

(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
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158794 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) B65D 30/02 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) B65D 81/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059737
- (22) 国際出願日: 2016年3月25日(25.03.2016)
- (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 2015-066809 2015年3月27日(27.03.2015) JP
特願 2015-066811 2015年3月27日(27.03.2015) JP
特願 2015-066814 2015年3月27日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村瀬 友和(MURASE Tomokazu); 〒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). 林 純平(HAYASHI Junpei); 〒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). 安武

重和(YASUTAKE Shigekazu); 〒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). 松尾 龍吉(MATSUO Ryukichi); 〒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).

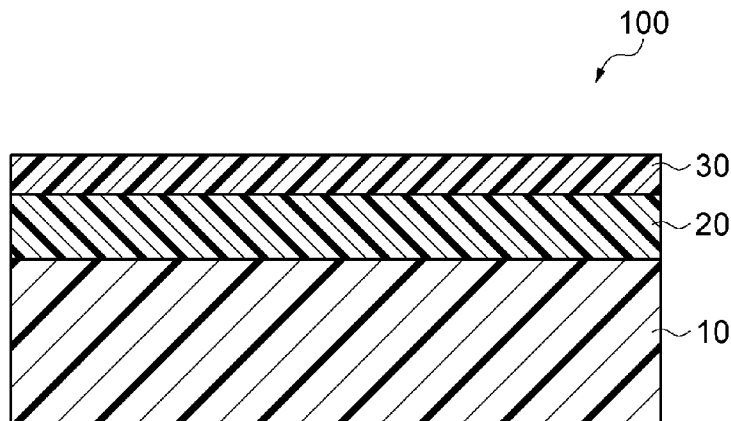
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, MW,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED FILM, AND BAG FOR PACKAGING

(54) 発明の名称: 積層フィルム、及び包装袋

[図1]



(57) Abstract: Provided is a laminated film comprising a resin base and a coated layer on the resin base, wherein the coated layer comprises a water-soluble polymer, at least one of a silane coupling agent or the hydrolysate thereof, at least one of a metal alkoxide or the hydrolysate thereof, and an inorganic layered compound.

(57) 要約: 樹脂基材と、樹脂基材の上に被覆層と、を備え、被覆層は、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む、積層フィルムを提供する。

WO 2016/158794 A1



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：積層フィルム、及び包装袋

技術分野

[0001] 本開示は、積層フィルム、及び包装袋に関する。

背景技術

[0002] 内容物の包装に用いられる包装材料は、内容物の品質劣化を抑制する機能を有することが求められる。内容物の品質劣化は、包装材料を透過する大気中のガスによって促進される場合がある。したがって、大気中からのガスの透過を抑制するため、包装袋の材料として種々の積層フィルムが検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1では、樹脂基材の上に、ガスバリア蒸着薄膜層と、ガスバリア被覆層とを設けて、ガスバリア性を向上する技術が提案されている。また、特許文献2では、ポリプロピレン基材の片面に、透明プライマー層、蒸着薄膜層、及びガスバリア性複合被膜を順次積層して、包装材料のガスバリア性を向上する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2004/048081号

特許文献2：特開2000-254994号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 積層フィルムにガスバリア蒸着薄膜層を設けることは、酸素バリア性と水蒸気バリア性の両方を向上させる観点から有効であると考えられる。一方で、例えば元々水分を含有する食品などを包装する包装袋の場合、水蒸気バリア性よりも、酸素バリア性に優れることが求められる。このため、酸素バリア性に優れる包装袋、及び、当該包装袋に用いることが可能な積層フィルムが求められている。

- [0006] そこで、本発明は、一つの側面において、酸素バリア性に優れる積層フィルム、及び包装袋を提供する。
- [0007] ガスバリア性を向上する観点から、金属酸化物からなる蒸着薄膜層を設けることは有効であるものの、蒸着薄膜層を設けると製造コストが増大する傾向にある。このため、蒸着薄膜層を設けなくても、酸素バリア性を向上することが可能な積層フィルムが求められている。
- [0008] 包装袋の密封性を向上するためには、ガスバリア性を向上することに加えて、包装袋を構成する積層フィルムのラミネート強度を高くすることが必要である。しかしながら、本発明者らの検討によれば、下地層や被覆層の組成に応じて、積層フィルムのラミネート強度が大きく変動することが分かった。
- [0009] そこで、本発明は、別の側面において、下地層の組成の変化に起因するラミネート強度のばらつきを低減することが可能な積層フィルムを提供する。また、このような積層フィルムを備えることによって、密封性に優れる包装袋を提供する。
- [0010] ガスバリア性を向上するために、材質の異なる種々のフィルムを積層することは有効である。一方で、例えば、食品包装及び建装材の用途など、特に高い水蒸気バリア性が求められる場合がある。しかしながら、従来の包装材料は、高いガスバリア性を有するものもあるも種々開発されているものの、水蒸気バリア性については更なる改善の余地がある。
- [0011] そこで、本発明は、さらに別の側面において、水蒸気バリア性に十分に優れる積層フィルム、及び包装袋を提供する。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、一つの側面において、樹脂基材と、樹脂基材の上に被覆層と、を備え、被覆層は、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む積層フィルムを提供する。
- [0013] 上記積層フィルムは、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水

分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む被覆層を有することから、酸素バリア性に優れる。このような積層フィルムは、例えば、水蒸気バリア性よりも、酸素バリア性に優れることが求められる用途において特に有用である。被覆層における無機層状化合物の含有量は2～5質量%であることが好ましい。上記樹脂基材が、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有することが好ましい。

[0014] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、樹脂基材と被覆層との間に下地層を備えていてもよい。下地層を備えることによって、樹脂基材と被覆層との密着性を向上することができる。このような効果は、例えば、ホリプロピレン等で構成された樹脂基材のように、極性が低い基材構成である場合に特に有用である。下地層は、主成分として有機高分子を含むことが好ましい。被覆層は、優れた酸素バリア性を有しつつ、主成分として有機高分子を含む下地層との接着性が良好である。上記被覆層は、下地層の組成が変わっても、良好な接着性を維持することができる。したがって、上記積層フィルムは、下地層の組成の変化に起因するラミネート強度のばらつきを低減することができる。有機高分子は、ポリオール類、有機シラン化合物、水系ポリウレタン樹脂、及び、前記ポリオール類と前記有機シラン化合物との反応生成物の少なくとも一つを含むことが好ましい。

[0015] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方は、分子構造中にエポキシ基を有していてもよい。被覆層が、エポキシ基を有するシランカップリング剤又はその加水分解物を含有することによって、被覆層の酸素バリア性を一層向上することができる。また、被覆層を形成する際にゲル化反応が抑制される。これによって、高い均一性を有する被覆層を形成することができる。

[0016] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、被覆層におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の含有量が、合計で1～15質量%であってもよい。上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、樹脂基材と

被覆層の間に酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層を備えていてもよい。

[0017] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、蒸着薄膜層の厚みが5～100nmであってもよい。上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、ラミネート強度が2N/15mm以上であってもよい。上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、水蒸気透過度が2g/m²/日以下であってもよい。上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、酸素透過度が2ml/m²/日以下であってもよい。

[0018] 本発明は、フィルムを貼り合わせて形成される包装袋であって、フィルムが上述の積層フィルムを備える包装袋を提供する。この包装袋は、上述の積層フィルムを備えることから、酸素バリア性に優れる。このような包装袋は、水蒸気バリア性よりも、酸素バリア性に優れることが求められる用途において特に有用である。

[0019] 本発明は、別の側面において、樹脂基材と、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む被覆層と、樹脂基材と被覆層との間に、主成分として有機高分子を含む下地層と、を備える積層フィルムを提供する。

[0020] 上記積層フィルムは、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む被覆層を有する。このような被覆層は、優れた酸素バリア性を有しつつ、主成分として有機高分子を含む下地層との接着性が良好である。上記被覆層は、下地層の組成が変わっても、良好な接着性を維持することができる。したがって、上記積層フィルムは、下地層の組成の変化に起因するラミネート強度のばらつきを低減することができる。

[0021] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方が、分子構造中にエポキシ基を有していてもよい。被覆層が、エポキシ基を有するシランカップリング剤又はその

加水分解物を含有することによって、積層フィルムのラミネート強度を高くすることができる。これに加えて、被覆層の酸素バリア性を向上することができる。

[0022] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、被覆層におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の含有量が、合計で1～15質量%であってもよい。これによって、ラミネート強度のばらつきを低減しつつ、酸素バリア性に十分に優れた積層フィルムとすることができる。

[0023] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、下地層における有機高分子が、ポリオール類、有機シラン化合物、水系ポリウレタン樹脂、及び、ポリオール類と有機シラン化合物との反応生成物の少なくとも一つを含むものであってもよい。このような下地層を備えることによって、ラミネート強度のばらつきを一層低減することができる。また、幾つかの実施形態において、ラミネート強度が2 N / 15 mm以上であってもよい。

[0024] 本発明は、フィルムを貼り合わせて形成される包装袋であって、フィルムが上述の積層フィルムを備える包装袋を提供する。この包装袋は、下地層の組成の変化に起因するラミネート強度のばらつきを低減できる積層フィルムを備えることから、密封性に優れる。

[0025] 本発明は、さらに別の側面において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有する樹脂基材と、酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層と、樹脂基材と蒸着薄膜層との間に、主成分として有機高分子を含む下地層と、を備える積層フィルムを提供する。

[0026] 上記積層フィルムは、酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層を備える。酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層は、酸化ケイ素とは異なる金属酸化物の蒸着薄膜層よりも、水蒸気バリア性に優れる。上記積層フィルムは、これに加えて、ガスバリア性に優れる二軸延伸ポリプロピレンフィルムを備える。ただし、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、他のPETなどのフィルムに比べて、表面に凹凸が大きい傾向にある。このため、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有する樹脂基材上に、直接蒸着薄膜層を設けると、クラック等が生じ、水蒸気バ

リア性の低下の要因となる。これに対し、本発明の一側面に係る積層フィルムは、樹脂基材と蒸着薄膜層との間に、主成分として有機高分子を含む下地層を備える。これによって、樹脂基材と蒸着薄膜層との間の密着性を向上することができる。この密着性の向上作用に加えて、水蒸気バリア性に優れた二軸延伸ポリプロピレンフィルムと酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層とを兼ね備えることによって、水蒸気バリア性を有する十分に優れたものとすることができる。このような積層フィルムは、例えば、酸素バリア性よりも、水蒸気バリア性に優れることが求められる用途において特に有用である。ただし、酸素バリア性に優れることが求められる用途を排除するものではない。

[0027] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、蒸着薄膜層の下地層側とは反対側に被覆層を備えていてもよい。そして、該被覆層は、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含んでいてもよい。このような積層フィルムは、水蒸気バリア性と酸素バリア性とを高水準で両立することができる。

[0028] 上記下地層における有機高分子は、ポリオール類、有機シラン化合物、水系ポリウレタン樹脂、及び、ポリオール類と有機シラン化合物との反応生成物の少なくとも一つを含んでいてもよい。このような有機高分子を主成分として含む下地層は、密着性に優れるとともに、透明性にも優れる。

[0029] 上記蒸着薄膜層の厚みは、5～100nmであってもよい。このような厚みの蒸着薄膜層を有する積層フィルムは、一層優れた水蒸気バリア性と、高い柔軟性及び透明性を兼ね備える。

[0030] 上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、水蒸気透過度が $2\text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。このような十分に低い水蒸気透過度を有する積層フィルムは、高い水蒸気バリア性が求められる用途において特に有用である。上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、ラミネート強度が 2 N/15 mm 以上であってもよい。上記積層フィルムは、幾つかの実施形態において、酸素透過度が $2\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。

[0031] 本発明は、フィルムを貼り合わせて形成される包装袋であって、フィルムが上述の積層フィルムを備える包装袋を提供する。この包装袋は、上述の積層フィルムを備えることから、水蒸気バリア性、又は、水蒸気バリア性及び酸素バリア性に優れる。このような包装袋は、水蒸気バリア性、又は水蒸気バリア性及び蚕糸バリア性に優れることが求められる用途において特に有用である。

発明の効果

[0032] 本発明は、一つ側面において、酸素バリア性に優れる積層フィルム、及び包装袋を提供することができる。

[0033] 本発明は、別の側面において、下地層の組成の変化に起因するラミネート強度のばらつきを低減することが可能な積層フィルムを提供することができる。また、上述の積層フィルムを備えることによって、密封性に優れる包装袋を提供することができる。

[0034] 本発明は、さらに別の側面において、水蒸気バリア性に十分に優れる積層フィルム、及び包装袋を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]図1は、積層フィルムの第1実施形態を示す模式断面図である。

[図2]図2は、積層フィルムの第1実施形態の変形例を示す模式断面図である。

[図3]図3は、第1実施形態の積層フィルムの別の変形例を示す模式断面図である。

[図4]図4は、積層フィルムの第2実施形態を示す模式断面図である。

[図5]図5は、積層フィルムの第2実施形態の変形例を示す模式断面図である。

[図6]図6は、包装袋の一実施形態を示す模式断面図である。

[図7]図7は、実施例1-3の積層フィルムにおける被覆層の表面におけるx方向の凹凸を示すグラフである。

[図8]図8は、実施例1-8の積層フィルムにおける被覆層の表面におけるx

方向の凹凸を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、場合により図面を参照して、本発明の幾つかの実施形態を説明する。なお、各図面において、同一または同等の要素には同一の符号を付与し、重複する説明を省略する。

[0037] <積層フィルム>

[第1実施形態]

図1は、第1実施形態の積層フィルムの模式断面図である。積層フィルム100は、フィルム状の樹脂基材10、並びに、樹脂基材10の一方向上に、樹脂基材10側から下地層20及び被覆層30をこの順に有する。

[0038] 樹脂基材10は、樹脂フィルムで構成される。樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステルフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム；ポリスチレンフィルム；66-ナイロン等のポリアミドフィルム；ポリカーボネートフィルム、並びに、ポリアクリロニトリルフィルム、及びポリアイミドフィルム等のエンジニアリングプラスチックフィルム等が挙げられる。

[0039] 上記樹脂フィルムの一種を単独で、又は二種以上を組み合わせて用いてもよい。樹脂基材10は、同種のを複数積層することによって構成されてもよい。樹脂フィルムは、延伸及び未延伸のどちらであってもよい。少なくとも一つの延伸フィルムと少なくとも一つの未延伸フィルムとが積層されているものであってもよい。樹脂基材10は、二軸方向に任意に延伸されたフィルムを有することによって、機械強度及び寸法安定性を向上することができる。

[0040] 上述の樹脂基材10は、酸素バリア性を一層向上させる観点から、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを含有することが好ましい。二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、プロピレン単体のみからなるホモポリマー、主モノマーであるプロピレンと、プロピレンとは異なる少量のコモノマーがランダムに共

重合し均質的な相をなすランダムコポリマー、又は、主モノマーであるプロピレンと上記モノマーがブロック的に共重合したりゴム状に重合したりすることによって不均質な相をなすブロックコポリマー等の少なくとも一種がフィルム状に加工されたものであってもよい。二軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いる場合、位相差測定法による面配向係数 ΔP が、0.005~0.020の範囲であることが特に好ましい。基材の凝集力により、表層剥離を防ぐことができる。なお面配向係数は、例えば二軸延伸及びその後の熱固定の条件によって調整することができる。

[0041] 樹脂基材10は、ホモポリマーで構成される層（フィルム）、ランダムコポリマーで構成される層（フィルム）及びブロックコポリマーで構成される層（フィルム）から選ばれる一種を備えていてもよく、二種以上が積層されたものを備えていてもよい。また、同種のフィルムが複数積層されたものであってもよい。

[0042] 樹脂基材10の厚さは、特に制限されず、例えば、3~200 μm であってもよく、6~30 μm であってもよい。厚さは、用途又は求められる特性に応じて調整してもよい。樹脂基材10は、フィラー、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、及び酸化防止剤等から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含有してもよい。樹脂基材10の表面は、薬品処理、溶剤処理、コロナ処理、プラズマ処理、及びオゾン処理から選ばれる少なくとも一つの処理が施されていてもよい。

[0043] 下地層20は、樹脂基材10と被覆層30との間に設けられる。樹脂基材10がフィラーを含有することによって表面に凹凸を有する場合、又はうねりを有する場合に、下地層20を設けることによって、樹脂基材10と被覆層30との間の密着性を向上させることができる。

[0044] 下地層20は、有機高分子を主成分として含有する層であり、プライマー層と呼ばれることもある。下地層20を設けることによって、積層フィルム100のラミネート強度を高くすることができる。

[0045] 下地層20における有機高分子の含有量は、例えば70質量%以上であっ

てもよく、80質量%以上であってもよい。有機高分子としては、高分子末端に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール類、シランカップリング剤又はその加水分解物のような有機シラン化合物、上記ポリオール類と、イソシアネート化合物との2液反応によって得られる反応生成物（水系ポリウレタン樹脂）、及び、上記ポリオール類とシランカップリング剤との反応生成物等が挙げられる。これらのうちの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0046] ポリオール類としては、例えば、アクリルポリオール、ポリビニルアセタール、ポリスチルポリオール、及びポリウレタンポリオール等から選択される少なくとも一種が挙げられる。アクリルポリオールは、アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られるものであってもよく、アクリル酸誘導体モノマーとその他のモノマーとを共重合させて得られるものであってもよい。アクリル酸誘導体モノマーとしては、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、及びヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。アクリル酸誘導体モノマーと共重合させるモノマーとしては、スチレン等が挙げられる。

[0047] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。有機シラン化合物は、これらのシランカップリング剤の加水分解物であってもよい。有機シラン化合物は、上述のシランカップリング剤及びその加水分解物の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。下地層20がシランカップリング剤又はその加水分解物を含有する場合、これらは、被覆層30に含まれるものと同じであってもよく、異なってもよい。

[0048] イソシアネート化合物は、ポリオールと反応して生じるウレタン結合により樹脂基材10と被覆層30との密着性を高める作用を有する。すなわち、

イソシアネート化合物は、架橋剤又は硬化剤として機能する。イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系のトリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、脂肪族系のキシレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）などのモノマー類、これらの重合体、及びこれらの誘導体が挙げられる。上述のイソシアネート化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0049] 下地層20は、ポリエチレンイミン及びその誘導体、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、及び有機変性コロイダルシリカのような無機シリカから選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。下地層20の厚さは、特に制限されず、例えば、0.005~5 μ mであってもよい。厚さは、用途又は求められる特性に応じて調整してもよい。

[0050] 下地層20は、有機溶媒中に上述の成分を任意の割合で配合して混合液を調製し、樹脂基材10の一方面上に調製した混合液を用いて形成することができる。混合液は、例えば、3級アミン、イミダゾール誘導体、カルボン酸の金属塩化合物、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等の硬化促進剤；フェノール系、硫黄系、ホスファイト系等の酸化防止剤；レベリング剤；流動調整剤；触媒；架橋反応促進剤；充填剤等を含有してもよい。

[0051] 混合液は、オフセット印刷法、グラビア印刷法、又はシルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式、或いは、ロールコート、ナイフエッジコート、又はグラビアコートなどの周知の塗布方式を用いて樹脂基材10の上にコーティングすることができる。コーティング後、例えば50~200 $^{\circ}$ Cに加熱し、乾燥及び／又は硬化することによって、下地層20を形成することができる。

[0052] 被覆層30は、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む。被覆層30は、無機層状化合物を含有することから、酸素バリア性に優れる。被覆層30における無機層状化合物の含

有量は、例えば2～10質量%である。積層フィルム100が、被覆層30を備えることによって、酸素透過度を低減することができる。これによって、積層フィルム100を用いて形成される包装袋の内容物の劣化を十分に抑制することができる。

[0053] 水溶性高分子は、特に限定されず、例えばポリビニルアルコール系、デンプン・メチルセルロース・カルボキシメチルセルロース等のアルコール系、及びアクリルポリオール系等の高分子が挙げられる。酸素ガスバリア性を一層向上させる観点から、水溶性高分子は、ポリビニルアルコール系の高分子を含むことが好ましい。水溶性高分子の数平均分子量は、例えば、40000～180000である。下地層20がポリオール類を含有する場合、当該ポリオール類と、被覆層30に含まれる水溶性高分子は同じであってもよく、異なってもよい。

[0054] ポリビニルアルコール系の水溶性高分子は、例えばポリ酢酸ビニルをけん化（部分けん化も含む）して得ることができる。この水溶性高分子は、酢酸基が数十%残存しているものであってもよく、酢酸基が数%しか残存していないものであってもよい。

[0055] 被覆層30における水溶性高分子の含有量は、例えば、15～50質量%である。被覆層30における水溶性高分子の含有量の下限は、酸素透過度を一層低減する観点から20質量%であってもよい。被覆層30における水溶性高分子の含有量の上限は、酸素透過度を一層低減する観点から45質量%であってもよい。

[0056] 被覆層30に含まれる金属アルコキシド並びにその加水分解物としては、例えば、テトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 及びトリイソプロポキシアルミニウム $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 等の一般式 $\text{M}(\text{OR})_n$ で表されるもの、並びにその加水分解物が挙げられる。これらのうちの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて含んでもよい。

[0057] 被覆層30における金属アルコキシド及びその加水分解物の合計含有量は、例えば、40～70質量%である。酸素透過度を一層低減する観点から、

被覆層 30 における金属アルコキシド及びその加水分解物の合計含有量の下限は 50 質量%であってもよい。同様の観点から、被覆層 30 における金属アルコキシド及びその加水分解物の合計含有量の上限は 65 質量%であってもよい。

[0058] 被覆層 30 に含まれるシランカップリング剤及びその加水分解物としては、有機官能基を有するシランカップリング剤が挙げられる。そのようなシランカップリング剤及びその加水分解物としては、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、及びこれらの加水分解物が挙げられる。これらのうちの 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ含んでいてもよい。

[0059] シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方は、有機官能基として、エポキシ基を有するものを用いることが好ましい。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、及び β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基を有するシランカップリング剤及びその加水分解物は、ビニル基、アミノ基、メタクリル基又はウレイル基のように、エポキシ基とは異なる有機官能基を有していてもよい。

[0060] 有機官能基を有するシランカップリング剤及びその加水分解物は、その有機官能基と水溶性高分子の水酸基との相互作用によって、被覆層 30 の酸素バリア性と、下地層 20 との接着性を一層向上することができる。特に、シランカップリング剤及びその加水分解物のエポキシ基とポリビニルアルコールの水酸基とは、相互作用によって、酸素バリア性と下地層 20 との接着性に特に優れる被覆層 30 を形成することができる。

[0061] 被覆層 30 におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量は、例えば、1~15 質量%である。酸素透過度を一層低減する観点から

、被覆層30におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量の下限は2質量%であってもよい。同様の観点から、被覆層30におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量の上限は12質量%であってもよい。

[0062] ラミネート強度を一層高くするとともに酸素透過度を一層低減する観点から、被覆層30におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量の下限は3質量%であってもよい。被覆層30におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量の上限は10質量%であってもよい。

[0063] 被覆層30に含まれる無機層状化合物は、層状構造を有する結晶性の無機化合物である。無機層状化合物としては、例えば、カオリナイト族、スメクタイト族、又はマイカ族等に代表される粘土鉱物が挙げられる。被覆層30は、これらの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。無機層状化合物の粒径は、例えば0.1~10 μm である。無機層状化合物のアスペクト比は、例えば50~5000である。

[0064] 無機層状化合物のうち、層状構造の層間に水溶性高分子又は金属アルコキシドが入り込むことによって、層間が拡大した複合被膜とする観点から、スメクタイト族の粘土鉱物が好ましい。スメクタイト族の粘土鉱物の具体例としては、モンモリトロナイト、ヘクトライト、及びサポナイト等が挙げられる。これらの中でも、混合液の安定性及び塗工性等の観点から、モンモリロナイトであることがより好ましい。

[0065] 被覆層30における無機層状化合物の含有量は、優れた酸素バリア性と高いラミネート強度を両立させる観点から、例えば2~10質量%である。酸素透過度を一層低減する観点から、被覆層30における無機層状化合物の含有量の下限は2.5質量%であってもよく、3質量%であってもよい。ラミネート強度及び/又は水蒸気バリア性を高くする観点から、被覆層30における無機層状化合物の含有量の上限は8質量%であってもよく、5質量%であってもよい。

- [0066] 被覆層30の厚さは、特に制限されず、例えば、0.01~50 μ mであってもよい。厚さは、用途又は求められる特性に応じて調整してもよい。上述の成分を含有する被覆層30は、下地層20の組成が変わっても、積層フィルム100のラミネート強度のばらつきを低減することができる。このため、下地層20の材料選択の自由度が高くなり、積層フィルムの仕様選定を容易に行うことができる。また、積層フィルム100のラミネート強度を安定的に高くすることができるため、金属酸化物からなる蒸着薄膜層を備えなくても、優れた密封性が要求される包装袋に好適に用いることができる。これらの観点から、下地層20と被覆層30とは直接接触していることが好ましい。
- [0067] 被覆層30は、水又は有機溶媒中に上述の成分を任意の割合で配合して混合液を調製し、下地層20の表面上に調製した混合液を塗布して乾燥し、硬化させて形成することができる。混合液は、被覆層30の物性を大きく損なわない範囲で、その他の成分を含有してよい。そのような成分としては、分散剤、安定化剤、粘度調整剤及び着色剤等が挙げられる。
- [0068] 混合液は、オフセット印刷法、グラビア印刷法、又はシルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式、或いは、ロールコート、ナイフエッジコート、又はグラビアコートなどの周知の塗布方式を用いて下地層20の上にコーティングすることができる。コーティング後、例えば100 $^{\circ}$ C程度に加熱し、乾燥及び／又は硬化することによって、被覆層30を形成することができる。
- [0069] 積層フィルム100は、酸素バリア性に優れる。すなわち、無機酸化物等からなる蒸着薄膜層を有していなくても、優れた酸素バリア性を確保することができる。このため、積層フィルム100は、無機酸化物等からなる蒸着薄膜層を有するものに比べて、低い製造コストで製造することができる。このような積層フィルム100は、それほど高い水蒸気バリア性を必要としない用途に特に有用である。例えば、水分を含有する内容物を保管する包装袋を構成する積層フィルムとして、特に好適に用いることができる。
- [0070] 図2は、第1実施形態の変形例に係る積層フィルムの模式断面図である。

積層フィルム101は、樹脂基材10と、樹脂基材10の一方向上に被覆層30とを有する。すなわち、積層フィルム101は、下地層20を備えておらず、樹脂基材10と被覆層30とが直接接している点で、積層フィルム100と異なる。積層フィルム101のその他の構成は、積層フィルム100と同様である。

[0071] 積層フィルム101は、酸素バリア性に優れる。すなわち、無機酸化物等からなる蒸着薄膜層及び下地層を有していなくても、優れた酸素バリア性を確保することができる。このため、積層フィルム100は、無機酸化物等からなる蒸着薄膜層を有するものに比べて、低い製造コストで製造することができる。このような積層フィルム101は、それほど高い水蒸気バリア性を必要としない用途に特に有用である。例えば、水分を含有する内容物を保管する包装袋を構成する積層フィルムとして、特に好適に用いることができる。

[0072] 図3は、第1実施形態の別の変形例に係る積層フィルムの模式断面図である。積層フィルム102は、樹脂基材10、並びに、樹脂基材10の一方向上に、樹脂基材10側から下地層20、無機酸化物等からなる蒸着薄膜層45及び被覆層30をこの順に備える。すなわち、積層フィルム102は、下地層20と被覆層30との間に蒸着薄膜層45を備える点で、積層フィルム100と異なる。積層フィルム102のその他の構成は、積層フィルム100と同様である。

[0073] 積層フィルム102は、蒸着薄膜層45を備えるため、優れた酸素バリア性と優れた水蒸気バリア性を兼ね備える。このため、酸素バリア性のみならず、水蒸気バリア性にも優れることが求められる用途に特に有用である。例えば、水分を殆ど含有しない内容物を保管する包装袋を構成する積層フィルムとして、特に好適に用いることができる。

[0074] 蒸着薄膜層45は、例えば、酸化アルミニウム、酸化珪素及び酸化マグネシウムを含む。これらの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。蒸着薄膜層45の厚さは、例えば5~100nmである。厚さ

が5 nm未満であると、優れた水蒸気バリア性が損なわれ易くなる傾向にある。一方、厚さが100 nmを超えると、折り曲げ又は引っ張りなどの外力によって、蒸着薄膜層45に亀裂が生じ易くなる傾向にある。蒸着薄膜層45は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、又はプラズマ気相成長法(CVD)等によって形成することができる。

[0075] 上述の積層フィルム100, 101, 102は、いずれも、優れた酸素バリア性を有する。JIS K7126-2:2006に準拠して、moco n法(等圧法)によって測定される酸素透過度は、例えば、 $3\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよく、 $2.5\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。また例えば、 $2\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよく、 $1.5\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。なお、本明細書における酸素透過度は、大気圧下、 30°C 、 70% RHの条件で測定される値である。

[0076] 上述の積層フィルム100, 101, 102は、優れた水蒸気バリア性を有していてもよい。JIS K7129:2008に準拠して、moco n法(等圧法)によって測定される水蒸気透過度は、例えば、 $2\text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよく、 $1.5\text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。なお、本明細書における水蒸気透過度は、大気圧下、 40°C 、 90% RHの条件で測定される値である。

[0077] 積層フィルム100, 101, 102のラミネート強度は、JIS Z0238:1998に準拠して、テンシロン型万能材料試験機を用いてT型剥離法(クロスヘッドスピード: 300 mm/分)で測定することができる。積層フィルム100のラミネート強度は、例えば 2 N/15 mm 以上である。

[0078] 積層フィルム100, 101, 102における被覆層30は、無機層状化合物を含有する混合液を用いて形成することができる。無機層状化合物を含有する混合液をコーティングすると、被覆層30の表面には、積層フィルム100, 101, 102の機能を損なわない程度の凹凸が形成される。これによって、被覆層30の表面積が大きくなり、被覆層30の形成時に、混合

液の乾燥を十分に速く行うことができる。このように、被覆層30が無機層状化合物を含有することによって、積層フィルム100, 101, 102の生産性を高くすることができる。このような観点から、被覆層30の表面における $R_{s,m}$ （粗さ曲線要素の平均長さ）は、 $200\mu\text{m}$ 未満であってもよく、 $150\mu\text{m}$ 未満であってもよい。 $R_{s,m}$ が小さいほど、混合液の乾燥が速くなり、積層フィルムの生産性を高くすることができる。 $R_{s,m}$ は、非接触表面・層断面形状計測器（株式会社菱化システム, VertScan [登録商標]）を用い、任意に選択された測定長 1.885mm の範囲において測定される値である。

[0079] 被覆層30の表面において、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の高さを有するピークの数、ピーク数は 200 以上であってもよく、 300 以上であってもよい。このように高いピーク数を有することによって、被覆層30の形成時に、混合液の乾燥を促進することができる。したがって、積層フィルム100, 101, 102の生産性を一層高くすることができる。当該ピーク数は、上記非接触表面・層断面形状計測器を用いて観察される断面において、任意に選択された 2.5mm^2 の面積範囲内において $0.01\mu\text{m}$ 以上の高さを有する突起数をカウントすることによって求めることができる。

[0080] 積層フィルム100, 101, 102は、透明又は半透明であってもよい。本明細書における「半透明」とは、可視光を照射したときに、可視光の一部が透過しないことを意味している。積層フィルム100, 101, 102は、可視光の一部を透過しなくてもよく、可視光をある程度散乱してもよい。

[0081] 積層フィルム100, 101, 102は、被覆層30の上にヒートシール層を備えていてもよい。ヒートシール層は、包装袋を形成する際の接着部として機能する。ヒートシール層の構成成分としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸ニステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体及びそれらの金属架橋物等の

樹脂等が挙げられる。ヒートシール層の厚さは、例えば15～200 μm である。なお、用途に応じて、樹脂基材10の他方面上（被覆層30側とは反対側の面上）にヒートシール層を設けてもよい。

[0082] ヒートシール層の形成方法としては、上述の樹脂からなるフィルムを、2液硬化型ウレタン系接着剤を用いて貼り合わせるドライラミネート法、無溶剤接着剤を用いて貼り合わせるノンソルベントドライラミネート法、及び、上述した樹脂を加熱溶融させ、カーテン状に押し出し、貼り合わせるエキストラージョンラミネート法等が挙げられる。

[0083] ヒートシール層と被覆層30の間には、例えば、延伸ナイロン、延伸ポリエステル、及び延伸ポリプロピレン等の少なくとも一つを含む緩和層を設けてもよい。また、被覆層30の上には、必要に応じて、印刷層を積層したり、接着剤を介して複数の樹脂層を積層したりしてもよい。また、樹脂基材10の他方面上にも、印刷層又はヒートシール層を設けてもよく、接着剤を用いて複数の樹脂層を設けてもよい。

[0084] [第2実施形態]

[0085] 図4は、第2実施形態の積層フィルムの模式断面図である。積層フィルム300は、フィルム状の樹脂基材10A、並びに、樹脂基材10Aの一方面上に、樹脂基材10A側から下地層20及び蒸着薄膜層50をこの順に備える。すなわち、樹脂基材10と蒸着薄膜層50の間には下地層20が設けられている。

[0086] 樹脂基材10Aは、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有する。樹脂基材10Aが二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有することによって、酸素バリア性及び水蒸気バリア性等のガスバリア性を向上することができる。二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、プロピレン単体のみからなるホモポリマー、主モノマーであるプロピレンと、プロピレンとは異なる少量のコモノマーがランダムに共重合し均質な相をなすランダムコポリマー、又は、主モノマーであるプロピレンと上記コモノマーがブロック的に共重合したりゴム状に重合したりすることによって不均質な相を形成するブロックコポリマー等の少

なくとも一種がフィルム状に加工されたものであってもよい。二軸延伸ポリプロピレンフィルムを用いる場合、位相差測定法による面配向係数 ΔP が、 $0.005 \sim 0.020$ の範囲であることが特に好ましい。基材の凝集力により、表層剥離を防ぐことができる。なお面配向係数は、例えば二軸延伸及びその後の熱固定の条件によって調整することができる。

[0087] 樹脂基材10Aは、ホモポリマーで構成される層（フィルム）、ランダムコポリマーで構成される層（フィルム）及びブロックコポリマーで構成される層（フィルム）から選ばれる一種を備えていてもよく、二種以上が積層されたものを備えていてもよい。また、同種のフィルムが複数積層されたものであってもよい。

[0088] 樹脂基材10Aは、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに他の樹脂フィルムが積層されたものであってもよい。樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステルフィルム；ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム；ポリスチレンフィルム；66-ナイロン等のポリアミドフィルム；ポリカーボネートフィルム、並びに、ポリアクリロニトリルフィルム、及びポリイミドフィルム等のエンジニアリングプラスチックフィルム等が挙げられる。

[0089] 樹脂基材10Aの厚さは、特に制限されず、例えば、 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ であってもよく、 $6 \sim 30 \mu\text{m}$ であってもよい。厚さは、用途又は求められる特性に応じて調整してもよい。樹脂基材10Aは、フィラー、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、及び酸化防止剤等から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含有してもよい。樹脂基材10Aの表面は、薬品処理、溶剤処理、コロナ処理、プラズマ処理、及びオゾン処理から選ばれる少なくとも一つの処理が施されていてもよい。

[0090] 下地層20は、樹脂基材10Aと蒸着薄膜層50との間に設けられる。樹脂基材10Aがフィラーを含有して表面に凹凸を有したり、うねりを有したりしていても、下地層20を設けることによって、樹脂基材10Aと蒸着薄膜層50との間の密着性を向上させることができる。

- [0091] 下地層 20 は、有機高分子を主成分として含有する層であり、プライマー層と呼ばれることもある。下地層 20 における有機高分子の含有量は、例えば 70 質量%以上であってもよく、80 質量%以上であってもよい。有機高分子としては、高分子末端に 2 つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール類、シランカップリング剤又はその加水分解物のような有機シラン化合物、上記ポリオール類とイソシアネート化合物との 2 液反応によって得られる反応生成物（水系ポリウレタン樹脂）、及び、上記ポリオール類とシランカップリング剤との反応生成物等が挙げられる。これらのうちの 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせてもよい。
- [0092] ポリオール類としては、例えば、アクリルポリオール、ポリビニルアセタール、ポリスチルポリオール、及びポリウレタンポリオール等から選択される少なくとも一種が挙げられる。アクリルポリオールは、アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られるものであってもよく、アクリル酸誘導体モノマーとその他のモノマーとを共重合させて得られるものであってもよい。アクリル酸誘導体モノマーとしては、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、及びヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。アクリル酸誘導体モノマーと共重合させるモノマーとしては、スチレン等が挙げられる。
- [0093] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。有機シラン化合物は、これらのシランカップリング剤の加水分解物であってもよい。有機シラン化合物は、上述のシランカップリング剤及びその加水分解物の 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ含んでいてもよい。
- [0094] イソシアネート化合物は、ポリオールと反応して生じるウレタン結合により樹脂基材 10A と蒸着薄膜層 50 との密着性を高める作用を有する。すな

わち、イソシアネート化合物は、架橋剤又は硬化剤として機能する。イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族系のトリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、脂肪族系のキシレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）などのモノマー類、これらの重合体、及びこれらの誘導体が挙げられる。上述のイソシアネート化合物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0095] 下地層20は、ポリエチレンイミン及びその誘導体、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、及び有機変性コロイダルシリカのような無機シリカから選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい。

[0096] 下地層20の厚さは、特に制限されず、例えば、0.005~5 μ mであってもよい。厚さは、用途又は求められる特性に応じて調整してもよい。

[0097] 下地層20は、有機溶媒中に上述の各成分を任意の割合で配合して混合液を調製し、樹脂基材10Aの一方面上に調製した混合液を用いて形成することができる。混合液は、上述の有機高分子に加えて、例えば、3級アミン、イミダゾール誘導体、カルボン酸の金属塩化合物、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等の硬化促進剤；フェノール系、硫黄系、ホスファイト系等の酸化防止剤；レベリング剤；流動調整剤；触媒；架橋反応促進剤；充填剤等を含有してもよい。

[0098] 混合液は、オフセット印刷法、グラビア印刷法、又はシルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式、或いは、ロールコート、ナイフエッジコート、又はグラビアコートなどの周知の塗布方式を用いて樹脂基材10Aの上にコーティングすることができる。コーティング後、例えば50~200 $^{\circ}$ Cに加熱し、乾燥及び／又は硬化することによって、下地層20を形成することができる。

[0099] 蒸着薄膜層50は、酸化ケイ素[SiO_x、（xは約2である）]を含む。蒸着薄膜層50の厚さは、例えば5~100nmである。このような厚みの

蒸着薄膜層 50 を有する積層フィルム 100 は、一層優れた水蒸気バリア性と、高い柔軟性及び透明性を兼ね備える。蒸着薄膜層 50 は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、又はプラズマ気相成長法 (CVD) 等によって、下地層 20 の上に形成することができる。

[0100] 積層フィルム 300 は、ガスバリア性に優れる樹脂基材 10A の上に、酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層 50 を備える。酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層 50 は、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムなど、酸化ケイ素とは異なる酸化物を含む蒸着薄膜層に比べて、水蒸気バリア性に優れる。この蒸着薄膜層 50 と樹脂基材 10A との間には、下地層 20 を有することから、蒸着薄膜層 50 と樹脂基材 10A は密着性に優れる。このように、水蒸気バリア性に優れる蒸着薄膜層 50 と樹脂基材 10A を有することと、これらの密着性が良好であることの相乗効果によって、積層フィルム 300 は十分に優れた水蒸気バリア性を有する。このため、積層フィルム 300 は、高い水蒸気バリア性が求められる用途において特に有用である。例えば、積層フィルム 300 を包装袋に用いることによって、包装袋の内容物の劣化を十分に抑制することができる。

[0101] 図 5 は、第 2 実施形態の変形例に係る積層フィルムの模式断面図である。積層フィルム 301 は、樹脂基材 10A と、樹脂基材 10A の一方面上に、下地層 20 と、蒸着薄膜層 50 と、被覆層 40 とをこの順で有する。すなわち、積層フィルム 301 は、蒸着薄膜層 50 の下地層 20 側とは反対側に、被覆層 40 を備える点で積層フィルム 300 と異なる。積層フィルム 301 のその他の構成は、積層フィルム 300 と同様である。

[0102] 被覆層 40 は、例えば、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む層である。被覆層 40 における無機層状化合物の含有量は、例えば、2~10 質量%である。被覆層 40 は、水蒸気バリア性と酸素バリア性に優れる。これによって、積層フィルム 301 を用いて形成される包装袋の内容物の劣化を十分に抑制することができる。

- [0103] 水溶性高分子は、特に限定されず、例えばポリビニルアルコール系、デンプン・メチルセルロース・カルボキシメチルセルロース等のアルコール系、及びアクリルポリオール系等の高分子が挙げられる。酸素ガスバリア性を一層向上させる観点から、水溶性高分子は、ポリビニルアルコール系の高分子を含むことが好ましい。水溶性高分子の数平均分子量は、例えば、40000～180000である。
- [0104] ポリビニルアルコール系の水溶性高分子は、例えばポリ酢酸ビニルをけん化（部分けん化も含む）して得ることができる。この水溶性高分子は、酢酸基が数十％残存しているものであってもよく、酢酸基が数％しか残存していないものであってもよい。
- [0105] 被覆層40における水溶性高分子の含有量は、例えば、15～50質量％である。被覆層40における水溶性高分子の含有量の下限は、水蒸気透過度と酸素透過度を一層低減する観点から20質量％であってもよい。被覆層40における水溶性高分子の含有量の上限は、水蒸気透過度と酸素透過度を一層低減する観点から45質量％であってもよい。
- [0106] 被覆層40に含まれる金属アルコキシド並びにその加水分解物としては、例えば、テトラエトキシシラン $[Si(O C_2 H_5)_4]$ 及びトリイソプロポキシアルミニウム $[Al(O C_3 H_7)_3]$ 等の一般式 $M(O R)_n$ で表されるもの、並びにその加水分解物が挙げられる。これらのうちの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて含んでいてもよい。
- [0107] 被覆層40における金属アルコキシド及びその加水分解物の合計含有量は、例えば、40～70質量％である。酸素透過度を一層低減する観点から、被覆層40における金属アルコキシド及びその加水分解物の合計含有量の下限は50質量％であってもよい。同様の観点から、被覆層40における金属アルコキシド及びその加水分解物の合計含有量の上限は65質量％であってもよい。
- [0108] 被覆層40に含まれるシランカップリング剤及びその加水分解物としては、有機官能基を有するシランカップリング剤が挙げられる。そのようなシラ

ンカップリング剤としては、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプリピルメチルジメトキシシラン及び、これらの加水分解物が挙げられる。これらのうちの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ含んでもよい。被覆層40に含まれるシランカップリング剤は、下地層20に含まれるシランカップリング剤と同じであってもよく、異なってもよい。

[0109] シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方は、有機官能基として、エポキシ基を有するものを用いることが好ましい。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、及び β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシ基を有するシランカップリング剤及びその加水分解物は、ビニル基、アミノ基、メタクリル基又はウレイル基のように、エポキシ基とは異なる有機官能基を有していてもよい。

[0110] 有機官能基を有するシランカップリング剤及びその加水分解物は、その有機官能基と水溶性高分子の水酸基との相互作用によって、被覆層40の酸素バリア性を一層向上することができる。特に、シランカップリング剤及びその加水分解物のエポキシ基とポリビニルアルコールの水酸基とは、相互作用によって、酸素バリア性に特に優れる被覆層40を形成することができる。

[0111] 被覆層40におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量は、例えば、1~15質量%である。酸素透過度を一層低減する観点から、被覆層40におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量の下限は2質量%であってもよい。同様の観点から、被覆層40におけるシランカップリング剤及びその加水分解物の合計含有量の上限は12質量%であってもよい。

[0112] 被覆層40に含まれる無機層状化合物は、層状構造を有する結晶性の無機化合物である。無機層状化合物としては、例えば、カオリナイト族、スメク

タイト族、又はマイカ族等に代表される粘土鉱物が挙げられる。被覆層40は、これらの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。無機層状化合物の粒径は、例えば0.1~10 μm である。無機層状化合物のアスペクト比は、例えば50~5000である。

[0113] 無機層状化合物のうち、層状構造の層間に水溶性高分子又は金属アルコキシドが入り込むことによって、層間が拡大した複合被膜とする観点から、スメクタイト族の粘土鉱物が好ましい。スメクタイト族の粘土鉱物の具体例としては、モンモリトロナイト、ヘクトライト、及びサポナイト等が挙げられる。これらの中でも、混合液の安定性及び塗工性等の観点から、モンモリロナイトであることがより好ましい。

[0114] 被覆層40における無機層状化合物の含有量は、2~10質量%である。酸素透過度を一層低減する観点から、被覆層40における無機層状化合物の含有量の下限は2.5質量%であってもよく、3質量%であってもよい。水蒸気バリア性を高くする観点から、被覆層40における無機層状化合物の含有量の上限は8質量%であってもよく、5質量%であってもよい。

[0115] 被覆層40の厚さは、特に制限されず、例えば、0.01~50 μm であってもよい。厚さは、用途又は求められる特性に応じて調整してもよい。

[0116] 被覆層40は、水又は有機溶媒中に上述の成分を任意の割合で配合して混合液を調製し、蒸着薄膜層50の表面上に調製した混合液を用いて形成することができる。混合液は、被覆層40の物性を大きく損なわない範囲で、その他の成分を含有してよい。そのような成分としては、分散剤、安定化剤、粘度調整剤及び着色剤等が挙げられる。

[0117] 混合液は、オフセット印刷法、グラビア印刷法、又はシルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式、或いは、ロールコート、ナイフエッジコート、又はグラビアコートなどの周知の塗布方式を用いて蒸着薄膜層50の上にコーティングすることができる。コーティング後、例えば100 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱し、乾燥及び/又は硬化することによって、被覆層40を形成することができる。

- [0118] 積層フィルム301は、被覆層40を備えることから、一層優れた水蒸気バリア性を有するとともに、酸素バリア性にも優れる。したがって、積層フィルム101は、例えば食品の包装用途において、賞味期限を長くできる点で極めて有用である。また、建装材用途において、湿気によるドア材等の歪みを抑制できる点で極めて有用である。
- [0119] 上述の積層フィルム300, 301は、いずれも、優れた水蒸気バリア性を有する。JIS K 7129:2008に準拠して、moccn法（等圧法）によって測定される水蒸気透過度は、例えば、 $2\text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよく、 $1.5\text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。なお、本明細書における水蒸気透過度は、大気圧下、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ の条件で測定される値である。
- [0120] 積層フィルム300, 301は、優れた水蒸気バリア性に加えて、優れた酸素バリア性を有していてもよい。JIS K 7126-2:2006に準拠して、moccn法（等圧法）によって測定される酸素透過度は、例えば、 $1\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよく、 $0.5\text{ ml/m}^2/\text{日}$ 以下であってもよい。なお、本明細書における酸素透過度は、大気圧下、 30°C 、 $70\% \text{RH}$ の条件で測定される値である。
- [0121] 積層フィルム300, 301のラミネート強度は、JIS Z 0238:1998に準拠して、テンシロン型万能材料試験機を用いてT型剥離法（クロスヘッドスピード： 300 mm/分 ）で測定することができる。積層フィルム300, 301のラミネート強度は、例えば 2 N/15 mm 以上である。
- [0122] 積層フィルム300, 301は、透明又は半透明であってもよい。本明細書における「半透明」とは、可視光を照射したときに、可視光の一部が透過しないことを意味している。積層フィルム300, 301は、可視光の一部を透過しなくてもよく、可視光をある程度散乱してもよい。
- [0123] 積層フィルム300は、蒸着薄膜層50の上にヒートシール層を備えていてもよい。積層フィルム301は、被覆層40の上にヒートシール層を備え

ていてもよい。ヒートシール層は、包装袋を形成する際の接着部として機能する。ヒートシール層の構成成分としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸ニステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体及びそれらの金属架橋物等の樹脂等が挙げられる。ヒートシール層の厚さは、例えば15~200 μ mである。なお、用途に応じて、樹脂基材10Aの他方面上（蒸着薄膜層50側又は被覆層40側とは反対側の面上）にヒートシール層を設けてもよい。

[0124] ヒートシール層の形成方法としては、上述の樹脂からなるフィルムを、2液硬化型ウレタン系接着剤を用いて貼り合わせるドライラミネート法、無溶剤接着剤を用いて貼り合わせるノンソルベントドライラミネート法、及び、上述した樹脂を加熱溶融させ、カーテン状に押し出し、貼り合わせるエキストラージョンラミネート法等が挙げられる。

[0125] ヒートシール層と蒸着薄膜層50又は被覆層40の間には、例えば、延伸ナイロン、延伸ポリエステル、及び延伸ポリプロピレン等の少なくとも一つを含む緩和層を設けてもよい。また、蒸着薄膜層50又は被覆層40の上には、必要に応じて、印刷層を積層したり、接着剤を介して複数の樹脂層を積層したりしてもよい。また、樹脂基材10Aの他方面上にも、印刷層又はヒートシール層を設けてもよく、接着剤を用いて複数の樹脂層を設けてもよい。

[0126] <包装袋>

図6は、積層フィルムを用いて形成される包装袋の一実施形態を示す平面図である。包装袋200は、略矩形の一对の積層フィルム100(300)の周縁を貼り合わせてなるシール部211と、シール部211によって一对の積層フィルム100、100の間に形成される収容部218とを備える。すなわち、包装袋200は、側端部214、下端部216及び上端部217がシール部211によってシールされている。包装袋200は、シール部211に包囲された非シール部（シート部）215に、食料品等の被包装物が収

容される収容部 218 を備える。収容部 218 には、食料品等の被包装物が封入される。なお、下端部 216 のシール部 211 は、被包装物を収容部 218 に充填した後にシールしてもよい。

[0127] 一对の積層フィルム 100 (300) は、被覆層 30 (蒸着薄膜層 50) 同士が対向するように重ね合わせられている。一对の積層フィルム 100 (300) は、接着剤によってシール部 211 において互いに接着されていてもよい。一对の積層フィルム 100 (300) は、被覆層 30 (蒸着薄膜層 50) 上にそれぞれ設けられたヒートシール層同士を接着することによって、シール部 211 を構成してもよい。

[0128] 積層フィルム 100 (300) は、酸素ガスバリア性又は水蒸気バリア性に優れるため、収容部 218 に収容される被包装物が酸素又は水蒸気バリア性によって劣化することを十分に抑制することができる。包装袋 200 は、積層フィルム 100 に変えて、積層フィルム 101 又は積層フィルム 102 を備えていてもよい。包装袋 200 は、積層フィルム 300 に変えて、積層フィルム 301 を備えていてもよい。この場合も、収容部 218 に収容される被包装物が酸素又は水蒸気によって劣化することを十分に抑制することができる。積層フィルム 100 (101, 102) の樹脂基材 10 及び被覆層 30 の上には任意の層を設けてもよい。積層フィルム 300 (301) の樹脂基材 10A 及び蒸着薄膜層 50 (被覆層 40) の上には、任意の層を設けてもよい。

[0129] 積層フィルム 100 (300) を用いて包装袋 200 を製造する手順を以下に説明する。一对の積層フィルム 100 (300) を準備する。積層フィルム 100 の場合、積層フィルム 100 の被覆層 30 同士、又は被覆層 30 上に設けられたヒートシール層同士を対向させ、再封止手段 230 となる例えばファスナーテープを挟んだ状態で、被覆層 30 同士、又はヒートシール層同士を接着する。積層フィルム 300 の場合、積層フィルム 300 の蒸着薄膜層 50 同士、又は蒸着薄膜層 50 上に設けられたヒートシール層同士を対向させ、再封止手段 230 となる例えばファスナーテープを挟んだ状態で

、蒸着薄膜層50同士、又はヒートシール層同士を接着する。これによって、上端部217及び側端部214、214に対応する位置にシール部211を形成して、シール部211でコの字状に包囲された非シール部215を形成する。

[0130] シール部211を形成した後、開封手段220を形成してもよい。例えば、側端部214、214には、傷痕群からなる易開封加工部224、224を形成する。易開封加工部224は、傷痕群に限定されず、V字状、U字状又はI字状等のノッチであってもよい。また、上端部217と再封止手段230との間の積層フィルム100(300)の表面部には、易開封加工部224からの切り開きの軌道となるハーフカット線221を形成してもよい。ハーフカット線221は、レーザーを用いて形成することができる。開封手段220の形成後に、シール部211を切断すると共に化粧裁ちをして個々の包装袋に分割する。

[0131] 次に、未シール状態にある下端部216から被包装物を充填する。その後、下端部216において積層フィルム100(300)同士を接着して、下端部216にもシール部211を形成する。このようにして、包装袋200を製造することができる。ハーフカット線は貼り合わせた一对の積層フィルム100(300)を所定の幅にスリットする前に形成してもよい。積層フィルム100(300)に変えて積層フィルム101、102(301)を用いる場合も同様にして包装袋200を製造することができる。

[0132] 包装袋200は、非シール部215の上端側に、包装袋200の側端部214、214及びその間を横断するように切り開いて開封するための開封手段220と、開封手段220よりも下側に、開封手段220によって開封した後に収容部218を再封止する再封止手段230とを備える。再封止手段230は、開封と密封とを繰り返して行うことが可能な公知の構造を適宜採用することができる。例えば、帯状の突起部と帯状の溝部が嵌合することによって繰り返し密封することが可能な合成樹脂製のファスナーであってもよく、粘着シールであってもよい。

[0133] 以上、本発明の幾つかの実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。例えば、積層フィルム100（101，102）は、樹脂基材10と下地層20との間、下地層20と被覆層30又は蒸着薄膜層45との間、或いは被覆層30と蒸着薄膜層45との間に、積層フィルムの機能を大きく損なわない範囲で、任意の層又は薄膜を備えていてもよい。積層フィルム300（301）は、樹脂基材10と下地層20との間、下地層20と蒸着薄膜層50との間、又は蒸着薄膜層50と被覆層40との間に、積層フィルムの機能を大きく損なわない範囲で、任意の層又は薄膜を備えていてもよい。包装袋200の形状は、四方袋に限定されるものではない。例えば、二方袋、三方袋又は合掌袋でもよいし、底テープを付加したスタンディングパウチ形状であってもよい。

実施例

[0134] 実施例及び比較例を参照して本発明の内容をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0135] （実施例1-1）

下地層形成用の混合液として、希釈溶剤（酢酸エチル）に、 γ -イソシアネートプロピルトリメチルシラン、アクリルポリオール、脂肪族系キシレンジイソシアネートを11：53：37の質量比で配合して、混合液A（固形分：2質量%）を調製した。樹脂基材として準備した二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向上に、混合液Aをグラビアコート法によって塗布した。塗布後、乾燥して二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向上に下地層を形成した。なお、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、ホモポリマータイプのポリプロピレンフィルムと、コポリマータイプのポリプロピレンフィルムとから構成される市販品（AJプラスト製、商品名：PJ201、厚さ：20 μ m、面配向係数：0.011）を用いた。

[0136] 水に、ポリビニルアルコール（PVA、数平均分子量：75000）、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTMS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、及び、モンモリロナイト（Mon.）の4成分を、

表1に示す質量比で配合して、混合液Bを調製した。下地層の上に、グラビアコート法によって、混合液Bを塗布した。塗布後、加熱して乾燥し、下地層の上に被覆層を形成した。このようにして、実施例1-1の積層フィルムを作製した。積層フィルムの下地層の厚みは約60~70nmであり、被覆層の厚みは約0.4~0.6 μ mであった。

[0137] 積層フィルムの被覆層の表面の $R_{s,m}$ （粗さ曲線要素の平均長さ）を、非接触表面・層断面形状計測器（株式会社菱化システム、VertScan [登録商標]）を用いて測定した。 $R_{s,m}$ は、x方向に沿って任意に選択された測定長1.885mmの範囲において測定された値である。 $R_{s,m}$ は、表1に示すとおりであった。表1のピークの数、任意に選択された2.5mm²の面積範囲内において0.01 μ m以上の高さを有する突起数をカウントすることによって求めた。

[0138] 積層フィルムの被覆層に、未延伸ポリプロピレンフィルムを、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により貼り合わせて、評価用フィルムを作製した。得られた評価用フィルムの酸素透過率を、酸素透過率測定装置（MOCON社製、装置名：OXTRAN 2/21）を用いて測定した。測定雰囲気は、30℃、70%RHとした。測定結果は表1に示すとおりであった。

[0139] （実施例1-2~1-8、比較例1-1）

混合液Bにおける、ポリビニルアルコール、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、及び、モンモリロナイトの質量比を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例1-1と同様にして積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表1に示すとおりであった。図7は、実施例1-3の被覆層の表面のx方向における凹凸を示すグラフの一例である。図8は、実施例1-8の積層フィルムの表面のx方向における凹凸を示すグラフの一例である。

[0140]

[表1]

番号	被覆層の組成(質量%)				酸素透過度 (ml/m ² /day)	ピークの数 (個)	Rsm (μm)
	PVA	GPTMS	TEOS	Mon.			
実施例1-1	35	5	58	2	3.27	337	112
実施例1-2	35	5	57	3	1.49	449	113
実施例1-3	35	5	56	4	1.48	484	95
実施例1-4	35	5	55	5	1.16	492	100
実施例1-5	35	3	59	3	2.10	—	—
実施例1-6	35	7	55	3	1.49	—	—
実施例1-7	35	10	52	3	1.13	—	—
実施例1-8	35	5	59	1	8.25	188	408
比較例1-1	35	0	62	3	3.72	459	122

[0141] 表1に示すとおり、実施例1-1～1-8の積層フィルムは、優れた酸素バリア性を有することが確認された。一方、無機層状化合物の含有量が少ない実施例1-8は、他の実施例よりも酸素透過度が高かった。無機層状化合物の含有量が同一の場合、シランカップリング剤を含有する被覆層を有する積層フィルムの方が、シランカップリング剤を含有しない被覆層を有する積層フィルムよりも酸素透過度が低かった。シランカップリング剤を含有していない比較例1-1の積層フィルムは、実施例の積層フィルムよりも酸素透過度が高かった。

[0142] (実施例1-9)

下地層形成用の混合液として、水系ポリウレタン樹脂エマルジョン（三井武田ケミカル社製、商品名：WS5000）を準備した。これを混合液Aの代わりに用いたこと以外は、実施例1-2と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例1-2と同様にして、積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表2に示すとおりであった。

[0143] (実施例1-10)

樹脂基材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ株式会社製、商品名：U1、厚さ：20μm、面配向係数：0.012）を準備した。これを、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの代わりに用いたこと以外

は、実施例 1-9 と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例 1-9 と同様にして、積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 2 に示すとおりであった。

[0144] (比較例 1-2)

下地層形成用の混合液として、水系ポリウレタン樹脂エマルジョン（三井武田ケミカル社製、商品名：WS5000）を準備した。これを混合液 A の代わりに用いたこと以外は、比較例 2 と同様にして積層フィルムを形成した。そして、比較例 1-1 と同様にして積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 2 に示すとおりであった。

[0145] [表2]

番号	被覆層の組成(質量%)				酸素透過度 (ml/m ² /day)
	PVA	GPTMS	TEOS	Mon.	
実施例1-9	35	5	57	3	2.14
実施例1-10	35	5	57	3	0.83
比較例1-2	35	0	62	3	4.58

[0146] 表 2 に示すとおり、実施例 1-1 ~ 1-8 から、樹脂基材又は下地層の組成を変更した実施例 1-9, 1-10 の積層フィルムも、優れた酸化バリア性を有することが確認された。一方、シランカップリング剤を含有していない比較例 1-2 では、酸素透過度が高かった。

[0147] (実施例 1-11)

樹脂基材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（AJ プラスト製、商品名：VPH2011、厚さ：20 μm、面配向係数：0.011）を準備した。この一方面上に、混合液 A をグラビアコート法によって塗布した。塗布後、乾燥して二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方面上に下地層を形成した。電子線加熱方式による真空蒸着装置において、金属アルミニウムを蒸発させるとともに酸素ガスを導入して、下地層の上に厚さ 20 nm の酸化アルミニウムからなる蒸着薄膜層を形成した。

[0148] 蒸着薄膜層の上に、実施例 1-1 と同様に、グラビアコート法によって混合液 B を塗布した。塗布後、乾燥して蒸着薄膜層の上に被覆層を形成した。

このようにして、実施例1-11の積層フィルムを作製した。積層フィルムの下地層の厚みは約60~70nmであり、被覆層の厚みは約0.4~0.6 μ mであった。実施例1-1と同様にして積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表3に示すとおりであった。

[0149] (実施例1-12)

金属アルミニウムに代えて、金属珪素、一酸化珪素及び二酸化珪素の2種以上を含む混合材料を蒸発させて、下地層の上に厚さ20 μ mの酸化ケイ素からなる蒸着薄膜層を形成したこと以外は、実施例1-11と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例1-11と同様にして積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表3に示すとおりであった。

[0150] (実施例1-13)

下地層形成用の混合液として、希釈溶剤（酢酸エチル）に、 γ -イソシアネートプロピルトリメチルシラン、アクリルポリオール、脂肪族系キシレンジイソシアネートを11:53:37の質量比で配合して、混合液D（固形分：5質量%）を調製した。混合液Aに代えて、混合液Dを用いたこと以外は、実施例1-12と同様にして積層フィルムを形成した。積層フィルムの下地層の厚みは約140~150nmであった。そして、実施例1-12と同様にして積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表3に示すとおりであった。

[0151] [表3]

番号	被覆層の組成(質量%)				酸素透過度 (ml/m ² /day)
	PVA	GPTMS	TEOS	Mon.	
実施例1-11	35	5	57	3	2.00
実施例1-12	35	5	57	3	0.21
実施例1-13	35	5	57	3	0.13

[0152] 表3に示すとおり、蒸着薄膜層を設けた実施例1-11~1-13の積層フィルムも、優れた酸素バリア性を有することが確認された。

[0153] (実施例2-1)

下地層形成用の混合液として、希釈溶剤（酢酸エチル）に、 γ -イソシア

ネートプロピルトリメチルシラン、アクリルポリオール、脂肪族系キシレンジイソシアネートを11：53：37の質量比で配合して、混合液A（固形分：2質量%）を調製した。樹脂基材として準備した二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向上に、混合液Aをグラビアコート法によって塗布した。塗布後、乾燥して二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向上に下地層を形成した。なお、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、ホモポリマータイプのポリプロピレンフィルムと、コポリマータイプのポリプロピレンフィルムとから構成される市販品（AJプラスチック製、商品名：PJ201、厚さ：20 μ m、面配向係数：0.011）を用いた。

[0154] 水に、ポリビニルアルコール（PVA、数平均分子量：75000）、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTMS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、及び、モンモリロナイト（Mon.）の4成分を、表1に示す質量比で配合して、混合液Bを調製した。下地層の上に、グラビアコート法によって、混合液Bを塗布した。塗布後、加熱して乾燥し、下地層の上に被覆層を形成した。このようにして、実施例1の積層フィルムを作製した。積層フィルムの下地層の厚みは約60～70nmであり、被覆層の厚みは約0.4～0.6 μ mであった。

[0155] 積層フィルムの被覆層に、未延伸ポリプロピレンフィルムを、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により貼り合わせて、評価用フィルムを作製した。得られた評価用フィルムの酸素透過率を、酸素透過率測定装置（MOCON社製、装置名：OXTRAN 2/21）を用いて測定した。測定雰囲気は、30 $^{\circ}$ C、70%RHとした。測定結果は表1に示すとおりであった。

[0156] 上述の評価用フィルムのラミネート強度を測定した。具体的には、JIS Z 0238：1998に準拠して、引張試験機（株式会社 エー・アンド・デイ製、商品名：テンシロン万能材料試験機）を用いてT型剥離法（クロスヘッドスピード：300mm/分）でラミネート強度を測定した。測定結果は表1に示すとおりであった。

[0157] (実施例 2-2~2-5、比較例 2-1)

混合液 B における、ポリビニルアルコール、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、及び、モンモリロナイトの質量比を表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 2-1 と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例 2-1 と同様にして積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 4 に示すとおりであった。

[0158] (実施例 2-6)

下地層形成用の混合液として、水系ポリウレタン樹脂エマルジョン（三井武田ケミカル社製、商品名：WS5000）を準備した。これを混合液 A の代わりに用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例 2-3 と同様にして、積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 4 に示すとおりであった。

[0159] (実施例 2-7)

樹脂基材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ株式会社製、商品名：U1、厚さ：20 μ m、面配向係数：0.012）を準備した。樹脂基材としてこれを用いたこと以外は、実施例 2-6 と同様にして積層フィルムを形成した。そして、実施例 2-6 と同様にして、積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 4 に示すとおりであった。

[0160] (比較例 2-2)

下地層形成用の混合液として、水系ポリウレタン樹脂エマルジョン（三井武田ケミカル社製、商品名：WS5000）を準備した。これを混合液 A の代わりに用いたこと以外は、比較例 2-1 と同様にして積層フィルムを形成した。そして、比較例 2-1 と同様にして、積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 1 に示すとおりであった。

[0161] (比較例 2-3)

樹脂基材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ株式会社製、商品名：U1、厚さ：20 μ m、面配向係数：0.012）を準備した。これを用いたこと以外は、比較例 2-2 と同様にして積層フィルムを

形成した。そして、比較例 2-2 と同様にして、積層フィルムの評価を行った。これらの結果は表 1 に示すとおりであった。

[0162] [表4]

番号	被覆層の組成(質量%)				酸素透過度 (ml/m ² /day)	ラミネート強度 (N/15mm)
	PVA	GPTMS	TEOS	Mon.		
実施例2-1	35	1	61	3	3.69	2.10
実施例2-2	35	3	59	3	2.10	2.10
実施例2-3	35	5	57	3	1.49	2.00
実施例2-4	35	7	55	3	1.49	2.20
実施例2-5	35	10	52	3	1.13	2.80
実施例2-6	35	5	57	3	2.14	1.50
実施例2-7	35	5	57	3	0.83	1.50
比較例2-1	35	0	62	3	3.72	2.10
比較例2-2	35	0	62	3	4.58	0.70
比較例2-3	35	0	62	3	1.56	0.40

[0163] 表 4 に示すとおり、実施例 2-1 ~ 2-7 の積層フィルムは、安定的に高いラミネート強度を有していた。被覆層の組成が同一であり、下地層の組成が異なる実施例 2-3 と実施例 2-6, 2-7 とを対比すると、ラミネート強度の差異は 0.5 N / 15 mm であった。このことから、実施例の積層フィルムは、ラミネート強度が下地層の組成に殆ど依存せず、ラミネート強度のばらつきを低減できることが確認された。したがって、下地層の材料選択の自由度を高くすることができる。

[0164] これに対し、被覆層がシランカップリング剤を含有していない比較例 2-1 ~ 2-3 の場合、被覆層の組成が同一であり、下地層の組成が異なる比較例 2-1 と比較例 2-2, 2-3 とを対比すると、ラミネート強度の差異は 1.4 ~ 1.7 N / 15 mm であった。このことから、比較例の積層フィルムは、下地層の組成が変わるとラミネート強度が大きくばらつくことが確認された。すなわち、積層フィルムのラミネート強度が下地層の組成に大きく依存することが確認された。なお、実施例 2-2 ~ 2-7 の積層フィルムは、酸素バリア性にも十分に優れることが確認された。

[0165] (実施例 3-1)

下地層形成用の混合液として、希釈溶剤（酢酸エチル）に、 γ -イソシアネートプロピルトリメチルシラン、アクリルポリオール、脂肪族系キシレンジイソシアネートを 11 : 53 : 37 の質量比で配合して、混合液 A（固形分：2 質量%）を調製した。樹脂基材として準備した二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向上に、混合液 A をグラビアコート法によって塗布した。塗布後、乾燥して二軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向上に下地層 a を形成した。下地層 a の厚みは約 60 ~ 70 nm であった。なお、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、ホモポリマータイプのポリプロピレンフィルムと、コポリマータイプのポリプロピレンフィルムとから構成される市販品（A J プラス製、商品名：P J 201、厚さ：20 μ m、面配向係数：0.011）を用いた。

[0166] 電子線加熱方式による真空蒸着装置を用いて、金属珪素、一酸化珪素、及び二酸化珪素の 2 種以上を含む混合材料を蒸発させて、下地層 a の上に厚さ 20 nm の酸化ケイ素からなる蒸着薄膜層を形成した。これによって、実施例 3-1 の積層フィルムを作製した。

[0167] 作製した積層フィルムの蒸着薄膜層に、未延伸ポリプロピレンフィルムを、2液硬化型ウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により貼り合わせて、評価用フィルムを作製した。得られた評価用フィルムの水蒸気透過度を、水蒸気透過率測定装置（MOC ON 社製、装置名：PERMARTRAN 3 / 31）を用いて測定した。測定雰囲気は、40℃、90%RHとした。測定結果は表 1 に示すとおりであった。また、評価用フィルムの酸素透過度を、酸素透過率測定装置（MOC ON 社製、装置名：OXTRAN 2 / 21）を用いて測定した。測定雰囲気は、30℃、70%RHとした。評価結果は表 5 に示すとおりであった。

[0168] (実施例 3-2)

下地層形成用の混合液として、希釈溶剤（酢酸エチル）に、 γ -イソシアネートプロピルトリメチルシラン、アクリルポリオール、脂肪族系キシレン

ジイソシアネートを11 : 53 : 37の質量比で配合して、混合液B（固形分：5質量%）を調製した。混合液Aに代えて、混合液Bを用いたこと以外は、実施例3-1と同様にして積層フィルムを形成した。下地層bの厚みは約140~150nmであった。そして、実施例1と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表5に示すとおりであった。

[0169]（実施例3-3）

水に、ポリビニルアルコール（PVA、数平均分子量：75000）、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTMS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、及び、モンモリロナイト（Mon.）の4成分を、35 : 5 : 57 : 3の質量比で配合して、混合液Bを調製した。実施例3-1で作製した積層フィルムの蒸着薄膜層の上に、グラビアコート法によって、混合液Cを塗布した。塗布後、加熱して乾燥し、蒸着薄膜層の上に被覆層を形成した。このようにして、実施例3-3の積層フィルムを作製した。被覆層の厚みは約0.4~0.6 μ mであった。そして、実施例3-1と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表1に示すとおりであった。

[0170]（実施例3-4）

実施例1で作製した積層フィルムに代えて、実施例3-2の積層フィルムを用いたこと以外は、実施例3-3と同様にして、蒸着薄膜層の上に被覆層を形成した。このようにして、実施例3-4の積層フィルムを作製した。被覆層の厚みは約0.4~0.6 μ mであった。そして、実施例3-1と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表1に示すとおりであった。

[0171]（比較例3-1）

樹脂基材として、実施例3-1と同じ二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ：20 μ m）を準備した。この樹脂基材の一面上に、電子線加熱方式による真空蒸着装置を用いて、金属アルミニウムを蒸発させるとともに酸素ガスを導入して、樹脂基材の上に厚さ20nmの酸化アルミニウムからなる

蒸着薄膜層を形成した。これを比較例 3-1 の積層フィルムとした。そして、実施例 3-1 と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表 5 に示すとおりであった。

[0172] (比較例 3-2)

酸化ケイ素からなる蒸着薄膜層に代えて、下地層 a の上に厚さ 20 nm の酸化アルミニウムからなる蒸着薄膜層を形成したこと以外は、実施例 3-1 と同様にして積層フィルムを作製した。そして、実施例 3-1 と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表 5 に示すとおりであった。

[0173] (比較例 3-3)

実施例 3-1 で作製した積層フィルムに代えて、比較例 3-2 の積層フィルムを用いたこと以外は、実施例 3-3 と同様にして、積層フィルムを作製した。このようにして、比較例 3-3 の積層フィルムを作製した。被覆層の厚みは約 0.4~0.6 μm であった。そして、実施例 3-1 と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表 5 に示すとおりであった。

[0174] (比較例 3-4)

下地層 a を形成しなかったこと以外は、実施例 3-1 と同様にして積層フィルムを作製した。これを比較例 3-4 の積層フィルムとした。そして、実施例 3-1 と同様にして積層フィルムの評価を行った。評価結果は表 5 に示すとおりであった。

[0175] [表5]

番号	下地層	蒸着薄膜層	被覆層	水蒸気透過度	酸素透過度
				($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	($\text{ml}/\text{m}^2/\text{day}$)
実施例3-1	a	酸化ケイ素	なし	1.33	20.90
実施例3-2	b	酸化ケイ素	なし	0.85	13.70
実施例3-3	a	酸化ケイ素	あり	0.74	0.21
実施例3-4	b	酸化ケイ素	あり	0.55	0.13
比較例3-1	なし	酸化アルミニウム	なし	8.24	87.20
比較例3-2	a	酸化アルミニウム	なし	5.90	37.10
比較例3-3	a	酸化アルミニウム	あり	6.14	2.00
比較例3-4	なし	酸化ケイ素	あり	5.36	62.70

[0176] 表5に示すとおり、下地層を介して、二軸延伸ポリプロピレンフィルムと酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層とが積層された、実施例3-1~3-4の積層フィルムは、水蒸気透過度が十分に低かった。また、蒸着薄膜層を覆う被覆層を有する実施例3-3、3-4の積層フィルムは、水蒸気透過度と酸素透過度の両方を十分に低くできることが確認された。一方、酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層を有しない比較例3-1~3-3、及び下地層を有しない比較例3-4の積層フィルムは、水蒸気透過度がいずれの実施例よりも高かった。

産業上の利用可能性

[0177] 酸素バリア性に優れる積層フィルム、及び包装袋が提供される。下地層の組成の変化に起因するラミネート強度のばらつきを低減することが可能な積層フィルムを提供が提供される。また、上述の積層フィルムを備えることによって、密封性に優れる包装袋が提供される。水蒸気バリア性に優れる積層フィルム、及び包装袋が提供される。

符号の説明

[0178] 10, 10A…樹脂基材、20…下地層、30, 40…被覆層、45, 50…蒸着薄膜層、100, 101, 102, 300, 301…積層フィルム、200…包装袋、211…シール部、214…側端部、215…非シール部、216…下端部、217…上端部、218…収容部、220…開封手段、221…ハーフカット線、224…易開封加工部、230…再封止手段。

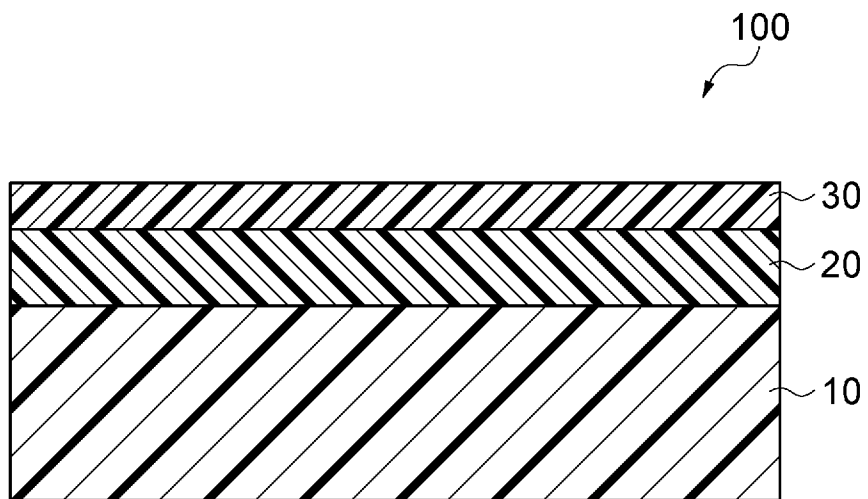
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂基材と、
前記樹脂基材の上に被覆層と、を備え、
前記被覆層は、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む、積層フィルム。
- [請求項2] 前記被覆層における前記無機層状化合物の含有量は2～10質量%である、請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記樹脂基材が、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有する、請求項1又は2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記樹脂基材と前記被覆層との間に下地層を備える、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項5] 前記下地層は、主成分として有機高分子を含み、
前記有機高分子は、ポリオール類、有機シラン化合物、水系ポリウレタン樹脂、及び、前記ポリオール類と前記有機シラン化合物との反応生成物の少なくとも一つを含む、請求項4に記載の積層フィルム。
- [請求項6] 前記シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方はエポキシ基を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項7] 前記被覆層における前記シランカップリング剤及びその加水分解物の含有量は、合計で1～15質量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項8] 前記樹脂基材と被覆層の間に酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層を備える、請求項1～7のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項9] 前記蒸着薄膜層の厚みは5～100nmである、請求項8に記載の積層フィルム。
- [請求項10] ラミネート強度が2N/15mm以上である、請求項1～9のいずれか一項に記載の積層フィルム。

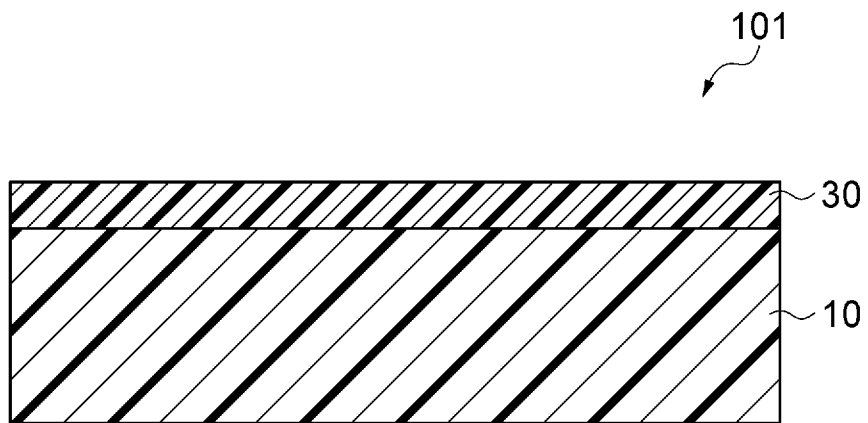
- [請求項11] 水蒸気透過度が $2 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{日}$ 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項12] 酸素透過度が $2 \text{ ml} / \text{m}^2 / \text{日}$ 以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項13] フィルムを貼り合わせて形成される包装袋であって、前記フィルムが請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載された積層フィルムを備える包装袋。
- [請求項14] 二軸延伸ポリプロピレンフィルムを有する樹脂基材と、酸化ケイ素を含む蒸着薄膜層と、前記樹脂基材と前記蒸着薄膜層との間に、主成分として有機高分子を含む下地層と、を備える積層フィルム。
- [請求項15] 前記蒸着薄膜層の前記下地層側とは反対側に被覆層を備え、前記被覆層は、水溶性高分子、シランカップリング剤及びその加水分解物の少なくとも一方、金属アルコキシド及びその加水分解物の少なくとも一方、並びに無機層状化合物を含む、請求項 14 に記載の積層フィルム。
- [請求項16] 前記下地層における前記有機高分子は、ポリオール類、有機シラン化合物、水系ポリウレタン樹脂、及び、前記ポリオール類と前記有機シラン化合物との反応生成物の少なくとも一つを含む、請求項 14 又は 15 に記載の積層フィルム。
- [請求項17] 前記蒸着薄膜層の厚みは $5 \sim 100 \text{ nm}$ である、請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項18] ラミネート強度が $2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上である、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項19] 水蒸気透過度が $2 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{日}$ 以下である、請求項 14 ~ 18 のいずれか一項に記載の積層フィルム。
- [請求項20] 酸素透過度が $2 \text{ ml} / \text{m}^2 / \text{日}$ 以下である、請求項 14 ~ 19 のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項21] フィルムを貼り合わせて形成される包装袋であって、
 前記フィルムが請求項14～20のいずれか一項に記載された積層
 フィルムを備える包装袋。

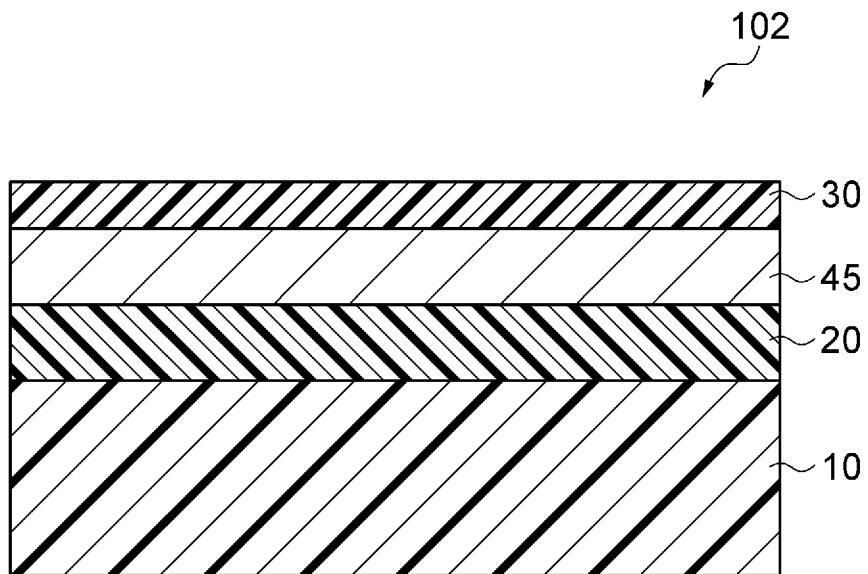
[図1]



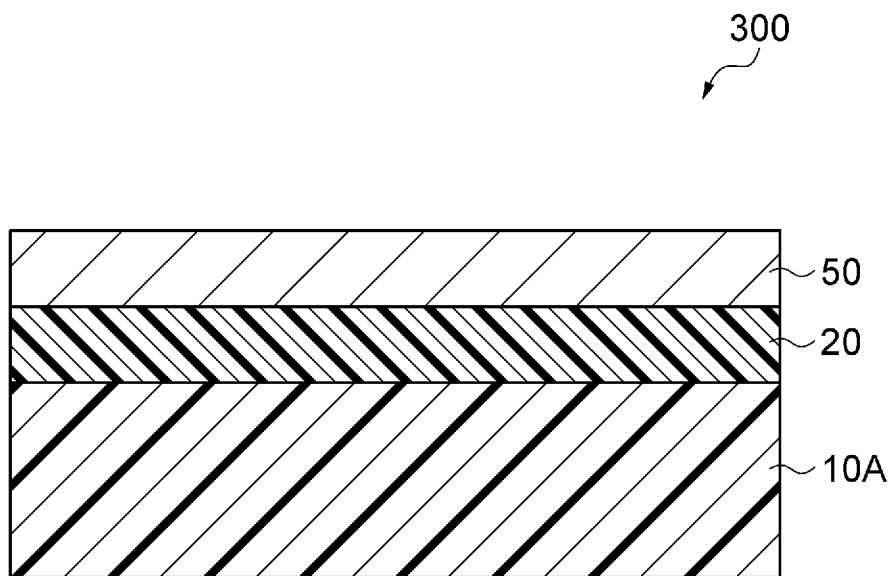
[図2]



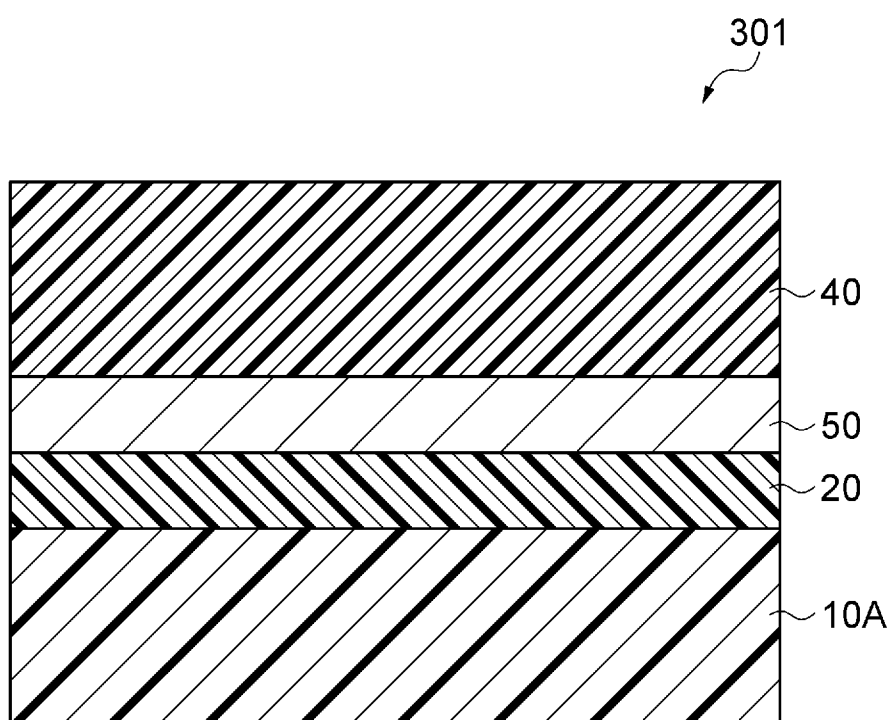
[図3]



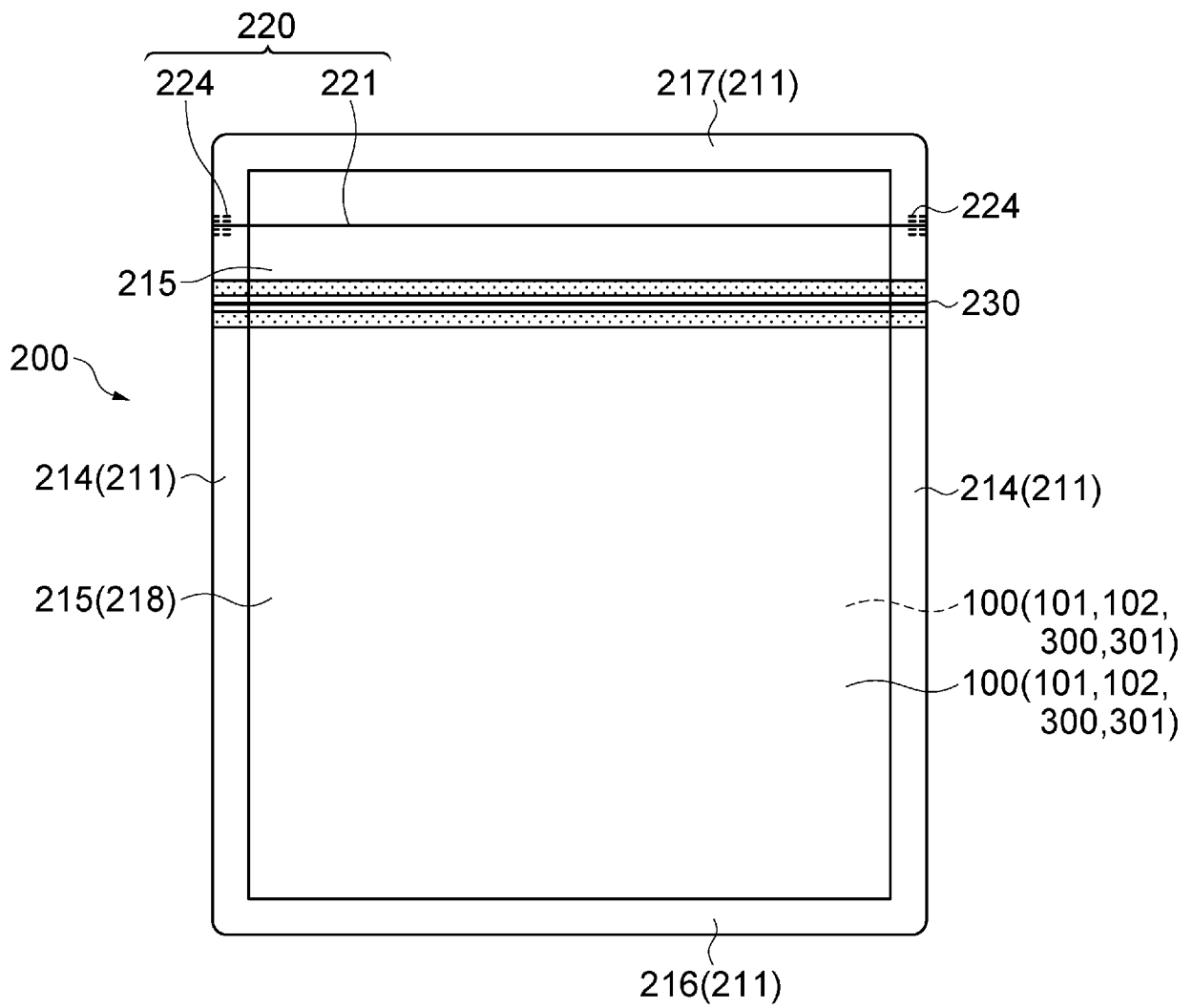
[図4]



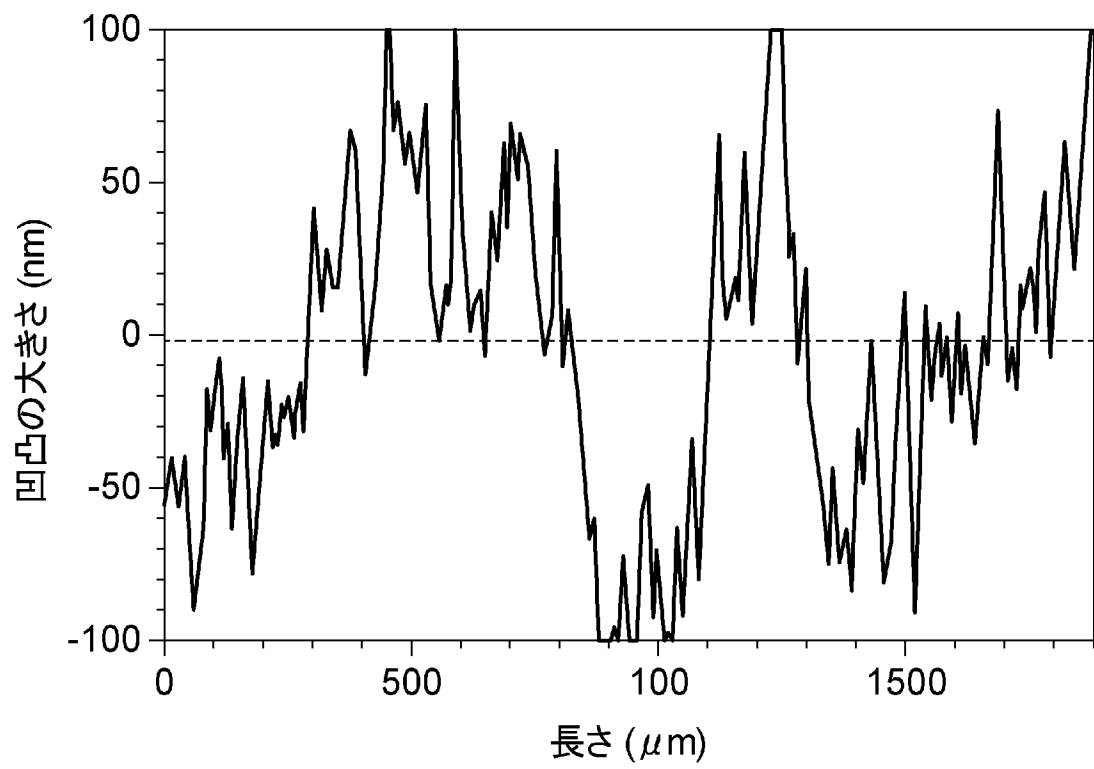
[図5]



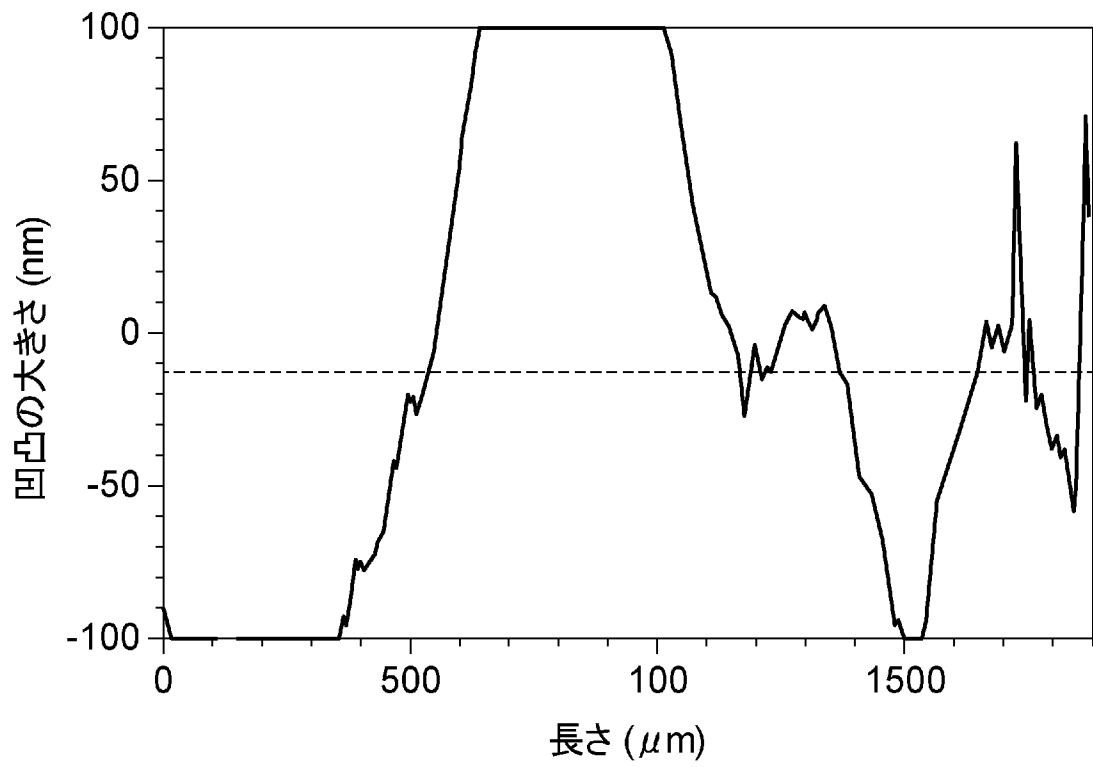
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B27/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/24(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) B32B1/00-43/00, B65D30/00-33/38, B65D57/00-59/08, B65D81/00-81/17 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 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 2000-254994 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 September 2000 (19.09.2000), claims; paragraphs [0026], [0045] to [0046], [0057], [0059]; examples (Family: none)	14 1-13, 15-21
Y	JP 2012-158348 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), paragraphs [0076], [0097] (Family: none)	1-13, 15-21
Y	JP 2013-237271 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraphs [0059], [0064] (Family: none)	1-13, 15-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 03 June 2016 (03.06.16)		Date of mailing of the international search report 14 June 2016 (14.06.16)
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/JP2016/059737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-144878 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), (Family: none)	1-21
A	JP 2014-076609 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 01 May 2014 (01.05.2014), (Family: none)	1-21
A	JP 2001-009982 A (Toray Industries, Inc.), 16 January 2001 (16.01.2001), (Family: none)	1-21
A	JP 10-166516 A (Toray Industries, Inc.), 23 June 1998 (23.06.1998), & US 5981029 A & US 6083605 A & EP 805177 A2	1-21
A	JP 2002-316381 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 29 October 2002 (29.10.2002), (Family: none)	1-21
A	JP 2005-001242 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 06 January 2005 (06.01.2005), (Family: none)	1-21
A	JP 3441594 B2 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 02 September 2003 (02.09.2003), & US 5770301 A & WO 1996/028299 A1 & EP 760283 A1 & CN 1154087 A & MY 132134 A & KR 10-0362133 B	1-21

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/24(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, B65D30/00-33/38, B65D57/00-59/08, B65D81/00-81/17		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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 2000-254994 A (凸版印刷株式会社) 2000.09.19, 特許請求の範囲, [0026], [0045]-[0046], [0057], [0059], 実施例（ファミリーなし）	14 1-13, 15-21
Y	JP 2012-158348 A (大日本印刷株式会社) 2012.08.23, [0076], [0097] (ファミリーなし)	1-13, 15-21
Y	JP 2013-237271 A (大日本印刷株式会社) 2013.11.28, [0059], [0064] (ファミリーなし)	1-13, 15-21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 03.06.2016	国際調査報告の発送日 14.06.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 井上 政志 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 4050

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
A	JP 2005-144878 A (凸版印刷株式会社) 2005.06.09, (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2014-076609 A (凸版印刷株式会社) 2014.05.01, (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-009982 A (東レ株式会社) 2001.01.16, (ファミリーなし)	1-21
A	JP 10-166516 A (東レ株式会社) 1998.06.23, & US 5981029 A & US 6083605 A & EP 805177 A2	1-21
A	JP 2002-316381 A (凸版印刷株式会社) 2002.10.29, (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2005-001242 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005.01.06, (ファミリーなし)	1-21
A	JP 3441594 B2 (ダイセル化学工業株式会社) 2003.09.02, & US 5770301 A & WO 1996/028299 A1 & EP 760283 A1 & CN 1154087 A & MY 132134 A & KR 10-0362133 B	1-21