーなし)	
JP	2018-176741	A	15.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-6564	A	16.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	2020-128069	A	27.08.2020	(ファミリーなし)	
JP	2020-117243	A	06.08.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/085110	A1	30.04.2020	EP 3838588 A1	
				Example	
				JP 2020-66216 A	
				JP 2020-69783 A	
				JP 2020-69802 A	
				JP 2020-69801 A	
				JP 2020-69803 A	
JP	2005-220154	A	18.08.2005	(ファミリーなし)	