(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7月21日(21.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/153965 A1

(51) 国際特許分類：
B65D 65/40 (2006.01) *B41M 5/26* (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/000492

(22) 国際出願日： 2022年1月11日(11.01.2022)

(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 2021-005985 2021年1月18日(18.01.2021) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 **(TOYOBO CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 石丸 慎太郎 **(ISHIMARU, Shintaro)**; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 春田 雅幸 **(HARUTA, Masayuki)**; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (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, 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)）

(54) **Title:** LASER-PRINTED PACKAGING BODY

(54) 発明の名称： レーザー印字された包装体

(57) **Abstract:** The present invention provides a laser-printed packaging bag formed from a laminate having exceptional lamination strength and exceptional visibility of a printed part without using a laser-pigment-containing ink, the laser-printed packaging bag being configured from a laminate having at least one laser printing layer that can be printed upon by irradiation with a laser, the laminate being such that a laser-printed portion that is printed upon by a laser and a non-laser-printed portion are present in the laser printing layer, and furthermore having a sealing layer, and the laser-printed packaging bag moreover being such that: the sealing layer is provided at least to the innermost layer; at least parts of the sealing layer on the innermost layer are bonded together; and the difference in color L* value between the laser-printed portion and the non-laser-printed portion, the adhesive strength between the sealing layer parts, and the lamination strength between the laser printing layer and a layer adjacent to the laser printing layer on at least one side are within prescribed ranges.

(57) 要約：本発明は、レーザー照射によって印字可能なレーザー印字層を少なくとも一層有し、かつ該レーザー印字層にはレーザーで印字されたレーザー印字部分と、非印字部分が存在し、さらにシール層を有する積層体から構成される包装体で、該シール層を少なくとも最内層に有し、この最内層のシール層同士の少なくとも一部が接着されており、レーザー印字部分と非印字部分とのカラーＬ＊値の差、シール層同士の接着強度、およびレーザー印字層と、該レーザー印字層の少なくとも片側に隣接する層とのラミネート強度が所定範囲内である包装体であり、レーザー顔料を含むインキを使用することなく、ラミネート強度と印字部の視認性に優れた積層体からなるレーザー印字された包装体を提供する。

WO 2022/153965 A1

明　細　書

発明の名称 ： レーザー印字された包装体

技術分野

[0001]　本発明は、レーザーによって印字された包装体に関するものである。

背景技術

[0002]　従来、食品、医薬品および工業製品に代表される流通物品にプラスチックフィルムからなる包装体が広く用いられている。これらの包装体の多くは、内容物を保護するだけでなく、製品名や製造日、原材料等に関する情報を表示（以下、「印字」と記載することもある）する役割も担っている。近年、例えば特許文献１に記載されているようなレーザーにより印字された包装体が開示されている。これは、レーザーに反応する発色体（顔料）を含むインキ層を、基材となるフィルムに塗布（コーティング）することによってレーザー印字機能を発現させている。ただし、非特許文献１に記載されているように、レーザー印字可能な顔料をコーティングすることにより、コーティング面のラミネート強度は下がる場合がある。一般的に、包装体には上述の表示機能以外にも、シール強度や機械強度などの複数の機能が求められるため、それに応じて複数のフィルムが採用される。複数のフィルムを積層する際にはラミネートが広く採用されており、レーザー顔料を用いることによってラミネート部分の剥がれ（デラミネーション）が起こるおそれがある。特許文献１には、レーザー顔料を用いたときにラミネート強度を担保する方法は言及されていない。

[0003]　特許文献２は、特許文献１と同様にレーザー顔料を塗布することでレーザー印字機能を持たせた包装体に関する技術であり、ここでは印刷層（レーザー顔料を含む層）と基材層のラミネート強度（１．８～３．５Ｎ／１５ｍｍ）よりも、印刷層とシーラント層のラミネート強度を高く（例えば３．８Ｎ／１５ｍｍ以上）設計することで、レーザー印字性能とデラミネーション抑制を両立できると開示されている。ただし、一般的にラミネート強度を（意

図して）低くすることは、包装体としての性能を下げることであり、高いラミネート強度を要求される用途には使用できない問題があった。さらに、特許文献２のようにラミネート強度を各層間でコントロールするのは煩雑であり、近年の包装体には多種多様な品質項目が高い水準で要求されることを鑑みると、包装体の自由度に制限がかかることがあった。

また、特許文献２ではレーザー印字層を構成する白色インク中における樹脂成分の含有量は低く、５０重量％以下であり、樹脂成分量がそれよりも多いとレーザー光照射による変色域の形成が難しいことが開示されている。樹脂成分量が少ないことは、レーザー顔料量等が多いことを意味し、コストの増加につながる。

[0004] また、例えば包装体への表示手段として上述のレーザー顔料のコーティング技術を用いる場合、レーザー顔料を含むインキ層が形成される領域は、包装体全体ではなく一部分のみに限られることも多い。これは、レーザー顔料を包装体全体にコーティングすることで上述のデラミネーションだけでなく生産性の低下、コストの増加につながるためである。ただし、レーザー顔料を包装体の一部分のみにコーティングすることで、新たに包装体のデザイン性を損なう問題が生じる。これは、レーザー顔料に広く使用されている酸化チタンやカーボンブラックは白色や黒色を呈しているため、レーザー顔料をコーティングした部分のみ色調が変わるためである。すなわち、レーザー印字技術を用いた包装体は、品質、生産性・経済性、デザイン性をすべて満足できていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１９－２１４３９２号公報

特許文献2：特許６２６８８７３号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：五邉正男，他２名，「グラビアラミネートインキのラミネート強度に及ぼす顔料の影響」，色材，６４巻，１２号，１９９１年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記のような従来技術の問題点を解消することを課題とするものである。すなわち、本発明の課題は、レーザー顔料を含むインキを使用することなく、ラミネート強度と印字部の視認性に優れた積層体からなるレーザー印字された包装体を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成よりなる。

1．レーザー照射によって印字可能なレーザー印字層を少なくとも一層有し、かつ該レーザー印字層にはレーザーで印字されたレーザー印字部分と、非印字部分が存在し、さらにシール層を有する積層体から構成される包装体で、該シール層を少なくとも最内層に有し、この最内層のシール層同士の少なくとも一部が接着されており、

以下の（１）～（３）の要件を満たす包装体。

（１）レーザー印字部分と非印字部分とのカラーＬ＊値の差が１．０以上１０以下

（２）シール層同士の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上８０Ｎ／１５ｍｍ以下

（３）レーザー印字層と、該レーザー印字層の少なくとも片側に隣接する層とのラミネート強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上１０Ｎ／１５ｍｍ以下

２．レーザー印字部分における印字サイズの高さまたは幅いずれかが０．２ｍｍ以上１００ｍｍ以下であることを特徴とする１．に記載の包装体。

３．レーザー印字層を、包装体を構成する積層体平面の全領域にわたって有することを特徴とする１．、２．いずれかに記載の包装体。

４．レーザー印字顔料として、ビスマス、ガドリニウム、ネオジム、チタン、アンチモン、スズ、アルミニウム、カルシウム、及びバリウムからなる群より選択されてなる１種以上の単体または化合物がレーザー印字層中に含まれていることを特徴とする１．から３．いずれかに記載の包装体。

５．レーザー印字層を構成する主たる樹脂がポリエステル、ポリプロピレ

ン、又はポリエチレンのいずれかであることを特徴とする１．から４．のいずれかに記載の包装体。

６．レーザー印字層を構成する樹脂の含有量が５０質量％を超えて９９．９５質量％以下であることを特徴とする１．から５．いずれかに記載の包装体。

７．前記積層体にはさらに基材層が積層されていることを特徴とする１．から６．いずれかに記載の包装体。

８．前記積層体にはさらにガスバリア層が積層されていることを特徴とする１．から７．いずれかに記載の包装体。

９．レーザー印字層の厚みが５μｍ以上２００μｍ以下であることを特徴とする１．から８．いずれかに記載の包装体。

発明の効果

[0009] 本発明により、包装体の設計を複雑化せずともラミネート強度を満足することができ、さらには生産性・経済性とデザイン性の高い包装体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の包装体について説明する。

１．包装体の構成

１．１．層構成、厚み

本発明の包装体は積層体から構成されてなり、レーザー照射によって印字可能なフィルム層（レーザー印字層）を少なくとも一層有し、レーザー印字層にはレーザーで印字されたレーザー印字部分と、非印字部分が存在し、さらにシール層を少なくとも最内層に有しているとともに、この最内層のシール層同士の少なくとも一部が接着されていなければならない。本発明が包装材の設計を簡素化しても成立するという趣旨からは、包装体を構成する積層体の（平面方向における）全領域にレーザー印字層を有しているのが好ましい形態である。また、本発明の包装体には、前記のレーザー印字層とシール層以外にも他の層が積層されていてもよい。さらに、本発明の包装体には、

デザイン性を向上させるため、レーザーによって形成された印字以外の文字や図柄を記載した印刷層を設けてもよい。これらの層に必要または好ましい各要件は後述する。

[0011] 本発明の好ましい層構成としては、以下のような構成を例示することができる。なお、以下ではラミネートを「ラミ」と簡略化して記載することがある。また、「ラミ」と「シール」は本質的には同じ「接着」であるが、本発明では各層の積層するときは「ラミ」、包装体を封緘（積層体の最内層同士を部分的に接着）するときは「シール」と記載して区別する。

（外側）印字層／印刷層／ラミ層／シール層（内側）

（外側）基材層／印刷層／基材層／ラミ層／印字層／ラミ層／シール層（内側）

（外側）基材層／印刷層／透明ガスバリア層／ラミ層／印字層／ラミ層／シール層（内側）

（外側）基材層／ラミ層／印字層／不透明ガスバリア層（金属箔）／ラミ層／シール層（内側）

[0012] また、本発明の包装体には、必要に応じてさらに基材層又は接着層に積層されるアンカーコート層やガスバリア層に積層されるオーバーコート層を設けることもできる。これらの層を設けることにより、包装体のガスバリア性や耐擦過性を向上させることができる。

包装体の厚みは特に限定されないが、５μｍ以上５００μｍ以下が好ましい。包装体の厚みが５μｍより薄いと機械強度やヒートシール強度が不足するおそれがあるため好ましくない。また包装体の厚みは５００μｍより厚くても構わないが、その分使用する材料（フィルムやラミネーション材）のコストが高くなるので好ましくない。包装体の厚みは１０μｍ以上４９５μｍ以下であるとより好ましく、１５μｍ以上４９０μｍ以下であるとさらに好ましい。

[0013] 本発明の積層体を構成する印字層の厚みは、３μｍ以上１９０μｍ以下で

あると好ましい。この厚みが３μｍ未満であると、後述のレーザー印字顔料の濃度を増加させたとしても、レーザー印字の視認性が低下してしまうおそれがある。一方、印字層の厚みが１９０μｍを超えると、レーザーを吸収するフィルムの体積が極端に大きくなってダメージが大きくなり、積層体の変形や穴あきが起こるおそれがある。印字層の厚みは１０μｍ以上１８０μｍ以下であるとより好ましく、１５μｍ以上１７０μｍ以下であるとさらに好ましい。

また、本発明の包装体を構成するすべての層には、表面の印刷性や滑り性等の特性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理などを施した層を設けることも可能であり、本発明の要件を逸しない範囲で任意に設けることができる。

[0014] １．２．レーザー印字層

１．２．１．レーザー印字顔料の種類、添加量、添加方法

本発明を構成する印字層をレーザー印字可能なものとするには、レーザー照射による変色機能を有するレーザー印字顔料を添加する必要がある。積層体を構成するプラスチックは通常、レーザー光にはほとんど反応しないため、レーザー照射によって印字することはできない。レーザー印字顔料はレーザー光のエネルギーによって励起され、周囲のプラスチックが炭化されることで印字が可能となる。また、プラスチックの炭化作用に加え、レーザー印字顔料の種類によってはそれ自身が黒色に変化するものもある。この炭化作用とレーザー印字顔料の変色作用の単独または複合効果により、印字層への印字が可能となる。印字濃度の観点からは、プラスチックの炭化作用と自身の変色作用いずれも有したレーザー印字顔料を選択するのが好ましい。

[0015] レーザー印字顔料の具体的な種類としては、ビスマス、ガドリニウム、ネオジム、チタン、アンチモン、スズ、アルミニウム、カルシウム、バリウムのいずれかの単体または酸化物が挙げられる。これらの中で、酸化チタン、炭酸カルシウム、三酸化ビスマス、三酸化アンチモン、硫酸バリウムであると好ましく、酸化チタン、炭酸カルシウム、三酸化ビスマスであるとより好

ましい。また、レーザー印字顔料の粒径は、０．１μｍ以上１０μｍ以下であると好ましい。レーザー印字顔料の粒径が０．１μｍ未満であると、レーザー照射時の色変化が十分でなくなるおそれがある。一方、レーザー印字顔料の粒径が１０μｍを超えると、フィルムを製膜するときの押出工程でのフィルターの目詰まりを早めてしまう懸念がある。レーザー印字顔料の粒径は１μｍ以上９μｍ以下であるとより好ましく、２μｍ以上８μｍ以下であるとさらに好ましい。

[0016] レーザー印字層中へのレーザー印字顔料の添加量は、０．０５質量％以上５０質量％以下であると好ましい。顔料の添加量が０．０５質量％未満であると、レーザーによる印字濃度が十分でなくなるため好ましくない。一方、顔料の添加量が５０質量％を超えると、炭化されるプラスチックの量（体積）が相対的に減少してしまうため、やはり印字濃度が十分でなくなるおそれがある。レーザー印字顔料の添加量は０．１質量％以上４９質量％以下であるとより好ましく、０．１５質量％以上４８質量％以下であるとさらに好ましく、０．２質量％以上４７質量％以下であると特に好ましい。なお、レーザー印字層が複数層となる場合は、各層の厚み比率とレーザー印字顔料の添加量とを按分することによってレーザー印字層全体のレーザー印字顔料添加量を求めることができる。

レーザー印字顔料を配合する方法としては、レーザー印字層の原料となるレジン、またはレーザー印字層となるフィルムを製造する任意の段階において添加することができる。例えば、レジンを製造する段階においては、ベント付き混練押出し機を用いて溶媒に分散させた粒子のスラリーとプラスチック原料とをブレンドする方法や、乾燥させた粒子とプラスチックレジンとを混練押出機を用いてブレンドする方法（マスターバッチ化）なども挙げられる。これらの中でも、レーザー印字顔料を含むマスターバッチをフィルムの原料として使用する方法が好ましい。

[0017] １．２．２．プラスチックの種類

本発明のレーザー印字層を構成するプラスチックの種類は特に限定されず

、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で自由に使用することができる。プラスチック（樹脂）の種類としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド等が挙げられる。
ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリトリメチレンテレフタレート（ＰＴＴ）、ポリブチレンナフタレート（ＰＢＮ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）等が挙げられる。さらに、上記の例で挙げたポリエステルに加え、これらの酸またはジオール部位のモノマーを変更した変性ポリエステルを用いてもよい。酸部分のモノマーとしては、例えばイソフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸が挙げられる。また、ジオール部位のモノマーとしては、例えばネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、２，２－ジエチル１，３－プロパンジオール、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－イソプロピル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジ－ｎ－ブチル－１，３－プロパンジオール、ヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール等の長鎖ジオール、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールＡ等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。さらに、ポリエステルを構成する成分として、ε－カプロラクトンやテトラメチレングリコールなどを含むポリエステルエラストマーを含んでいてもよい。上記に挙げたポリエステル原料は、カルボン酸モノマーとジオールモノマーが１種対１種で重合されているホモポリエステルを、複数種混合（ドライブレンド）して使用してもよいし、２種以上のカルボン酸モノマーまたは２種以上のジオールモノマーを共重合して使用してもよい。また、ホモポリエステルと共重合ポリエステルを混合して使用してもよい。

[0018] 原料としてのポリエステルの極限粘度（ＩＶ）は特に限定されず任意のものを用いることができるが、０．５～１．２ｄＬ／ｇであると好ましい。ＩＶが０．５ｄＬ／ｇ未満だと原料の分子量が低すぎるため、製膜中に破断が起きやすくなる、表示体の引張破断強度が４０ＭＰａを下回る等の問題が起こりやすくなる。一方、ＩＶが１．２ｄＬ／ｇを超えると、製膜中の押出工程における樹脂圧力が高くなりすぎてしまい、フィルター変形等を起こしやすくなり好ましくない。ＩＶは０．５５ｄＬ／ｇ以上１．１５ｄＬ／ｇ以下であるとより好ましく、０．６ｄＬ／ｇ以上１．１ｄＬ／ｇ以下であるとさらに好ましい。

ポリオレフィンの例としては、ポリプロピレン（ＰＰ）やポリエチレン（ＰＥ）等が挙げられる。ポリプロピレンを用いる場合、立体規則性は特に限定されず、アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックいずれであってもよく、それぞれが任意の割合で含まれていてよい。また、ポリエチレンを用いる場合、その密度（分岐度）は特に限定されず、高密度（ＨＤＰＥ）、直鎖状低密度（ＬＬＤＰＥ）、低密度（ＬＤＰＥ）いずれであってもよい。また、上記のホモポリマー以外にも、異種のモノマーを２種類以上共重合した原料を使用してもよく、共重合に使用されるモノマーとしては、例えばエチレンやα－オレフィン等が挙げられ、α－オレフィンとしては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセンなどが挙げられる。共重合の形態は、ランダム共重合、ブロック共重合いずれであっても構わない。さらに、上記に挙げた原料以外にも、ポリオレフィンエラストマーやアイオノマーを用いてもよい。

[0019] 原料としてのポリオレフィンのメルトフローレート（ＭＦＲ）は特に限定されず任意のものを用いることができるが、１～１０ｇ／１０分であると好ましい。ＭＦＲが１ｇ／１０分未満だと原料の溶融粘度が高くなりすぎるため、製膜中の押出工程における樹脂圧力が高くなりすぎてしまい、フィルター変形等を起こしやすくなり好ましくない。一方、ＭＦＲが１０ｇ／１０分

を超えると分子量が極端に低下してしまうため、製膜中に破断が起きやすくなったり、耐ブロッキング性が低下したりするおそれがある。ＭＦＲは２ｇ／１０分以上８ｇ／１０分であるとより好ましく、３ｇ／１０分以上７ｇ／１０分であるとさらに好ましい。

[0020] ポリアミドの例としては、ポリカプラミド（ナイロン６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン６／１２）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン６／６６）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン６／６６／６１０）、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重合物（ＭＸＤ－６）、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体（非晶質ナイロン）から選ばれる樹脂の１種、もしくはこれらの２種以上を混合した混合原料などが挙げられる。また、上記に挙げたプラスチックよりなるフィルムの表面に接着改質層を設けることもできる。接着改質層の材料としては例えば、アクリル、水溶性または水分散性のポリエステル、アクリルがグラフト共重合された疎水性ポリエステルなどが挙げられる。

[0021] 原料としてのポリアミドの相対粘度（ＲＶ）は２．２以上４以下であると好ましい。ＲＶが２．２未満であると結晶化速度が速くなりすぎてしまい、フィルム製膜工程中で延伸するときに破断等が発生しやすくなることがある。一方、ＲＶが４を超えると押出機への負荷が高くなりすぎてしまい、フィルター変形等を起こしやすくなり好ましくない。ＲＶは２．３以上３．９以下であるとより好ましく、２．４以上３．８以下であるとさらに好ましい。なお、本発明における相対粘度とは、ポリマー０．５ｇを９７．５％硫酸５０ｍｌに溶解した溶液を用いて２５℃で測定した場合の値をいう。

レーザー印字層を構成するプラスチックの種類は上記に挙げた中でも、機械強度や製膜安定性、レーザー印字性能の観点より、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンであると好ましい。

[0022] レーザー印字層を構成するプラスチックの含有量は、５０質量％を超えて９９．９５質量％以下であると好ましい。プラスチックの含有量が５０質量％を下回ると、後述の引張破断強度が４０ＭＰａを下回りやすくなるおそれがあるため好ましくない。また、プラスチックの含有量が９９．９５質量％を超えると、相対的にレーザー印字顔料の含有量が０．０５質量％を下回ることになり、印字部と非印字部とのカラーＬ＊値の差が１．０を下回りやすくなるため好ましくない。プラスチックの含有量は５１質量％以上９９．９質量％以下であるとより好ましく、５２質量％以上９９．８５質量％であるとさらに好ましく、５３質量％以上９９．８質量％以下であると特に好ましい。なお、レーザー印字層が複数層となる場合は、各層の厚み比率とプラスチック含有量とを按分することによってレーザー印字層全体のプラスチック含有量を求めることができる。

[0023] １．２．３．レーザー印字顔料以外の添加剤

本発明の包装体を構成するレーザー印字層の中には、必要に応じて各種の添加剤、例えば、ワックス類、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、減粘剤、熱安定剤、着色用顔料、着色防止剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。また、レーザー印字層が最表層となる場合は、滑り性を良好にする滑剤としての微粒子を添加することが好ましい。微粒子としては、任意のものを選択することができる。例えば、無機系微粒子としては、シリカ、アルミナ、カオリン、鉛白、チタニウムホワイト、ゼオライト、亜鉛華、リトポン等をあげることができ、有機系微粒子としては、アクリル系粒子、メラミン粒子、シリコーン粒子、架橋ポリスチレン粒子、カーボンブラック、酸化鉄等を挙げることができる。微粒子の平均粒径は、コールターカウンタにて測定したときに０．０５～３．０μｍの範囲内で必要に応じて適宜選択することができる。微粒子含有率の下限は好ましくは０．０１質量％であり、より好ましくは０．０１５質量％であり、さらに好ましくは０．０２質量％である。０．０１質量％未満であると滑り性が低下することがある。上限は好ましくは１質量％であり、より好ましくは０．２質量％であり、さらに好ま

しくは０．１質量％である。１質量％を超えると表面の平滑性が低下して印刷性がかすれる等の問題が起きる場合があるため好ましくない。

レーザー印字層の中に粒子を配合する方法としては、プラスチック原料を製造する任意の段階において添加することができ、上記「１．２．１．レーザー印字顔料の種類、添加量、添加方法」と同じ方法を採用することができる。

[0024] １．３．シール層

本発明の包装体を構成するシール層としては、接着性を有するものであれば特に限定されず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で従来公知のものを任意に用いることができる。例えば、熱によって接着性を発現する熱シール層、常温において接着性を有する粘着（タック）層が挙げられる。

熱シール層を構成するプラスチックの種類としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド等が挙げられる。

[0025] ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリトリメチレンテレフタレート（ＰＴＴ）、ポリブチレンナフタレート（ＰＢＮ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）等が挙げられる。さらに、上記の例で挙げたポリエステルに加え、これらの酸またはジオール部位のモノマーを変更した変性ポリエステルを用いてもよい。酸部分のモノマーとしては、例えばイソフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸が挙げられる。また、ジオール部位のモノマーとしては、例えばネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、２，２－ジエチル１，３－プロパンジオール、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－イソプロピル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジ－ｎ－ブチル－１，３－

プロパンジオール、ヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール等の長鎖ジオール、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールＡ等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。さらに、ポリエステルを構成する成分として、ε－カプロラクトンやテトラメチレングリコールなどを含むポリエステルエラストマーを含んでいてもよい。上記に挙げたポリエステル原料は、カルボン酸モノマーとジオールモノマーが１種対１種で重合されているホモポリエステルを、複数種混合（ドライブレンド）して使用してもよいし、２種以上のカルボン酸モノマーまたは２種以上のジオールモノマーを共重合して使用してもよい。また、ホモポリエステルと共重合ポリエステルを混合して使用してもよい。

[0026] ポリオレフィンの例としては、ポリプロピレン（ＰＰ）やポリエチレン（ＰＥ）等が挙げられる。ポリプロピレンを用いる場合、立体規則性は特に限定されず、アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックいずれであってもよく、それぞれが任意の割合で含まれていてよい。また、ポリエチレンを用いる場合、その密度（分岐度）は特に限定されず、高密度（ＨＤＰＥ）、直鎖状低密度（ＬＬＤＰＥ）、低密度（ＬＤＰＥ）いずれであってもよい。また、上記のホモポリマー以外にも、異種のモノマーを２種類以上共重合した原料を使用してもよく、共重合に使用されるモノマーとしては、例えばエチレンやα－オレフィン等が挙げられ、α－オレフィンとしては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセンなどが挙げられる。共重合の形態は、ランダム共重合、ブロック共重合いずれであっても構わない。さらに、上記に挙げた原料以外にも、ポリオレフィンエラストマーやアイオノマーを用いてもよい。

原料としてのポリオレフィンのメルトフローレート（ＭＦＲ）は特に限定されず任意のものを用いることができるが、１～１０ｇ／１０分であると好ましい。ＭＦＲが１ｇ／１０分未満だと原料の溶融粘度が高くなりすぎるため、製膜中の押出工程における樹脂圧力が高くなりすぎてしまい、フィルタ

一変形等を起こしやすくなり好ましくない。一方、ＭＦＲが１０ｇ／１０分を超えると分子量が極端に低下してしまうため、製膜中に破断が起きやすくなったり、耐ブロッキング性が低下したりするおそれがある。ＭＦＲは２ｇ／１０分以上８ｇ／１０分であるとより好ましく、３ｇ／１０分以上７ｇ／１０分であるとさらに好ましい。

[0027] ポリアミドの例としては、ポリカプラミド（ナイロン６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン６／１２）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン６／６６）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン６／６６／６１０）、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重合物（ＭＸＤ－６）、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体（非晶質ナイロン）から選ばれる樹脂の１種、もしくはこれらの２種以上を混合した混合原料などが挙げられる。また、上記に挙げたプラスチックよりなるフィルムの表面に接着改質層を設けることもできる。接着改質層の材料としては例えば、アクリル、水溶性または水分散性のポリエステル、アクリルがグラフト共重合された疎水性ポリエステルなどが挙げられる。

原料としてのポリアミドの相対粘度（ＲＶ）の下限は好ましくは２．２であり、より好ましくは２．３である。上記未満であると結晶化速度が速すぎて二軸延伸が困難となることがある。一方、ポリアミドのＲＶの上限は好ましくは４であり、より好ましくは３．９である。上記を超えると押出機への負荷などが高くなりすぎて、生産性が低下するおそれがある。なお、本発明における相対粘度とは、ポリマー０．５ｇを９７．５％硫酸５０ｍｌに溶解した溶液を用いて２５℃で測定した場合の値をいう。

[0028] 粘着層を構成するプラスチックの種類としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂等が挙げられ、特にガラス転移温度Ｔｇが室温（２５℃付近）を下回っているものが好ましい。

[0029] ポリエステルの例としては、Ｔｇを下げることのできるモノマーとして飽和カルボン酸成分または飽和ジオール成分を使用することが好ましい。飽和カルボン酸として、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、アジピン酸、アゼライン酸が好ましい。飽和ジオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール等の長鎖ジオール、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオールを挙げることができる。これらの中、ジエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオールを用いると好ましい。さらに、ポリエステル系樹脂を構成する成分として、ε－カプロラクトンやテトラメチレングリコールなどを含むポリエステルエラストマーを使用してもよい。ポリエステルエラストマーは、Ｔｇを下げる効果があるため好適に使用することができる。

[0030] ポリオレフィン系の例としては、ポリオレフィン系エラストマーを挙げることができる。ポリオレフィン系エラストマーの例としては、エチレン－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－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体、エチレン－プロピレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－ブテン－１－ヘキセン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、プロピレン－１－ヘキセン共重合体、プロピレン－１－オクテン共重合体、プロピレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、プロピレン－１－ブテン－１－ヘキセン共重合体、プロピレン－１－ブテン－４－メチル－１－ペンテン共重合等が挙げられる。また、これらの中にＳＢＳ、ＳＥＢＳ等のスチレン系エラストマーを少量添加しても良い。

[0031] ポリスチレンの例としては、ポリスチレン系エラストマーを挙げることができる。ポリスチレン系エラストマーの例としては、芳香族アルケニル化合物と共役ジエンをブロック共重合したポリマーが挙げられ、芳香族アルケニ

ル化合物としては例えば、スチレン、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、ジビニルベンゼン、１，１－ジフェニルエチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－アミノエチルスチレン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－アミノエチルスチレンおよびビニルピリジン等を挙げることができ、共役ジエン単量体としては例えば、１，３－ブタジエン、１，２－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、１，３－シクロヘキサジエン、４，５－ジエチル－１，３－オクタジエン、３－ブチル－１，３－オクタジエン、ミルセンおよびクロロプレン等のジオレフィンを挙げることができる。

[0032] アクリル樹脂は、アクリル系モノマーの共重合体、アクリル系モノマーとそれ以外の共重合可能なモノマーとの共重合体であってもよい。アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノルマルオクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸環状エステル類、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸１－メチルアリル、（メタ）アクリル酸２－メチルアリル等の（メタ）アクリル酸ビニル等の不飽和基含有（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル等の複素環含有（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸Ｎ－メチルアミノエチ

ル、（メタ）アクリル酸Ｎ－トリブチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル等のアミノ機含有（メタ）アクリル酸エステル類、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などの（メタ）アクリル酸誘導体類、（メタ）アクリル酸パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロブチル等の（メタ）アクリル酸パーフルオロアルキルエステル類、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン等の多官能（メタ）アクリル酸エステル類等のモノマーに由来する共重合体が挙げられる。また、アクリル系以外の共重合可能なモノマーとしては例えば、ラジカル重合性不飽和基に少なくとも1個のカルボキシル基を有するモノマーとして、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。また、ラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも１個の水酸基を有するモノマーとして、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。さらに、アクリル系モノマーと共重合可能なビニルモノマー等として、例えば、スチレン、α－スチレン、等の芳香族ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシランなどのトリアルキルオキシシリル基含有ビニルモノマー類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー類、アクリルアミド、メタクリルアミド基含有ビニル系モノマー類、酢酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類等が挙げられる。

[0033] 上記に挙げた種類のプラスチックを原料として、無延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれかで製膜したフィルム、または溶媒等に分散させたコーティング剤として任意に用いることができる。フィルムとして製膜する場合、シール性を発現させるためには無延伸または一軸延伸であると好ましく、無延伸であるとさらに好ましい。この場合、後述の接着層を介して印字層とシール層を積層させてもよいし、印字層を製膜するときの押出工程でシール層を積

層させてもよい。

本発明の積層体を構成するシール層の厚みは、２μｍ以上１９０μｍ以下であると好ましい。シール層の厚みが２μｍを下回ると、積層体のヒートシール強度が低下してしまうため好ましくない。シール層の厚みが１９０μｍを上回る、積層体のヒートシール性は向上するが、相対的に印字層の厚みが低下してしまい、印字の視認性が低下してしまうため好ましくない。シール層の厚みは３μｍ以上１８０μｍ以下であるとより好ましく、４μｍ以上１７０μｍ以下であるとさらに好ましい。

[0034] １．４．ラミネート剤

本発明の包装体の各層を積層するときに使用できるラミネート剤として、ドライラミネート用接着剤や押出ラミネートによる樹脂層を使用することができ、発明の効果の欄で述べたように、従来公知のものを任意に採用することができる。接着剤は１液型（乾燥タイプ）、２液型（硬化反応タイプ）いずれであっても構わない。ドライラミネートの場合は市販のポリウレタン系やポリエステル系のドライラミネーション用接着剤を用いることができる。代表例としては、ＤＩＣ社製ディックドライ（登録商標）ＬＸ－７０３ＶＬ、ＤＩＣ社製ＫＲ－９０、三井化学社製タケネート（登録商標）Ａ－４、三井化学社製タケラック（登録商標）Ａ－９０５などである。押出ラミネートの場合は、層間、又は層とその他の層の間にポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂を溶融させて接着させるが、層等の表面の接着性を高めるためにアンカーコート層を積層しておくことも好ましい。

ラミネート剤を介してフィルム同士を積層させる場合、ラミネート剤をどちらか一方のフィルムに塗布した後、ラミネート剤が乾燥または反応して硬化することによって積層が完了する。本発明の包装体において、乾燥後のラミネート層厚みは１μｍ以上６μｍ以下であると好ましく、２μｍ以上５μｍ以下であるとより好ましい。乾燥後のラミネート層厚みが１μｍを下回ると、ラミネート強度が２Ｎ／１５ｍｍを下回りやすくなるため好ましくない。一方、乾燥後のラミネート層厚みが６μｍを超えると、ラミネート剤の硬化

に要する乾燥時間が長くなり、包装体の生産性が低下するため好ましくない。

[0035] １．５．基材層

本発明の包装体に好ましく含むことのできる基材層を構成するプラスチックの種類としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド等が挙げられる。

[0036] ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリトリメチレンテレフタレート（ＰＴＴ）、ポリブチレンナフタレート（ＰＢＮ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）等が挙げられる。さらに、上記の例で挙げたポリエステルに加え、これらの酸またはジオール部位のモノマーを変更した変性ポリエステルを用いてもよい。酸部分のモノマーとしては、例えばイソフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸が挙げられる。また、ジオール部位のモノマーとしては、例えばネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、２，２－ジエチル１，３－プロパンジオール、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－イソプロピル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジ－ｎ－ブチル－１，３－プロパンジオール、ヘキサンジオール、１，４－ブタンジオール等の長鎖ジオール、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールＡ等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。さらに、ポリエステルを構成する成分として、ε－カプロラクトンやテトラメチレングリコールなどを含むポリエステルエラストマーを含んでいてもよい。上記に挙げたポリエステル原料は、カルボン酸モノマーとジオールモノマーが１種対１種で重合されているホモポリエステルを、複数種混合（ドライブレンド）して使用してもよいし

、２種以上のカルボン酸モノマーまたは２種以上のジオールモノマーを共重合して使用してもよい。また、ホモポリエステルと共重合ポリエステルを混合して使用してもよい。

[0037] ポリオレフィンの例としては、ポリプロピレン（ＰＰ）やポリエチレン（ＰＥ）等が挙げられる。ポリプロピレンを用いる場合、立体規則性は特に限定されず、アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックいずれであってもよく、それぞれが任意の割合で含まれていてよい。また、ポリエチレンを用いる場合、その密度（分岐度）は特に限定されず、高密度（ＨＤＰＥ）、直鎖状低密度（ＬＬＤＰＥ）、低密度（ＬＤＰＥ）いずれであってもよい。また、上記のホモポリマー以外にも、異種のモノマーを２種類以上共重合した原料を使用してもよく、共重合に使用されるモノマーとしては、例えばエチレンやα－オレフィン等が挙げられ、α－オレフィンとしては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセンなどが挙げられる。共重合の形態は、ランダム共重合、ブロック共重合いずれであっても構わない。さらに、上記に挙げた原料以外にも、ポリオレフィンエラストマーやアイオノマーを用いてもよい。

原料としてのポリオレフィンのメルトフローレート（ＭＦＲ）は特に限定されず任意のものを用いることができるが、１～１０ｇ／１０分であると好ましい。ＭＦＲが１ｇ／１０分未満だと原料の溶融粘度が高くなりすぎるため、製膜中の押出工程における樹脂圧力が高くなりすぎてしまい、フィルター変形等を起こしやすくなり好ましくない。一方、ＭＦＲが１０ｇ／１０分を超えると分子量が極端に低下してしまうため、製膜中に破断が起きやすくなったり、耐ブロッキング性が低下したりするおそれがある。ＭＦＲは２ｇ／１０分以上８ｇ／１０分であるとより好ましく、３ｇ／１０分以上７ｇ／１０分であるとさらに好ましい。

[0038] ポリアミドの例としては、ポリカプラミド（ナイロン６）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン６６）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共

重合体（ナイロン６／１２）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン６／６６）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン６／６６／６１０）、メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重合物（ＭＸＤ－６）、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体（非晶質ナイロン）から選ばれる樹脂の１種、もしくはこれらの２種以上を混合した混合原料などが挙げられる。また、上記に挙げたプラスチックよりなるフィルムの表面に接着改質層を設けることもできる。接着改質層の材料としては例えば、アクリル、水溶性または水分散性のポリエステル、アクリルがグラフト共重合された疎水性ポリエステルなどが挙げられる。

原料としてのポリアミドの相対粘度（ＲＶ）の下限は好ましくは２．２であり、より好ましくは２．３である。上記未満であると結晶化速度が速すぎて二軸延伸が困難となることがある。一方、ポリアミドのＲＶの上限は好ましくは４であり、より好ましくは３．９である。上記を超えると押出機への負荷などが高くなりすぎて、生産性が低下するおそれがある。なお、本発明における相対粘度とは、ポリマー０．５ｇを９７．５％硫酸５０ｍｌに溶解した溶液を用いて２５℃で測定した場合の値をいう。

[0039] 上記に挙げた種類のプラスチックを原料として、無延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれかで製膜したフィルム、または溶媒等に分散させたコーティング剤として任意に用いることができる。フィルムとして製膜する場合、機械強度を発現させるためには一軸延伸または二軸延伸であると好ましく、二軸延伸であるとさらに好ましい。この場合、後述の接着層を介して印字層と基材層を積層させてもよいし、印字層を製膜するときの押出工程で基材層を積層させてもよい。

基材層には、滑り性を良好にするために滑剤を含有させると好ましく、含有濃度は１００ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下であると好ましい。滑剤の濃度が１００ｐｐｍを下回ると滑り性が悪化するため、積層体を作製する（貼り

合わせ）際に位置ズレ等が生じるだけでなく、積層体としたときもハンドリング性が低下するため好ましくない。一方、滑剤濃度が２０００ｐｐｍを超えると、基材層の透明性が低下するため好ましくない。滑剤濃度は２００ｐｐｍ以上１９００ｐｐｍ以下であるとより好ましく、３００ｐｐｍ以上１８００ｐｐｍ以下であるとさらに好ましい。

また、基材層には、表面の印刷性や滑り性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理などを施した層を設けることも可能であり、本発明の要件を逸しない範囲で任意に設けることができる。

[0040] １．６．その他の層

本発明の包装体には、上述のレーザー印字層とシール層以外の層を有していてもよい。上記「１．１．層構成、厚み」で記載した構成を例にとり、以下では基材層、ガスバリア層（透明、不透明）、印刷層について説明する。

[0041] １．６．１．ガスバリア層

本発明の積層体へ任意に積層することのできるガスバリア層は、金属または金属酸化物を主たる構成成分とする無機薄膜から構成されることが好ましい。さらに、前記の無機薄膜からなるガスバリアに加え、無機薄膜層の下（プラスチックフィルムと無機薄膜の間）に設けるアンカーコート層、無機薄膜層の上に設けるオーバーコート層を有していてもよい。これらの層を設けることにより、ガスバリア層との密着性の向上、ガスバリア性の向上等が期待できる。

ガスバリア層の原料種は特に限定されず、従来から公知の材料を使用することができ、所望のガスバリア性等を満たすために目的に合わせて適宜選択することができる。ガスバリア層の原料種としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛、鉄、マンガン等の金属、これら金属の１種以上を含む無機化合物があり、該当する無機化合物としては、酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物等が挙げられる。これらの無機物または無機化合物は単体で用いてもよいし、複数で用いてもよい。

[0042] ガスバリア層が透明の場合、酸化ケイ素（ＳｉＯｘ）、酸化アルミニウム

（ＡｌＯｘ）を単体（一元体）または併用（二元体）で使用することができる。無機化合物の成分が酸化ケイ素と酸化アルミニウムの二元体からなる場合、酸化アルミニウムの含有量は２０質量％以上８０質量％以下であると好ましく、２５質量％以上７０質量％以下であるとより好ましい。酸化アルミニウムの含有量が２０質量％以下の場合、ガスバリア層の密度が下がり、ガスバリア性が低下する恐れがあるため好ましくない。また、酸化アルミニウムの含有量が８０質量％以上であると、ガスバリア層の柔軟性が低下してクラックが発生しやすくなり、結果としてガスバリア性が低下する恐れが生じるため好ましくない。

[0043] ガスバリア層に使用する金属酸化物の酸素／金属の元素比は、１．３以上１．８未満であればガスバリア性のバラツキが少なく、常に優れたガスバリア性が得られるため好ましい。酸素／金属の元素比は、酸素および金属の各元素の量をＸ線光電子分光分析法（ＸＰＳ）で測定し、酸素／金属の元素比を算出することで求めることができる。

本発明の積層体に好ましく用いることのできるガスバリア層の厚みは、金属または金属酸化物を蒸着させてガスバリア層として用いる場合、２ｎｍ以上１００ｎｍ以下であると好ましい。この層の厚みが２ｎｍを下回ると、ガスバリア性が低下しやすくなるため好ましくない。一方、この層の厚みが１００ｎｍを上回っても、それに相当するガスバリア性の向上効果はなく、製造コストが高くなるため好ましくない。無機薄膜層の厚みは、５ｎｍ以上９７ｎｍ以下であるとより好ましく、８ｎｍ以上９４ｎｍ以下であるとさらに好ましい。

[0044] ガスバリア層を金属箔とする場合は、金属箔の厚みが３μｍ以上１００μｍ以下であると好ましい。この層の厚みが３μｍを下回ると、ガスバリア性が低下しやすくなるため好ましくない。一方、この層の厚みが１００ｎｍを上回っても、それに相当するガスバリア性の向上効果はなく、製造コストが高くなるため好ましくない。無機薄膜層（金属箔）の厚みは、５μｍ以上９７μｍ以下であるとより好ましく、８μｍ以上９４μｍ以下であるとさらに

好ましい。

ガスバリア層が不透明の場合、アルミニウム箔の接着、またはアルミニウムの蒸着によりガスバリア層を形成することができる。アルミニウム箔の厚みは１μｍ以上１００μｍ以下であると好ましい。

[0045] このようにして設けたガスバリア積層体は、温度４０℃、相対湿度９０％ＲＨ環境下での水蒸気透過度が０．０５［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］以上４［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］以下であると好ましい。水蒸気透過度が４［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］を超えると、内容物を含む包装体として使用した場合に、内容物のシェルフライフが短くなってしまうため好ましくない。一方、水蒸気透過度が０．０５［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］より小さい場合はガスバリア性が高まり、内容物のシェルフライフは長くなるため好ましいが、現状の技術水準では０．０５［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］が下限である。水蒸気透過度の下限が０．０５［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］であっても実用上は十分といえる。水蒸気透過度の上限は３．８［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］であると好ましく、３．６［ｇ／（ｍ^2・ｄ）］であるとより好ましい。

また、ガスバリア積層体は、温度２３℃、相対湿度６５％ＲＨ環境下での酸素透過度が０．０５［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］以上４［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］以下であると好ましい。酸素透過度が４［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］を超えると、内容物のシェルフライフが短くなってしまうため好ましくない。一方、酸素透過度が０．０５［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］より小さい場合はガスバリア性が高まり、内容物のシェルフライフは長くなるため好ましいが、現状の技術水準では酸素透過度が０．０５［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］が下限である。酸素透過度の下限が０．０５［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］であっても実用上は十分といえる。酸素透過度の上限は３．８［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］であると好ましく、３．６［ｃｃ／（ｍ^2・ｄ・ａｔｍ）］であるとより好ましい。

[0046] また、本発明の積層体を用いたガスバリア性積層体（この項では、これらをまとめて「積層体」と呼ぶ）は、上記のガスバリア層を積層した上に、耐

擦過性やさらなるガスバリア性の向上等を目的としてオーバーコート層を設けることもできる。

オーバーコート層の種類は特に限定されないが、ウレタン系樹脂とシランカップリング剤からなる組成物、有機ケイ素およびその加水分解物からなる化合物、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する水溶性高分子等、従来から公知の材料を使用することができ、所望のガスバリア性等を満たすために目的に合わせて適宜選択することができる。

また、オーバーコート層は、本発明の目的を損なわない範囲で、帯電防止性、紫外線吸収性、着色、熱安定性、滑り性等を付与する目的で、各種添加剤が１種類以上添加されていてもよく、各種添加剤の種類や添加量は、所望の目的に応じて適宜選択することができる。

[0047] １．６．２．印刷層

レーザー照射による印字以外に、意匠性を向上させる目的で文字や図柄を設けてもよい。これらの文字や図柄を構成する材料としては、グラビア印刷用のインキやフレキソ印刷用のインキ等、公知のものを用いることができる。印刷層数は１層であってもよく、複数層であってもよい。印刷を複数色にして意匠性を向上させるためには、複数層からなる印刷層があると好ましい。印刷層は、最表層、中間層いずれに位置しても構わない。

[0048] ２．包装体の特性

２．１．カラーＬ＊値の差（非印字部－印字部）

本発明の包装体は、印字部と非印字部のカラーＬ＊値の差の絶対値（以下、単に「Ｌ＊値の差」と称することがある）が１．０以上１０．０以下となる必要がある。この差が１．０未満であると、印字部と非印字部の色調が近くなり、印字を視認することが困難となる。一方、Ｌ＊値の差が１０．０を超えると印字は視認しやすくなるが、その分だけレーザー照射のパワーを上げる必要があり、包装体へのダメージが大きくなって穴あきなどの問題が起こりやすくなるため好ましくない。Ｌ＊値の差は１．５以上９．５以下であるとより好ましく、２．０以上９．０以下であるとさらに好ましい。

[0049] ２．２．シール層同士の接着強度

本発明の包装体は、シール層同士が接着された部分の剥離強度（以下、シール強度と記載することがある）が２Ｎ／１５ｍｍ以上８０Ｎ／１５ｍｍ以下となる必要がある。シール強度が２Ｎ／１５ｍｍ未満であると、シール部分が容易に剥離されるため好ましくない。シール強度は３Ｎ／１５ｍｍ以上であるとより好ましく、４Ｎ／１５ｍｍ以上であるとさらに好ましい。シール強度が大きいほど包装体としたときの封緘性が増して好ましいが、現状得られる上限は８０Ｎ／１５ｍｍ程度である。シール強度は４０Ｎ／１５ｍｍであっても実用上は十分好ましいものといえる。

[0050] ２．３．ラミネート強度

本発明の包装体は、レーザー印字層と、そのいずれか一方の片側に隣接する層との間のラミネート強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上１０Ｎ／１５ｍｍ以下の必要がある。ラミネート強度が２Ｎ／１５ｍｍを下回ると、デラミネーションが起こりやすくなるだけでなく、シール強度も２Ｎ／１５ｍｍを下回りやすくなるため好ましくない。一方、ラミネート強度は１０Ｎ／１５ｍｍを超えても包装体の性能としては好ましいものであるが、現状得られる上限は１０Ｎ／１５ｍｍ程度である。ラミネート強度は４Ｎ／１５ｍｍ程度であっても実用上は十分好ましいものといえる。また、「１．１．層構成、厚み」で例示した構成のうち、ラミ層が２つ以上存在する場合、それぞれのラミ層におけるラミネート強度の差（ラミ層が３つ以上存在する場合は、ラミネート強度の差が最も大きいもの）が１．５Ｎ／１５ｍｍ以下であると好ましい。各ラミ層間のラミネート強度の差が１．５Ｎ／１５ｍｍを超えると、最もラミネート強度の低いラミ層でデラミネーションが起きやすくなってしまうため好ましくない。これは、最もラミネート強度の低いラミ層で部分的な剥がれ（切欠）が発生すると、そこに応力が集中してデラミネーションが起きやすくなると考えられる。各ラミ層間のラミネート強度の差を１．５Ｎ／１５ｍｍ以下とすることにより、あるラミ層で切欠が生じたとしても、応力の集中を回避しやすくなり、デラミネーションを食い止めやすくなると考えられ

る。

ラミネート強度の差は１Ｎ／１５ｍｍ以下であるとより好ましく、０．５Ｎ／１５ｍｍ以下であるとさらに好ましく、０Ｎ／１５ｍｍであると特に好ましい。各ラミ層間のラミネート強度の差が０Ｎ／１５ｍｍであると、各ラミ層間のラミネート強度がすべて同じになるため、デラミネーションが起きにくくなり好ましい。

[0051] ２．４．印字の大きさ

本発明の包装体にレーザーで形成される印字の大きさは、高さ、または幅いずれかが０．２ｍｍ以上１００ｍｍ以下であると好ましい。人間の目の分解能は０．２ｍｍ程度と言われており、文字の大きさが０．２ｍｍを下回るとカラーＬ＊値の差が１．０未満となりやすく、印字を認識するのが困難となる。一方、印字の大きさが１００ｍｍを上回ると印字を認識するのが容易となって好ましいものの、印字サイズがあまりに大きすぎると包装体に記載される情報量が少なくなってしまうため好ましくない。印字の大きさは０．５ｍｍ以上９０ｍｍ以下であるとより好ましく、１ｍｍ以上８０ｍｍ以下であるとさらに好ましい。

[0052] ２．５．熱収縮率

本発明の包装体は、最内層同士がシールされていない任意の部分を切り取って１５０℃の熱風中で３０分間に亘って処理したとき、包装体平面の任意の少なくとも一方向における熱収縮率が－５％以上５％以下であると好ましい。熱収縮率が５％を超えると、ボイルやレトルトなどの熱水処理や電子レンジによる温め等、高温環境下に置かれたときに変形が大きくなって元の形状を保てなくなり、包装体のデザイン性を著しく損なうため好ましくない。一方、温湯熱収縮率が－５％を下回る場合、包装体が伸びることを意味しており、熱収縮率が高い場合と同様に包装体が元の形状を維持できにくくなるため好ましくない。包装体の熱収縮率は－４％以上４％以下であるとより好ましく、－３％以上３％以下であるとさらに好ましい。

[0053] ２．６．引張破断強度

本発明の包装体は、最内層同士がシールされていない任意の部分を切り取って包装体平面の任意の少なくとも一方向において引張破断強度を測定したとき、これが４０ＭＰａ以上４００ＭＰａであると好ましい。引張破断強度が４０ＭＰａを下回ると、包装体が外部からの張力によって容易に破断するため好ましくない。引張破断強度の下限は５０ＭＰａであるとより好ましく、６０ＭＰａであるとさらに好ましい。一方、引張破断強度が４００ＭＰａを超えると機械強度としては好ましいものであるが、本発明の技術水準では４００ＭＰａが上限である。引張破断強度は３００ＭＰａであっても実用上は十分である。

[0054] ３．製造条件

３．１．プラスチックフィルム層（レーザー印字層、シール層、その他の層）

本発明の包装体を構成するレーザー印字層とシール層、またその他の層は、以下に記載される方法・条件で製造することができる。以下では、主にレーザー印字層を例に挙げて説明する。

[0055] ３．１．１．原料混合、供給

本発明の包装体に含まれるレーザー印字層を製造するにあたり、上記「１．２．１．レーザー印字顔料の種類、添加量、添加方法」で記載したレーザー印字顔料を添加する必要がある。

レーザー印字顔料は金属であるため、通常はフィルムを構成する樹脂よりも比重が大きい。押し出し機に比重の異なる２種以上の原料を混合して投入すると、原料の供給にバラツキ（偏析）が生じやすくなる。このバラツキを防止するため、押出機直上の配管やホッパーに攪拌機を設置する、またはベース樹脂の充填された押出機直上ホッパーの内部に配管（インナーパイプ）を挿入してレーザー印字顔料を供給する、原料の粒体圧をカットする陣笠を各原料ホッパーに設置する等の対策を講じて溶融押出しをすることが好ましい。

[0056] ３．１．２．溶融押し出し（共押し出しによる積層）

レーザー印字層は、上記「３．１．１．原料混合、供給」で供給された原料を押出機より溶融押し出しして未延伸のフィルムを形成し、それを以下に示す所定の工程を経て得ることができる。なお、押し出し工程でレーザー印字層と一緒にシール層や基材層を積層してもよく、各層は任意のタイミングで積層させることができる。溶融押し出し時に積層させるには共押し出し法を採用するのが好ましい。これは各層の原料となる樹脂をそれぞれ別々の押し出し機によって溶融押し出しし、樹脂流路の途中でフィードブロック等を用いて接合させる方法である。また、レーザー印字層を押し出した後から巻き取りまでの任意の工程において、シール層となる樹脂をスロットダイから溶融押出して積層させる押出ラミネートを採用してもよい。

原料樹脂の溶融押出の方法としては公知の方法を用いることができ、バレルとスクリューが具備された押出機を用いる方法が好ましい。溶融時に水分の影響で分解する原料（ポリエステル、ポリアミド等）の場合はあらかじめ、ホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて水分率が１００ｐｐｍ以下、より好ましくは９０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは８０ｐｐｍ以下となるまで乾燥するのが好ましい。そのように原料を乾燥させた後、押出機によって溶融された樹脂を急冷することにより未延伸フィルムを得ることができる。押し出しはＴダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用することができる。

その後、押し出しで溶融されたフィルムを急冷することにより、未延伸のフィルムを得ることができる。なお、溶融樹脂を急冷する方法としては、溶融樹脂を口金から回転ドラム上にキャストして急冷固化することにより実質的に未配向の樹脂シートを得る方法を好適に採用することができる。

[0057] レーザー印字層となるフィルムは、無延伸、一軸延伸（縦（長手）方向、横（幅）方向のいずれか少なくとも一方向への延伸）、二軸延伸いずれの方式で製膜されてもよい。ただし、機械強度を考慮すると、一軸延伸であると好ましく、二軸延伸であるとより好ましい。延伸フィルムとすることにより、レーザー印字顔料を用いることよる機械的強度や伸度の低下を防止するこ

とができる。基材層についても同様に、一軸延伸であると好ましく、二軸延伸であるとより好ましい。ただし、シール層についてはシール強度を発現させるために無延伸であると好ましい。

以下では、最初に縦延伸、次に横延伸を実施する縦延伸-横延伸による逐次二軸延伸法に主眼を置いて説明するが、順番を逆にする横延伸－縦延伸であっても、主配向方向が変わるだけなので構わない。また、縦方向と横方向を同時に延伸する、同時二軸延伸法でも構わない。

[0058] ３．１．３．第一（縦）延伸

第一方向（縦または長手方向）の延伸は、フィルムを複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へと導入するとよい。縦延伸にあたっては、予熱ロールでフィルムを予備加熱することが好ましい。予備加熱の温度としては、フィルムを構成するプラスチックのＴｇを基準として、ガラス転移温度Ｔｇ～融点Ｔｍ＋５０℃の間で設定する。予備加熱温度がＴｇよりも低いと、縦方向に延伸する際に延伸しにくくなり、破断が生じやすくなるため好ましくない。また、加熱温度がＴｍ＋５０℃より高いと、ロールにフィルムが粘着しやすくなり、フィルムが巻き付きやすくなるため好ましくない。

フィルムがＴｇ～Ｔｍ＋５０℃になったら縦延伸を行う。縦延伸倍率は、１倍以上５倍以下とすると良い。１倍は縦延伸をしていないということなので、横一軸延伸フィルムを得るには縦の延伸倍率を１倍に、二軸延伸フィルムを得るには１．１倍以上の縦延伸となる。縦延伸倍率を１．１倍以上とすることによって、印字層中に空洞が発現するため好ましい。縦延伸倍率の上限は何倍でも構わないが、あまりに高い縦延伸倍率だと次の横延伸で破断が生じやすくなるので１０倍以下であることが好ましい。縦延伸倍率は１．２倍以上９．８倍以下であるとより好ましく、１．４倍以上９．６倍以下であるとさらに好ましい。

[0059] ３．１．４．第二（横）延伸

第一（縦）延伸の後、テンター内でフィルムの幅方向（長手方向と直交する方向）の両端際をクリップによって把持した状態で、Ｔｇ～Ｔｍ＋５０℃

で２～１３倍程度の延伸倍率で横延伸を行うのが好ましい。横方向の延伸を行う前には、予備加熱を行っておくことが好ましく、予備加熱は表示材料または包装体表面温度がＴｇ～Ｔｍ＋５０℃になるまで行うとよい。
横延伸倍率は２．２倍以上１２．８倍以下であるとより好ましく、２．４倍以上１２．６倍以下であるとより好ましい。なお、縦延伸と横延伸では、延伸速度が異なる（縦延伸の方が延伸速度は速い）ため、好ましい延伸倍率の範囲は異なる。縦延伸と横延伸の倍率を掛け合わせた面積倍率は、２．２倍以上６４倍であると好ましい。

横延伸の後は、フィルムを積極的な加熱操作を実行しない中間ゾーンを通過させることが好ましい。テンターの横延伸ゾーンに対し、その次の最終熱処理ゾーンでは温度が高いため、中間ゾーンを設けないと最終熱処理ゾーンの熱（熱風そのものや輻射熱）が横延伸工程に流れ込んでしまう。この場合、横延伸ゾーンの温度が安定しないため、物性にバラツキが生じてしまう。そこで、横延伸後のフィルムは中間ゾーンを通過させて所定の時間を経過させた後、最終熱処理を実施するのが好ましい。この中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、フィルムの走行に伴う随伴流、横延伸ゾーンや最終熱処理ゾーンからの熱風を遮断することが重要である。中間ゾーンの通過時間は、１秒～５秒程度で充分である。１秒より短いと、中間ゾーンの長さが不充分となって、熱の遮断効果が不足する。一方、中間ゾーンは長い方が好ましいが、あまりに長いと設備が大きくなってしまうので、５秒程度で充分である。

[0060] ３．１．５．熱処理

中間ゾーンの通過後は熱処理ゾーンにて、１００～２８０℃で熱処理すると好ましい。熱処理ではフィルムの結晶化を促進されるため、延伸工程で生じた熱収縮率を低減できるだけでなく、引張破断強度が増加しやすくなる。熱処理温度が１００℃未満であると、フィルムの熱収縮率が増加しやすくなるため好ましくない。一方、熱処理温度が２８０℃を超えるとフィルムが融

解しやすくなり、引張破断強度が低下しやすくなるため好ましくない。熱処理温度は１１０℃～２７０℃であるとより好ましく、１２０℃～２６０℃であるとさらに好ましい。

熱処理ゾーンの通過時間は２秒以上２０秒以下であると好ましい。通過時間が２秒以下であると、フィルムの表面温度が設定温度に到達しないまま熱処理ゾーンを通過してしまうため、熱処理の意味をなさなくなる。通過時間は長ければ長いほど熱処理の効果が上がるため、５秒以上であるとより好ましい。ただし、通過時間を長くしようとすると、設備が巨大化してしまうため、実用上は２０秒以下であれば充分である。

[0061] 熱処理の際、テンターのクリップ間距離を任意の倍率で縮めること（幅方向へのリラックス）によって幅方向の熱収縮率を低減させることができる。そのため、最終熱処理では、０％以上１０％以下の範囲で幅方向へのリラックスを行うと好ましい（リラックス率０％はリラックスを行わないことを指す）。幅方向へのリラックス率が高いほど幅方向の収縮率は下がるものの、リラックス率（横延伸直後のフィルムの幅方向への収縮率）の上限は使用する原料や幅方向への延伸条件、熱処理温度によって決まるため、これを超えてリラックスを実施することはできない。本発明の表示材料を構成するレーザー印字層においては、幅方向へのリラックス率は１０％が上限である。また、熱処理の際に、長手方向におけるクリップ間距離を任意の倍率で縮めること（長手方向へのリラックス）も可能である。

[0062] ３．１．６．冷却

熱処理ゾーン通過後は、冷却ゾーンにて１０℃以上５０℃以下の冷却風を用いて、通過時間２秒以上２０秒以下でフィルムを冷却するのが好ましい。

後は、フィルム両端部を裁断除去しながら巻き取れば、フィルムロールが得られる。

[0063] ３．２．ラミネート

本発明の包装体に用いる積層体を製造する際、レーザー印字層とシール層やその他の層（必要に応じて、いずれかの層に積層されたガスバリア層、ア

ンカーコート層、オーバーコート層を含む）を上記「３．１．フィルムの製造条件」で記載した方法で別々に製膜した後に積層させる場合、積層方法は特に限定されず、「１．４．ラミネート剤」で記載したようなラミネート剤を用いて従来公知のドライラミネートや押出ラミネートにより隣接する層同士をラミネートすることができる。本発明でレーザー印字層とシール層やその他の層を積層するには、ラミネート剤をいずれか一方の層に塗布した後、もう一方の層をラ塗布面に貼りあわせ、乾燥させて溶剤を揮発させる方法が挙げられる。乾燥条件は、ラミネート剤によって異なるが、例えば４０℃環境下で１日以上放置する等によりラミネート剤が硬化する。

[0064] ３．３．ガスバリア層

ガスバリア層の成膜方法は特に限定されず、本発明の目的を損なわない限り公知の製造方法を採用することができる。公知の製造方法の中でも、蒸着法を採用することが好ましい。蒸着法としての例は、真空蒸着法、スパッター法、イオンプレーティングなどのＰＶＤ法（物理蒸着法）、あるいは、ＣＶＤ法（化学蒸着法）などが挙げられる。これらの中でも、真空蒸着法と物理蒸着法が好ましく、生産の速度や安定性の観点からは特に真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法における加熱方式としては、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱等を用いることができる。また、反応性ガスとして、酸素、窒素、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を用いたりしてもよい。また、基板にバイアス等を加える、基板温度を上昇あるいは冷却する等、本発明の目的を損なわない限りは成膜条件を変更してもよい。

[0065] ここでは、真空蒸着法によるガスバリア層の成膜方法を説明する。ガスバリア層を成膜する際、本発明の積層体をガスバリア層の製造装置へ金属ロールを介して搬送する。ガスバリア層の製造装置の構成例としては、巻き出しロール、コーティングドラム、巻き取りロール、電子ビーム銃、坩堝、真空ポンプからなる。積層体は巻き出しロールにセットされ、コーティングドラムを経て巻き取りロールで巻き取られる。積層体のパスライン（ガスバリア

層の製造装置内）は真空ポンプによって減圧されており、坩堝にセットされた無機材料が電子銃から発射されたビームによって蒸発し、コーティングドラムを通る積層体へと蒸着される。無機材料の蒸着の際、積層体には熱がかかり、さらに巻き出しロールと巻き取りロールの間で張力も加えられる。積層体にかかる温度が高すぎると、積層体の熱収縮が大きくなるだけでなく、軟化が進むため、張力による伸長変形も起こりやすくなる。さらに、蒸着工程を出た後に積層体の温度降下（冷却）が大きくなり、膨張後の収縮量（熱収縮とは異なる）が大きくなり、ガスバリア層にクラックが生じて所望のガスバリア性を発現しにくくなるため好ましくない。一方、積層体にかかる温度は低いほど、積層体の変形は抑制されるため好ましいものの、無機材料の蒸発量が少なくなることでガスバリア層の厚みが低下するため、所望のガスバリア性を満たせなくなる懸念が生じる。積層体にかかる温度は１００℃以上１８０℃以下であると好ましく、１１０℃以上１７０℃以下であるとより好ましく、１２０℃以上１６０℃以下であるとさらに好ましい。

また、不透明ガスバリア層としてアルミニウム箔を接着させる場合、上記「１．４．接着層」で挙げた方法で接着することができる。

[0066] ３．４．オーバーコート層

オーバーコート層を成膜する際、積層体をコーティング設備へ金属ロールを介して搬送する。設備の構成例としては、巻き出しロール、コーティング工程、乾燥工程、巻き取り工程が挙げられる。オーバーコートの際、巻き出しロールにセットされた積層体が金属ロールを介してコーティング工程と乾燥工程を経て、最終的に巻き取りロールまで導かれる。コーティング方法は特に限定されず、グラビアコート法、リバースコート法、ディッピング法、ローコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、グラビアオフセット法、ダイコート法、バーコート法等、従来公知の方法を採用でき、所望の目的に応じて適宜選択することができる。これらの中でも、グラビアコート法、リバースコート法、バーコート法が生産性の観点で好ましい。乾燥方法は、熱風乾燥、熱ロール乾燥、高周波

照射、赤外線照射、ＵＶ照射など、加熱する方法を１種類あるいは２種類以上組み合わせて用いることができる。

[0067] 乾燥工程では積層体が加熱され、さらに金属ロール間で張力も加えられる。乾燥工程で積層体が加熱される温度が高すぎると、積層体の熱収縮が大きくなるだけでなく、軟化が進むため、張力による伸長変形も起こりやすくなり、積層体のガスバリア層にクラックが生じやすくなる。さらに、乾燥工程を出た後に積層体の温度降下（冷却）が大きくなり、その分だけ膨張後の収縮量（熱収縮とは異なる）が大きくなり、ガスバリア層やオーバーコート層にクラックが生じて所望のガスバリア性を満たしにくくなるため好ましくない。一方、積層体が加熱される温度は低いほど、積層体の変形は抑制されるため好ましいものの、コーティング液の溶媒が乾燥されにくくなるため、所望のガスバリア性を満たせなくなる懸念が生じる。積層体が加熱される温度は６０℃以上２００℃以下であると好ましく、８０℃以上１８０℃以下であるとより好ましく、１００℃以上１６０℃以下であるとさらに好ましい。

[0068] ３．５．包装体

本発明の包装体の形状・製袋方法としては、従来公知の技術を任意に採用することができる。包装体の形状としては例えば、縦ピロー、横ピロー、三方シール袋、四方シール袋、ガゼット袋、スティック包装、スタンディングパウチといった袋などが挙げられる。「１．包装体の構成」で記載した各層やラミネート剤を用いて積層体を作製した後、この積層体の最内層同士をシールすることによって製袋することができる。シールの方法としては、ヒートシールやインパルスシールなどの熱シール、またはホットメルト等の接着剤を用いていてもよく、最内層同士のシール強度が規定の範囲内にある限りは、シール層の接着性能に応じて任意に選択することができる。

[0069] ３．６．レーザー印字条件

本発明の包装体にレーザーで印字するにあたって使用できるレーザーの種類（波長）としては、例えばＣＯ２レーザー（１０６００ｎｍ）、ＹＡＧレーザー（１０６４ｎｍ）、ＹＶＯ$_4$レーザー（１０６４ｎｍ）、ファイバーレ

ーザー（１０６４、１０９０ｎｍ）、グリーンレーザー（５３２ｎｍ）、ＵＶレーザー（３５５ｎｍ）が挙げられる。これらの中で、本発明の印字に用いるレーザーの種類としては特に限定されないが、ＣＯ２レーザーはプラスチックを焼き切るために使用されることが多く、本発明の趣旨である印字とは異なる目的で使用されることが多いため、レーザー源としては好ましくない。ＹＡＧレーザー、ＹＶO_4レーザー、ファイバーレーザー、グリーンレーザー、ＵＶレーザーがレーザー源として好ましく、ＹＡＧレーザー、ファイバーレーザー、ＵＶレーザーがより好ましい。レーザー印字には市販の装置を使用することができ、代表例として、ブラザーインダストリアルプリンティング社製ＬＭ－２５５０（ＹＡＧレーザー）、オムロン製ＭＸ－Ｚ２０００Ｈ－Ｖ１（ファイバーレーザー）、トロテック製８０２８　Ｔｒｏｔｅｃ　Ｓｐｅｅｄｙ　１００　ｆｌｅｘｘ（ファイバーレーザー）、キーエンス製ＭＤ－Ｘ１０００（ＹＶＯ４レーザー）、ＭＤ－Ｕ１０００Ｃ（ＵＶレーザー）等が挙げられる。

レーザーの印字条件については、装置メーカーや機種ごとに仕様や設定できる条件が異なっており、さらに印字するフィルムによっても異なるため一概にはいえないが、キーエンス製ＭＤ－Ｕ１０００Ｃ（ＵＶレーザー、波長３５５ｎｍ）を例として挙げれば以下の通りである。

[0070] レーザーパワーは装置仕様最大１３Ｗに対して出力２０％以上８０％以下が好ましい。出力２０％未満であると印字濃度が低下してしまい、視認性が低下するため好ましくない。出力が８０％以上であると、表示体に穴あきが発生してしまうため好ましくない。出力は２５％以上７５％以下であるとより好ましく、３０％以上７０％以下であるとさらに好ましい。パルス周波数は、１０ｋＨｚ以上１００ｋＨｚ以下であると好ましい。周波数が１０ｋＨｚを下回る場合、１照射あたりのレーザーエネルギーが高くなってしまい印字部の厚み減少率が８０ｖｏｌ％を上回りやすくなるため好ましくない。反対に周波数が１００ｋＨｚを上回ると、印字部の厚み減少率は８０ｖｏｌ％以下としやすくなるが、印字部のカラーＬ＊値の差を１以上とするのが困難

となる場合がある。１５ｋＨｚ以上９５ｋＨｚ以下であるとより好ましく、２０ｋＨｚ以上９０ｋＨｚ以下であるとさらに好ましい。スキャンスピードは、１０ｍｍ／秒以上３０００ｍｍ／秒以下であると好ましい。スキャンスピードが１０ｍｍ／秒を下回ると印字速度が極端に低下するため、表示体の生産速度が遅くなり好ましくない。一方、スキャンスピードが３０００ｍｍ／秒を上回ると、印字濃度が低下してカラーＬ＊値の差を１以上としにくくなるため好ましくない。スキャンスピードは１００ｍｍ／秒以上２９００ｍｍ／以下であるとより好ましく、２００ｍｍ／秒以上２８００ｍｍ／以下であるとさらに好ましい。

実施例

[0071] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例の態様に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

[0072] ＜ポリオレフィン原料＞

＜ポリオレフィンＡ＞

ポリオレフィンＡとして、住友化学株式会社製ＦＳ２０１１ＤＧ３を用いた。

＜ポリオレフィンＢ＞

ポリオレフィンＢとして、住友化学株式会社製ＦＳ７０５３Ｇ３を用いた。

＜ポリオレフィンＣ＞

ポリオレフィンＡにＣａＣＯ３を６０質量%練りこみ、ポリオレフィンＣとした。

＜ポリオレフィンＤ＞

ポリオレフィンＡにＴｉＯ２を６０質量%練りこみ、ポリオレフィンＤとした。

[0073] ＜ポリエステル原料＞

[ポリエステルＡ]

ポリエステルＡとして、東洋紡株式会社製ＲＥ５５３を用いた。

［ポリエステルＢ］

ポリエステルＢとして、ポリエステルＡにＴｉＯ２を５０質量%練りこみ、ポリエステルＢとした。

［ポリエステルＣ］

ポリエステルＣとして、ポリエステルＡにレーザー顔料「ＴＯＭＡＴＥＣ　ＣＯＬＯＲ４２－９２０Ａ（主成分Bi_2O_3）」（東罐マテリアル・テクノロジー社製）を質量比９５：５で混合（ドライブレンド）してスクリュー押出機に投入し、２７５℃で加熱して溶融・混合させた。この溶融樹脂をストランドダイから円柱状に連続的に吐出し、ストランドカッターで裁断することによってチップ状のポリエステルＣ（マスターバッチ）を得た。

［ポリエステルＤ］

ポリエステルＤとして、東洋紡株式会社製ＲＥ５５５（ＳｉＯ２を７０００ｐｐｍ練りこんだマスターバッチ）を用いた。

各ポリオレフィン原料、ポリエステル原料の組成を表１に示す。

[0074]

[表1]

原料名	樹脂種	レーザー印字顔料	
		種類	添加量
ポリオレフィンA	ポリプロピレン	なし	—
ポリオレフィンB	プロピレン-エチレン共重合体	なし	—
ポリオレフィンC	ポリプロピレン	$CaCO_3$	60wt%
ポリオレフィンD	ポリプロピレン	TiO_2	60wt%
ポリオレフィンE	ポリメチルペンテン70wt%／ポリスチレン30wt%	なし	—
ポリエステルA	ポリエチレンテレフタレート	なし	—
ポリエステルB	ポリエチレンテレフタレート	TiO_2	50wt%
ポリエステルC	ポリエチレンテレフタレート	Bi_2O_3	5wt%
ポリエステルD	ポリエチレンテレフタレート	SiO_2	7000ppm

[0075] [フィルム１]

Ａ層の原料としてポリオレフィンＡとポリオレフィンＣとポリオレフィンＤを質量比４０：５０：１０で混合し、Ｂ層の原料としてポリオレフィンＡとポリオレフィンＢとポリオレフィンＣを質量比１０：７０：２０で混合した。

Ａ層及びＢ層の混合原料はそれぞれ別々のスクリュー押出機に投入して溶融させてＴダイからせん断速度１０００ｓｅｃ－１で押し出した。それぞれの溶融樹脂は、流路の途中でフィードブロックによって接合させてＴダイより吐出し、表面温度３０℃に設定したチルロール上で冷却しながらドラフト比１．２で引き取って未延伸の積層フィルムを得た。積層フィルムは中心層がＡ層、両方の最表層がＢ層（Ｂ／Ａ／Ｂの２種３層構成）となるように溶融樹脂の流路を設定し、Ａ層とＢ層の厚み比率が９０／１０（Ｂ／Ａ／Ｂ＝５／９０／５）となるように吐出量を調整した。

冷却固化して得た未延伸の積層フィルムを複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が１２５℃になるまで予備加熱した後に４倍に延伸した。

縦延伸後のフィルムを横延伸機（テンター）に導いて表面温度が１６０℃になるまで８秒間の予備加熱を行った後、幅方向（横方向）に９．８倍延伸した。横延伸後のフィルムはそのまま中間ゾーンに導き、１．０秒で通過させた。なお、テンターの中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、熱処理ゾーンからの熱風と横延伸ゾーンからの熱風を遮断した。

その後、中間ゾーンを通過したフィルムを熱処理ゾーンに導き、１６５℃で９秒間熱処理した。このとき、熱処理を行うと同時にフィルム幅方向のクリップ間隔を狭めることにより、幅方向に３％リラックス処理を行った。最終熱処理ゾーンを通過後はフィルムを３０℃の冷却風で５秒間冷却した。両縁部を裁断除去して幅４００ｍｍでロール状に巻き取ることによって、厚さ７０μｍの二軸延伸フィルムを所定の長さにわたって連続的に製造した。得られたフィルムの特性は上記の方法によって評価した。製造条件を表２示す。

[0076] ［フィルム２～４］

フィルム２～４もフィルム１と同様にして、各種条件を変更したフィルム

を連続的に製膜した。各フィルムの製造条件を表２に示す。

［フィルム５～８］

フィルム５には無延伸のポリプロピレンフィルムである東洋紡株式会社製パイレンフィルムＣＴ（登録商標）Ｐ１１２８－３０μｍを、フィルム６には無延伸の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムである東洋紡株式会社製リックスフィルム（登録商標）Ｌ４１０２－３０μｍを、フィルム７には二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムである東洋紡株式会社製エステルフィルム（登録商標）Ｅ５１０２－１２μｍを、フィルム８にはは二軸延伸したポリアミドフィルムである東洋紡株式会社製ハーデンフィルム（登録商標）Ｎ１１０２－１５μｍを使用した。各フィルムの名称を表２に示す。

[0077]

[表2]

		フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4	フィルム5	フィルム6	フィルム7	フィルム8
A層の原料組成[質量%]	ポリオレフィンA	40	55	0	0	P1128	L4102	E5102	N1102
	ポリオレフィンB	0	0	0	0				
	ポリオレフィンC	50	20	0	0				
	ポリオレフィンD	10	25	0	0				
	ポリオレフィンE	0	0	7	0				
	ポリエステルA	0	0	88	90				
	ポリエステルB	0	0	5	0				
	ポリエステルC	0	0	0	3				
	ポリエステルD	0	0	0	7				
B層の原料組成[質量%]	ポリオレフィンA	10	30	0	—				
	ポリオレフィンB	70	70	0	—				
	ポリオレフィンC	20	0	0	—				
	ポリオレフィンD	0	0	0	—				
	ポリオレフィンE	0	0	0	—				
	ポリエステルA	0	0	60	—				
	ポリエステルB	0	0	30	—				
	ポリエステルC	0	0	0	—				
	ポリエステルD	0	0	10	—				
A層のレーザー顔料	種類	TiO_2／$CaCO_3$	TiO_2／$CaCO_3$	TiO_2	Bi_2O_3				
	添加量[wt%]	6.0／30	15／12	2.5	0.15				
B層のレーザー顔料	種類	$CaCO_3$	なし	TiO_2	—				
	添加量[wt%]	12	—	15	—				
レーザー印字層の樹脂含有量[wt%]		85.6	73	91.25	99.85				
層構成		B/A/B	B/A/B	B/A/B	A				
各層の厚み比率[vol%]		5/90/5	20/60/20	25/50/25	100				
長手方向への延伸（縦延伸）	延伸温度[℃]	125	120	90	90				
	延伸倍率	4.0	4.7	3.1	3.5				
幅方向への延伸（横延伸）	延伸温度[℃]	160	145	125	105				
	延伸倍率	9.8	10.1	4.2	3.8				
熱処理	温度[℃]	165	160	230	230				
	リラックス率（幅方向）[%]	3	8	6	3				
フィルムの厚み[μm]		70	35	100	50	30	30	12	15

[0078] [実施例１]

フィルム１の上に、ウレタン系２液硬化型接着剤（三井化学社製「タケラック（登録商標）Ａ５２５Ｓ」と「タケネート（登録商標）Ａ５０」を重量比１３．５：１の割合で配合）を用いてドライラミネート法により、フィルム５と貼りあわせ、４０℃にて４日間エージングすることで積層体を得た。このとき、接着層の厚みは３μｍであった。

この積層体を１５ｃｍ四方の大きさにカットし、シーラントとなるフィルム５が内側になるように２枚を重ね合わせ、積層体の３辺をヒートシールにより接着して内寸は１３ｃｍの袋を作製した。なお、このときのヒートシール条件は、温度１４０℃、圧力０．２ＭＰａ、時間１秒、シール幅１．０ｃｍとした。

得られた袋には、波長３５５ｎｍのＵＶレーザー（キーエンス社製レーザーマーカー　ＭＤ－Ｕ１０００Ｃ）を用いて、パルス周波数４０ｋＨｚ、スキャンスピード２０００ｍｍ／分、出力３０％でフィルムの中央部に「１２３４５ＡＢＣＤＥ」と印字した。１文字あたりの大きさは、高さ約５ｍｍ×幅約３ｍｍとした。

得られた包装体の層構成、物性評価結果を表３に示す。

[0079] ［実施例２］

フィルム７の片側に、蒸着源としてアルミニウムを用いて、真空蒸着機にて酸素ガスを導入しながら真空蒸着法で酸化アルミニウム（Al_2O_3）薄膜をガスバリア層として成膜した。ガスバリア層の厚みは１０ｎｍであった。フィルム７のガスバリア層側とフィルム１とを、実施例１と同様の方法で貼りあわせた。この貼り合わせたフィルムのフィルム１側に、上記と同様にしてさらにフィルム６を貼り合わせて積層体を作製した。

この積層体を、実施例１と同様の方法で３辺をヒートシールして袋を作製し、波長１０６４ｎｍのファイバーレーザー（トロテック社製レーザーマーカー　８０２８　Ｔｒｏｔｅｃ　Ｓｐｅｅｄｙ　１００　ｆｌｅｘｘ）を用いて、パルス周波数３０ｋＨｚ、スキャンスピード１５００ｍｍ／分、出力８０％でフィルムの中央部に「１２３４５ＡＢＣＤＥ」と印字して表示体を作製した。１文字あたりの大きさは、高さ約８ｍｍ×幅約５ｍｍとした。

得られた包装体の層構成、物性評価結果を表３に示す。

[0080] ［実施例３～６、比較例１、２］

実施例３～６、比較例１、２も実施例１または２と同様にして、使用するフィルムの種類、レーザー源・照射条件を種々変更して表示体を作製した。

ＵＶレーザーにはすべてキーエンス社製レーザーマーカー　ＭＤ－Ｕ１００ＯＣを用い、ファイバーレーザーにはすべてトロテック社製レーザーマーカー８０２８　Ｔｒｏｔｅｃ　Ｓｐｅｅｄｙ　１００　ｆｌｅｘｘを用いた。なお、比較例２はレーザー印字層（フィルム１）のみを単体として用いており、ヒートシールされなかった。そのため、レーザー印字には１枚のフィルムを用いた。

得られた包装体の層構成、物性評価結果を表３に示す。

[0081] [比較例３]

フィルム８の一方の面上に、白色インキ層をグラビアロールでコーティングすることによってレーザー印字層を形成した。白色インキ層は、メチルエチルケトンとイソプロピルアルコールとポリウレタンと酸化チタンを１１：３：３８：４８質量％となるよう混合して作製した。なお、レーザー印字層の厚みは３μｍであった。

フィルム８上に形成したレーザー印字層（白色インキ層）とフィルム５とを、実施例１と同様の方法で貼り合わせ、３辺をヒートシールすることによって包装体を得た。この包装体を実施例１と同様の方法でレーザーを照射することで印字を形成した。

得られた包装体の層構成、物性評価結果を表３に示す。

[0082] ＜積層体の評価方法＞

積層体の評価方法は以下の通りである。非印字部分のサンプルは、印字部分やシール部分から１ｍｍ以上離れた部分を切り出し、サンプルとして使用した。

[厚み]

マイクロメーター（ファインプリューフ社製ミリトロン１２５４Ｄ）を用いて、５点を測定し、その平均値を求めた。

[0083] [カラーＬ＊値（印字部、非印字部）]

分光式色差計（日本電色株式会社製、ＺＥ－６０００）を用い、反射法によりフィルムサンプル１枚で印字部と非印字部それぞれのＬ＊値を測定した

。印字部の測定方法は、具体的に以下の通りである。

「１２３４５ＡＢＣＤＥ」と印字されている文字のうち、「Ｂ」すべてが入るように３ｃｍ四方のサンプルを切り出して測定した（このとき、「Ｂ」以外の文字が入ってもよい）。また、色差計の測定光源には６φ試料台（測定光の当たる開口部が直径約１ｃｍ）と６φ見口を使用し、試料台の開口部に文字「Ｂ」が入るようにした。なお、印字が試料台の開口部に入りきらない（はみ出る）場合、必要に応じて試料台を変更してもよい（例えば、１０φ、３０φ等）。仮に印字がはみ出たとしても、印字の一部が試料台の開口部に入って測定光が当たればよい。

また、非印字部については、印字部されていない部分から３ｃｍ四方のサンプルを切り出し、色差計の見口と試料台には６φのものを使用してカラーＬ＊値を測定した。なお、色差計の見口と試料台は必要に応じて１０φ、３０φ等に変更してもよく、その場合のサンプルサイズは試料台の開口部を覆う（測定光が漏れない）ようにすれば任意のサイズであってよい。

[0084] [シール層同士の接着強度]

ＪＩＳ Ｚ１７０７に準拠して測定した。接着サンプルは、シール部分の幅方向（包装体のヒートシールで１ｃｍとした方向）を引張方向とし、接着された２枚の積層体長さが６０ｍｍ以上、引張方向と垂直方向（引張試験時のサンプル幅）が１５ｍｍとなるように切り出した。このサンプルのシール強度を万能引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｘｐｌｕｓ」(島津製作所製)により、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２００ｍｍ／分で測定した。剥離強度は１５ｍｍあたりの強度（Ｎ／１５ｍｍ）で示す。なお、包装体サイズの制限によってサンプル長を６０ｍｍ以上で切り出すことができないときは、それ以下の長さ（例えば２０ｍｍなど）としてもよい。この場合、片側のチャックに少なくともサンプルをつかむ長さを５ｍｍ以上設ければチャック間距離を５０ｍｍ以下（例えば、サンプル長が２０ｍｍの場合、チャック間距離１０ｍｍ）としてよい。

[0085] [ラミネート強度]

包装体のレーザー印字されておらず、かつシールされていない部分から、幅１５ｍｍ、長さ２００ｍｍにサンプルを切り出して試験片とし、温度２３℃、相対湿度６５％の条件下で、万能引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｘｐｌｕｓ」(島津製作所製)を用いてラミネート強度を測定した。なお、ラミネート強度の測定時、引張速度は２００ｍｍ／分、剥離角度は９０度とした。

[0086] [印字サイズ]

「１２３４５ＡＢＣＤＥ」と印字されている文字のうち、「３４５ＡＢＣ」の高さと幅について、ステンレス直定規（コクヨ株式会社製　ＴＺ－ＲＳ１５）を用いて、目視により０．５ｍｍ刻みで計測してその平均値を印字サイズとした。印字の大きさが０．５ｍｍを下回る場合は別途、ＨＩＲＯＸ社製デジタルマイクロスコープＲＨ－２０００を用いて印字の大きさを計測した。印字サイズの計測には、ＨＩＲＯＸ社製デジタルマイクロスコープＲＨ－２０００に付属のソフトウェアを用いた。

[0087] [熱収縮率]

フィルムを１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形に裁断し、９８±０．５℃の温水中に無荷重状態で１０秒間浸漬して収縮させた後、２５℃±０．５℃の水中に１０秒間浸漬し、水中から出した。その後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下式１にしたがって各方向の収縮率を求めた。なお、測定は２回行い、その平均値を求めた。

収縮率＝｛（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収縮前の長さ｝×１００（％）　式１

[0088] [引張破断強度]

ＪＩＳ　Ｋ７１１３に準拠し、測定方向が１４０ｍｍ、測定方向と直交する方向（フィルム幅方向）が２０ｍｍの短冊状のフィルムサンプルを作製した。万能引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｘｐｌｕｓ」(島津製作所製)を用いて、試験片の両端をチャックで片側２０ｍｍずつ把持（チャック間距離１００ｍｍ）して、雰囲気温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／ｍｉｎの条件にて引張試験を行い、引張破壊時の強度（応力）を引張破壊強度（ＭＰａ）と

した。なお、測定方向は長手方向、幅方向とした。

[0089] [全光線透過率（非印字部）]

ＪＩＳ－Ｋ－７１３６に準拠し、ヘイズメータ（日本電色工業株式会社製、３００Ａ）を用いて非印字部の全光線透過率を測定した。測定は２回行い、その平均値を求めた。

[0090] [水蒸気透過度]

水蒸気透過度はＪＩＳ　Ｋ７１２６　Ｂ法に準じて測定した。水蒸気透過度測定装置（ＰＥＲＭＡＴＲＡＮ－Ｗ３／３３ＭＧ　ＭＯＣＯＮ社製）を用いて、温度４０℃、湿度９０％ＲＨの雰囲気下において、積層体のヒートシール層側から無機薄膜層側に調湿ガスが透過する方向で水蒸気透過度を測定した。なお、測定前には湿度６５％ＲＨ環境下で、サンプルを４時間放置して調湿した。

[0091] [酸素透過度]

酸素透過度はＪＩＳ　Ｋ７１２６－２法に準じて測定した。酸素透過量測定装置（ＯＸ－ＴＲＡＮ　２／２０　ＭＯＣＯＭ社製）を用いて、温度２３度、湿度６５％ＲＨの雰囲気下において、積層体のヒートシール層側から無機薄膜層側に酸素が透過する方向で酸素透過度を測定した。なお、測定前には湿度６５％ＲＨ環境下で、サンプルを４時間放置して調湿した。

[0092] [印字部の目視評価]

積層体に印字された文字「１２３４５ＡＢＣＤＥ」の視認性を以下の基準で判定した。

判定○　　目視で文字を認識することができる

判定×　　目視で文字を認識することができない

[0093]

[表3A]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
層構成	外側	基材層	—	フィルム7	—	フィルム7	フィルム8
		ガスバリア層	—	Al_2O_3	—	—	Al_2O_3/SiO2
		接着層	—	ウレタン系 3μm	—	ウレタン系 3μm	ウレタン系 3μm
		レーザー印字層	フィルム1	フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4
		接着層	ウレタン系 3μm	ウレタン系 3μm	ウレタン系 3μm	ウレタン系 3μm	ウレタン系 3μm
	内側	シール層	フィルム5	フィルム6	フィルム5	フィルム5	フィルム5
		合計厚み[μm]	105	102	88	148	101
ヒートシール条件		温度[℃]	140	120	140	120	140
		圧力[MPa]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		時間[秒]	1	2	2	2	1
		シール幅[cm]	1	1	1	1	1
袋の1辺の長さ(内寸)[mm]			13	20	13	13	13
レーザー照射条件		レーザー源	UV	ファイバー	UV	ファイバー	ファイバー
		パルス周波数[kHz]	40	30	40	45	50
		スキャンスピード[mm/min.]	2000	1500	2000	800	1500
		出力[%]	30	80	30	30	30
印字サイズ		高さ[mm]	5	8	1	7	5.5
		幅[mm]	3	5	1	7	4.5
カラー L*値		印字部	94.8	95.3	89.7	88.5	83.9
		非印字部	97.1	96.4	97.5	95.3	92.4
		差	2.3	1.1	7.8	6.8	8.5
シール層同士の接着強度[N/15mm]			52	44	39	58	51
ラミネート強度(対レーザー印字層)[N/15mm]		ガスバリア層または基材層側	4.8	4.1	4.4	4.2	4.1
		シール層側	4.3	4.6	3.8	4.3	4.2
		ラミネート層間の差	0.5	0.5	0.6	0.1	0.1
熱収縮率[%]		長手方向	1.6	1.3	0.9	0.4	0.4
		幅方向	1.3	1.2	0.8	0.3	0.4
引張破断強度[MPa]		長手方向	63	220	62	250	201
		幅方向	166	234	147	267	228
ガスバリア性		水蒸気透過度($g/m^2\cdot d$)	5	1.5	6	6	1.3
		酸素透過度($cc/m^2\cdot d\cdot atm$)	389	1.2	401	9	0.9
印字部の目視評価(視認性)			○	○	○	○	○

[0094]

[表3B]

			実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
層構成	外側	基材層	フィルム8	フィルム7	—	フィルム8
		ガスバリア層	Al	—	—	—
		接着層	ウレタン系 3μm	—	—	—
		レーザー印字層	フィルム1	—	フィルム1	白色インキ層 3μm
		接着層	ウレタン系 3μm	ウレタン系 3μm	—	ウレタン系 3μm
	内側	シール層	フィルム6	フィルム5	—	フィルム5
		合計厚み[μm]	101	45	50	50
ヒートシール条件		温度[℃]	140	140	140	140
		圧力[MPa]	0.2	0.2	0.2	0.2
		時間[秒]	1	1	2	1
		シール幅[cm]	1	1	1	1
袋の1辺の長さ(内寸)[mm]			30	13	—	13
レーザー照射条件		レーザー源	ファイバー	UV	UV	UV
		パルス周波数[kHz]	60	40	40	40
		スキャンスピード[mm/min.]	2000	2000	2000	2000
		出力[%]	30	30	30	30
印字サイズ		高さ[mm]	9	—	5	5
		幅[mm]	10	—	3	3
カラー L*値		印字部	91.2	96.3	94.5	92.1
		非印字部	94.2	96.3	97.2	97.6
		差	3	0	2.7	5.5
シール層同士の接着強度[N/15mm]			41	32	0	34
ラミネート強度(対レーザー印字層)[N/15mm]		ガスバリア層または基材層側	4.6	4.1	—	—
		シール層側	5.1	4.5	—	1.6
		ラミネート層間の差	0.5	0.4	—	—
熱収縮率[%]		長手方向	1.3	0.5	1.1	0.8
		幅方向	1.1	0.4	0.9	0.8
引張破断強度[MPa]		長手方向	260	218	50	203
		幅方向	278	234	163	234
ガスバリア性		水蒸気透過度($g/m^2 \cdot d$)	0.5	38	8	44
		酸素透過度($cc/m^2 \cdot d \cdot atm$)	0.5	98	421	289
印字部の目視評価(視認性)			○	×	○	○

[0095] [フィルムの製造条件と評価結果]

実施例１から６までの包装体はいずれも表３に掲載した物性に優れていた。

一方、比較例１は、印字層が含まれていないため、レーザーで印字することができず、レーザー印字された包装体としては好ましくないものとなった。比較例２は、シール層が含まれていないため、包装体を作製することができ

なかった。

比較例３は、レーザー印字層を白色インキ層としたため、シール層とのラミネート強度が不足し、デラミネーションが懸念される包装体となった。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明はレーザー顔料を含むインキを使用することなく、ラミネート強度とレーザー印字部の視認性に優れている。そのため、包装体の設計を複雑化せずとも生産性・経済性とデザイン性の高い包装体を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] レーザー照射によって印字可能なレーザー印字層を少なくとも一層有し、かつ該レーザー印字層にはレーザーで印字されたレーザー印字部分と、非印字部分が存在し、さらにシール層を有する積層体から構成される包装体で、該シール層を少なくとも最内層に有し、この最内層のシール層同士の少なくとも一部が接着されており、

以下の（１）～（３）の要件を満たす包装体。

（１）レーザー印字部分と非印字部分とのカラーＬ＊値の差が１．０以上１０以下

（２）シール層同士の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上８０Ｎ／１５ｍｍ以下

（３）レーザー印字層と、該レーザー印字層の少なくとも片側に隣接する層とのラミネート強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上１０Ｎ／１５ｍｍ以下

[請求項2] レーザー印字部分における印字サイズの高さまたは幅いずれかが０．２ｍｍ以上１００ｍｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の包装体。

[請求項3] レーザー印字層を、包装体を構成する積層体平面の全領域にわたって有することを特徴とする請求項１、２いずれかに記載の包装体。

[請求項4] レーザー印字顔料として、ビスマス、ガドリニウム、ネオジム、チタン、アンチモン、スズ、アルミニウム、カルシウム、及びバリウムからなる群より選択されてなる１種以上の単体または化合物がレーザー印字層中に含まれていることを特徴とする請求項１から３いずれかに記載の包装体。

[請求項5] レーザー印字層を構成する主たる樹脂がポリエステル、ポリプロピレン、又はポリエチレンのいずれかであることを特徴とする請求項１から４のいずれかに記載の包装体。

[請求項6] レーザー印字層を構成する樹脂の含有量が５０質量％を超えて９９

．９５質量％以下であることを特徴とする請求項１から５いずれかに記載の包装体。

[請求項7] 前記積層体にはさらに基材層が積層されていることを特徴とする請求項１から６いずれかに記載の包装体。

[請求項8] 前記積層体にはさらにガスバリア層が積層されていることを特徴とする請求項１から７いずれかに記載の包装体。

[請求項9] レーザー印字層の厚みが５μｍ以上２００μｍ以下であることを特徴とする請求項１から８いずれかに記載の包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/000492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D 65/40(2006.01)i; ***B32B 33/00***(2006.01)i; ***B41M 5/26***(2006.01)i
FI: B65D65/40 D; B32B33/00; B41M5/26

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)

B65D65/40; B32B1/00-43/00; B41M5/26

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/071490 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09) claims, paragraphs [0010], [0018]-[0075], [0091]-[0098], examples	1-9
X	JP 2010-274530 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 09 December 2010 (2010-12-09) claims, paragraphs [0020]-[0050], examples	1-9
X	JP 2020-146963 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) claims, paragraphs [0003], [0007], [0012]-[0037], [0043]-[0051]	1-9
A	JP 2015-123616 A (AJINOMOTO CO., INC.) 06 July 2015 (2015-07-06)	1-9
P, X	WO 2021/125135 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, paragraphs [0011]-[0039], examples	1-9
P, X	WO 2021/079868 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 29 April 2021 (2021-04-29) claims, paragraphs [0001], [0011]-[0056], examples	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 March 2022	**22 March 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/000492

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/071490 A1	09 April 2020	JP 2021-12880 A	
JP 2010-274530 A	09 December 2010	(Family: none)	
JP 2020-146963 A	17 September 2020	(Family: none)	
JP 2015-123616 A	06 July 2015	(Family: none)	
WO 2021/125135 A1	24 June 2021	(Family: none)	
WO 2021/079868 A1	29 April 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2022/000492

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B65D 65/40(2006.01)i; B32B 33/00(2006.01)i; B41M 5/26(2006.01)i
FI: B65D65/40 D; B32B33/00; B41M5/26

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））

B65D65/40; B32B1/00-43/00; B41M5/26

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	WO 2020/071490 A1 (大日本印刷株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) 特許請求の範囲，［0010］，［0018］－［0075］，［0091］－［0098］，実施例	1-9
X	JP 2010-274530 A (大日本印刷株式会社) 09.12.2010 (2010-12-09) 特許請求の範囲，［0020］－［0050］，実施例	1-9
X	JP 2020-146963 A (大日本印刷株式会社) 17.09.2020 (2020-09-17) 特許請求の範囲，［0003］，［0007］，［0012］－［0037］，［0043］－［0051］	1-9
A	JP 2015-123616 A (味の素株式会社) 06.07.2015 (2015-07-06)	1-9
P, X	WO 2021/125135 A1 (東洋紡株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) 特許請求の範囲，［0011］－［0039］，実施例	1-9
P, X	WO 2021/079868 A1 (東洋紡株式会社) 29.04.2021 (2021-04-29) 特許請求の範囲，［0001］，［0011］－［0056］，実施例	1-9

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.03.2022	22.03.2022

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）
家城　雅美 3N 4170
電話番号 03-3581-1101 内線 3361

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/JP2022/000492

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/071490 A1	09.04.2020	JP 2021-12880 A	
JP 2010-274530 A	09.12.2010	（ファミリーなし）	
JP 2020-146963 A	17.09.2020	（ファミリーなし）	
JP 2015-123616 A	06.07.2015	（ファミリーなし）	
WO 2021/125135 A1	24.06.2021	（ファミリーなし）	
WO 2021/079868 A1	29.04.2021	（ファミリーなし）	