

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6839655号  
(P6839655)

(45) 発行日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月17日(2021.2.17)

(51) Int.CI.	F 1
B 65 D 65/40	(2006.01)
B 32 B 27/30	(2006.01)
B 32 B 27/28	(2006.01)
B 65 D 30/02	(2006.01)
B 65 D	65/40
B 32 B	27/30
B 32 B	27/28
B 65 D	30/02

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2017-546665 (P2017-546665)
(86) (22) 出願日	平成28年3月23日 (2016.3.23)
(65) 公表番号	特表2018-510792 (P2018-510792A)
(43) 公表日	平成30年4月19日 (2018.4.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/023747
(87) 國際公開番号	W02016/160449
(87) 國際公開日	平成28年10月6日 (2016.10.6)
審査請求日	平成31年3月4日 (2019.3.4)
(31) 優先権主張番号	62/139,069
(32) 優先日	平成27年3月27日 (2015.3.27)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAGNY アメリカ合衆国 19426 ペンシルベニア州 カレッジビル, アルコラ ロード 400
(73) 特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 48674, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ ウェイ 2211
(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オーバーコーティングされた水溶性フィルム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) ビニルアルコールの重合単位を含む第1のポリマーの層と、(b) 無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、中和された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、アンモニアで変性された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、及びこれらの混合物からなる群から選択される第2のポリマーの層とを含む、多層フィルムであって、内側表面が前記第2のポリマーで完全に被われた袋の形状である多層フィルム。

## 【請求項2】

前記第1のポリマーの前記層が25~500マイクロメートルの厚さを有し、前記第2のポリマーの前記層が0.1~25マイクロメートルの厚さを有する、請求項1に記載の多層フィルム。 10

## 【請求項3】

前記第2のポリマーが交互コポリマーである、請求項1または2に記載の多層フィルム。

## 【請求項4】

漂白剤を含む、請求項1~3のいずれか一項に記載の袋。

## 【請求項5】

前記漂白剤が次亜塩素酸カルシウムまたはジクロロイソシアヌル酸ナトリウムを含む、請求項4に記載の袋。

## 【発明の詳細な説明】

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐薬品性の向上した水溶性コーティングを有する水溶性または水分散性フィルムに関する。

**【0002】**

ポリビニルアルコール( P V O H ) フィルムは、単位用量パッケージで一般的に使用される。 P V O H フィルムは、許容可能な水溶性、良好な機械的強度、韌性、耐衝撃性を提供することができる。しかし、 P V O H フィルムの水溶性は、フィルムが、中でも塩素含有物質、酸化薬品、酸性薬品、アルカリ性薬品、多価金属を有する塩、ホウ酸、ポリアミン、殺虫剤、除草剤等の特定の化学薬品に曝露された場合劣化する。この水溶性の減少により、それらの化学薬品を用いる P V O H 単位用量パッケージの実用的な適用が制限される。これらの化学薬品は、漂白剤、洗濯洗剤、工業用薬品、プール用薬品、及び農薬製品としてよく使用される。例えば、 P V O H フィルム上のアルキルアクリレート / メタクリル酸コポリマーのコーティングを記載している U S 5 , 3 6 2 , 5 3 2 のように、水溶性コーティングを有する水溶性フィルムが知られている。このフィルムは、袋の内容物に耐性を付与するために、内側に酸官能性ポリマーを含む洗濯洗剤を分散させるための袋を製造するために使用された。しかし、この参考文献は、水溶性ポリマーフィルムの耐薬品性を向上させるフィルムを提案していない。

**【0003】**

本発明によって解決される問題は、耐薬品性を向上させるための水溶性コーティングを有する水溶性または水分散性フィルムに対する要求である。

**【発明の概要】****【0004】**

本発明は、( a ) ビニルアルコールの重合単位を含む第1のポリマーの層と、( b ) 無水マレイン酸 - イソブチレンコポリマー、中和された無水マレイン酸 - イソブチレンコポリマー、化学的に変性された無水マレイン酸 - イソブチレンコポリマー、エチレン - アクリル酸コポリマー、中和されたエチレン - アクリル酸コポリマー、ポリビニルピロドン、ポリ( ビニルメチルエーテル )、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ( メチル ) アクリル酸、ポリ( エチレングリコール )、ポリアクリルアミン、ポリ( 2 - ヒドロキシエチルアクリレート )、及びこれらの混合物からなる群から選択される第2のポリマーの層とを含む、多層フィルムを提供する。

**【発明を実施するための形態】****【0005】**

特に指示がない限り、パーセンテージは重量パーセンテージ( 重量 % ) であり、温度はある。特に指示がない限り、操作は室温( 20 ~ 25 ) で実施した。コポリマー中のモノマー単位のパーセンテージは、ポリマー鎖の総重量に基づく。用語「( メタ ) アクリル」は、メタクリルまたはアクリルを意味する。コポリマーの混合物は、ポリマーの物理的混合物またはコポリマー中の全モノマーの組み合わせから作られたポリマーであってもよい。

**【0006】**

第1のポリマーは、水溶性であっても水分散性であってもよく、後者は完全に水溶性ではない水溶性フィルム構造内の物質を含むフィルム、比較的高水温または限られた pH 条件下でのみ水溶性である物質を含むフィルム、及び比較的薄い層の水不溶性物質などのいくつかの水不溶性物質の部分を含むフィルムを指す。

**【0007】**

好ましくは、ビニルアルコールの重合単位を含む第1のポリマーは、酢酸ビニルのいくつかの単位がビニルアルコールの単位に加水分解した、部分的に加水分解した酢酸ビニルのポリマーである。好ましくは、ビニルアルコール単位のモル % に相当する加水分解の % は、少なくとも 60 モル % 、好ましくは少なくとも 70 モル % 、好ましくは少なくとも 80 モル % 、好ましくは少なくとも 85 モル % 、好ましくは少なくとも 90 モル % 、好まし

10

20

30

40

50

くは少なくとも 95 重量 % である。好ましくは、加水分解の % は、98 モル % 以下、好ましくは 97 モル % 以下、好ましくは 95 モル % 以下、好ましくは 93 モル % 以下、好ましくは 92 モル % 以下である。好ましくは、第 1 のポリマーの数平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 5,000 ~ 500,000、好ましくは少なくとも 7,000、好ましくは 400,000 以下、好ましくは 300,000 以下、好ましくは 250,000 以下である。第 1 のポリマーは、ビニルアルコール及び酢酸ビニル以外のモノマーの重合単位を少量、好ましくは 10 % 以下、好ましくは 5 % 以下、好ましくは 3 % 以下、好ましくは 2 % 以下、好ましくは 1 % 以下、含んでよい。その他のモノマーとしては、例えばカルボン酸モノマー及びそのアルキルエステルを挙げることができる。

## 【0008】

10

用語「化学的に変性された」は、ヒドロキシル基またはアミノ基を有する単官能化合物と反応した酸性官能基（例えば、マレイン酸または（メタ）アクリル酸の単位）を有するポリマーを指す。ヒドロキシル基を有する好ましい単官能化合物には、エチレン及びプロピレングリコール並びにそれらのオリゴマー、ポリマー、及び C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル基で一端がキャップされたポリマーが挙げられ、好ましくはポリマー及びコポリマーは M<sub>n</sub> を 20,000 以下、好ましくは 10,000 以下有する。アミノ基を有する好ましい単官能化合物には、末端アミノ基を有するエチレン及びプロピレングリコールコポリマーであり、末端ヒドロキシル基がメチル基でキャップされたジェファーミン M シリーズアミン挙げられる。

## 【0009】

20

好ましい第 2 のポリマーには、無水マレイン酸 - イソブチレンコポリマー、中和された無水マレイン酸 - イソブチレンコポリマー、化学的に変性された無水マレイン酸 - イソブチレンコポリマー、エチレン - アクリル酸コポリマー及び中和されたエチレン - アクリル酸コポリマーが挙げられる。

## 【0010】

好ましくは、多層フィルムは袋の形状（すなわち、多層フィルムから形成された閉じられた入れ物）であり、ビニルアルコールの重合単位を含むポリマーの層は袋の外側にある。好ましくは、袋は密閉され、漂白剤を含む混合物を収容する。好ましい一実施形態では、混合物は、20 重量 % 以下、好ましくは 15 重量 % 以下、好ましくは 10 重量 % 以下、好ましくは 5 重量 % 以下の水を含む。混合物はまた、グリコール、好ましくはプロピレングリコールを混合物の 1 ~ 20 重量 %、好ましくは 1 ~ 10 重量 % の量で含んでもよい。袋は、10 ~ 80、好ましくは 15 ~ 60 の温度で水性媒体に加えられた場合、広がり、分散することを目的としている。好ましくは、漂白剤を収容している密封した袋を、食器洗浄機または洗濯機、好ましくは食器洗浄機に加える。

30

## 【0011】

漂白剤は、水性媒体中、好ましくは食器洗浄機での使用に適した酸化剤である。好ましい漂白剤には、過酸化バリウム、過酸化炭酸ナトリウム、過酸化カルシウム、過酸化水素、過酸化リチウム、過酸化マグネシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化亜鉛、及び過酸化ナトリウムなどの過酸化物、過酸化アセトン、過酸化メチルエチルケトン、及び過酸化ベンゾイルなどの過酸化ケトン、硝酸アルミニウム、硝酸カリウム、硝酸銀、硝酸カルシウム、硝酸ナトリウム、硝酸第二銅、硝酸鉛、硝酸マグネシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸ニッケル、及び硝酸ゲアニジンなどの硝酸塩、亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩、重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウム、及び重クロム酸アンモニウムなどのクロム酸塩及び重クロム酸塩、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、過ホウ酸ナトリウムなどの過ホウ酸塩、臭素酸カリウム及び臭素酸ナトリウムなどの過臭素酸塩及び臭素酸塩、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、及び過マンガン酸アンモニウムなどの過マンガン酸塩、塩素酸バリウム、塩素酸カルシウム、過塩素酸ナトリウム（一水和物）、塩素酸ストロンチウム、過塩素酸マグネシウム、塩素酸亜鉛、塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム及び塩素酸カリウムを含む塩素酸塩及び過塩素酸塩、過ヨウ素酸ナトリウム及び過ヨウ素酸カリウムなどの過ヨウ素酸塩、次亜

40

50

塩素酸リチウム、次亜塩素酸カルシウム、及び塩素酸ナトリウムなどの塩素酸塩及次亜塩素酸塩、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、及びトリクロロイソシアヌル酸などの塩素化及び/または臭素化イソシアヌレート、硝酸、クロム酸、及び過塩素酸などの無機酸、メタクロロ過安息香酸などのペルオキシ酸、臭素、塩素、ヨウ素及びフッ素、超酸化カリウム、前述のいずれかの水和物、及び前述のいずれかの組み合わせ、が挙げられる。好ましくは、漂白剤は、次亜塩素酸カルシウムまたはジクロロイソシアヌル酸ナトリウムである。

## 【0012】

好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーは、少なくとも73重量%、好ましくは少なくとも76重量%、好ましくは少なくとも78重量%、好ましくは87重量%以下、好ましくは84重量%以下、好ましくは82重量%以下のエチレンを含む。好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーは、少なくとも13重量%、好ましくは少なくとも16重量%、好ましくは少なくとも18重量%、好ましくは27重量%以下、好ましくは24重量%以下、好ましくは22重量%以下の(メタ)アクリル酸を含む。好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーは、ランダムコポリマーである。好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーは、エチレン-アクリル酸コポリマーである。

## 【0013】

好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は2,000~20,000、好ましくは2,500~15,000、好ましくは3,000~10,000である。好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーの重量平均分子量( $M_w$ )は、8,000~150,000、好ましくは10,000~100,000、好ましくは12,000~60,000、好ましくは14,000~30,000である。好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーが部分的に中和される、すなわちカルボン酸基の50~100モル%が、好ましくは少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、好ましくは少なくとも88%、好ましくは96%以下、好ましくは94%以下、好ましくは92重量%以下の塩基を加えることによって中和される。好ましくは、塩基はアルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、好ましくは水酸化カリウムである。

## 【0014】

好ましくは、無水マレイン酸-イソブチレンコポリマーは、各々40~60モル%、好ましくは45~55モル%、好ましくは48~52モル%の無水マレイン酸及びイソブチレンを含む。好ましくは、無水マレイン酸-イソブチレンコポリマーは交互コポリマーである。好ましくは、無水マレイン酸-イソブチレンコポリマーは、5,000~500,000、好ましくは少なくとも8,000、好ましくは少なくとも10,000、好ましくは少なくとも50,000、好ましくは少なくとも100,000、好ましくは300,000以下、好ましくは200,000以下の $M_w$ を有する。

## 【0015】

本発明の好ましい一実施形態では、多層フィルムは、無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、中和された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、化学的に変性された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、中和されたエチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリ(ビニルメチルエーテル)、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ(メチル)アクリル酸、ポリ(エチレングリコール)、ポリアクリルアミン、ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート、及びそれらの混合物からなる群から選択される第3のポリマーの層を含み、第1及び第2の層は、ビニルアルコールの重合単位を含むポリマーの層の反対側にある。

## 【0016】

好ましくは、エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマーにおける架橋剤量は、0.15重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下、好ましくは

10

20

30

40

50

0.02重量%以下であり、全パーセンテージは乾燥ポリマーに基づく。架橋剤は、多エチレン性不飽和モノマーまたは $Zn^{+2}$ 、 $Ca^{+2}$ 、 $Mg^{+2}$ 及び $Al^{+3}$ からなる群から選択される金属イオンの重合単位である。金属イオンのパーセンテージは金属のみに基づき、陰イオンは含まない。

【0017】

好ましくは、ビニルアルコールの重合単位を含むポリマーの層の厚さは、25～500マイクロメートル、好ましくは少なくとも40マイクロメートル、好ましくは少なくとも50マイクロメートル、好ましくは300マイクロメートル以下、好ましくは200マイクロメートル以下、好ましくは100マイクロメートル以下である。好ましくは、無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、中和された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、化学的に変性された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、中和されたエチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリ(ビニルメチルエーテル)、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ(メチル)アクリル酸、ポリ(エチレングリコール)、ポリアクリルアミン、ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート、及びそれらの混合物からなる群から選択されるポリマーの層の厚さは、0.1～25マイクロメートル、好ましくは少なくとも0.5マイクロメートル、好ましくは少なくとも1マイクロメートル、好ましくは少なくとも2マイクロメートル、好ましくは少なくとも3マイクロメートル、好ましくは20マイクロメートル以下、好ましくは15マイクロメートル以下、好ましくは10マイクロメートル以下である。

10

20

【0018】

好ましくは、ブレード、ウェブ、スプレー、ナイフ、ロッド、キス、スロット、塗装、印刷、及びこれらの組み合わせを含む従来のコーティング方法を使用して、1つ以上の層がビニルアルコールの重合単位を含むフィルムに加えられる。無溶媒粉末コーティング法を使用して、層が加えられてもよい。

【実施例】

【0019】

実施例1. アンモニウムで変性された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマーを有するコーティング溶液の調製

Kuraray Co., Ltdからの無水マレイン酸-イソブチレン生成物(交互コポリマー、 $M_w = 165,000$ )のアミド-アンモニウム塩である秤量された100グラムのISOBAM 110、及び400グラムの脱イオン水を、500mlの3つ口丸底フラスコ中で、凝縮器及び機械的攪拌を用いて平衡させた。混合物を、適度な速度で室温にて一晩攪拌した。透明で均一の溶液を得た。それは20重量%溶液であり、コーティングに適用できる状態である。

30

【0020】

実施例2. 中和された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマーを有するコーティング溶液の調製

Kuraray Co., Ltdからの無水マレイン酸-イソブチレン生成物(交互コポリマー、 $M_w = 165,000$ )である秤量された100グラムのISOBAM 10、51.8グラムの水酸化ナトリウム及び549グラムの脱イオン水を、500mlの3つ口丸底フラスコ中で、凝縮器及び機械的攪拌を用いて平衡させた。混合物を、適度な速度で油浴中にて80度で6時間攪拌した。透明で均一の溶液を得た。それは、100%中和された20重量%ポリマー溶液である。室温まで冷却した後、溶液はコーティングに適用できる状態である。

40

【0021】

実施例3. 中和された無水マレイン酸-イソブチレンコポリマーを有するコーティング溶液の調製

The Dow Chemical Companyの中和された無水マレイン酸-イソブチレン生成物(交互コポリマー、 $M_w = 10,000$ )である秤量された100グラ

50

ムのACUSOL 460ND、及び400グラムの脱イオン水を、500mlの3つ口丸底フラスコ中で、縮器及び機械的攪拌を用いて平衡させた。混合物を、適度な速度で室温にて2時間攪拌した。透明で均一の溶液を得た。それは20重量%溶液であり、コーティングに適用できる状態である。

【0022】

実施例4. PV OHフィルム基板最上部のオーバーコーティング

Kuraray Company、MonoSolが供給する（約87~89%加水分解された）PV OH系熱可塑性フィルム、MonoSol M8630が、実施例の実験におけるコーティング基板として選択された。MonoSol M8630フィルムの厚さは、約3ミルである。MonoSol M8630フィルムの一片を約6インチ×10インチに切断し、ガラス基板最上部にテープで固定した。実施例1~3で調製したコーティング溶液をそれぞれ、MonoSol M8630フィルム最上部に1ミル（25マイクロメートル）3インチ幅のコーティングブレードによってオーバーコーティングした。コーティング配合を表1に示す。PV OHフィルムでオーバーコーティングされたガラス基板を、40で一定のN2流のオープンに入れた。オーバーコーティングされたフィルムを、40分後にオープンから取り出した。コーティングA、B及びCの厚さは約5マイクロメートルである。得られた二層フィルムコーティングを、すぐに評価した。

【0023】

【表1】

表1. コーティング配合

コーティング#	A	B	C
溶液	実施例1	実施例2	実施例3
固体成分含有量(%)	20	20	20
コーティングブレード#	1	1	1

【0024】

オーバーコーティングされた二層フィルムの水分散性を、2cm×1cmのフィルム一片を約15mlの脱イオン水中に溶解させることによって測定した。A、B、Cコーティング全て及びM8630フィルム対照は、室温にて穏やかな攪拌で2分後に完全に溶解する。200%伸長まで手で伸ばした後、A、B、及びCコーティングの全てで、明らかなコーティングの層間剥離及び機械的破損を示さない。

【0025】

120Fで次亜塩素酸カルシウムの接触によって、オーバーコーティングされたフィルムの高耐薬品性が示された。オーバーコーティングされた二層フィルム、A、B、及びCを、4インチ幅のガラス水槽に合うようにそれぞれ切断した。オーバーコーティングされた部分の一部は、ほぼ100%純次亜塩素酸カルシウム粉末によって覆われた。二層フィルム及び次亜塩素酸カルシウムを有する水槽を、120Fのオープン中の金属フレームに14日間置いた。非コーティングM8630フィルムも、比較対照として同様の条件下で処理した。二層フィルム及びM8630フィルムを、14日後にオープンから取り出した。これらのフィルムの水分散性を測定し、結果を表2に示す。

【0026】

10

20

30

40

## 【表2】

表2. 次亜塩素酸塩処理前後のフィルムの分散性

フィルム#	A	B	C	M8630 対照
次亜塩素酸塩処理前	完全分散性	完全分散性	完全分散性	完全分散性
	部分的に 分散性		部分的に 分散性	分散性では ない
次亜塩素酸塩処理後	分散性	完全分散性	分散性	

## 【0027】

10

次亜塩素酸塩処理後の非コーティングM8630対照フィルムは、いかなる明らかな溶解性または分散性もなく、フィルムは全片そのまま残存することが判明した。次亜塩素酸塩処理後、コーティング#Bは完全分散性のままであり、コーティングA及びCは部分的に分散性になる。実験結果により、我々の発明におけるオーバーコーティングによりPV OHフィルムの高耐薬品性を効果的に改善できることが実証された。

## 【0028】

オーバーコート二層フィルム及び非コーティングM8630対照フィルムの機械的特性を、それらの引張特性によって定量化した。これらの量は、H5KS Tinius Olsen Universal Testing Machineを使用し、ASTM D882の「Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheetings」を使用することによって決定された。引張測定結果を表3に示す。

20

## 【0029】

## 【表3】

表3. 二層フィルム及びM8630対照の引張測定結果

フィルム#	A	C	M8630
破断伸び率 (%)	339	362	347
引張応力 (MPa)	85	49	135
最大応力 (MPa)	24	18	56
韌性 (MJ/m <sup>3</sup> )	47	33	108

## 【0030】

30

引張結果は、本発明におけるオーバーコーティングがフィルムの可撓性を低下させないことを示している。コーティングA、C両方及びM8630フィルム対照は300%超の破断伸び率をもたらす。それらのオーバーコーティングされた二層の引張応力、最大応力及び韌性は、M8630対照よりも低いが、標的用途にとっては依然として許容可能である。この文書における実施例により、新規のオーバーコーティングされたフィルムが反応性の高い薬品を用いて単位用量パッケージに適用され得ることが実証された。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 シン・ジン

アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポート・ブルバード 2301 ビルディング ビー1603

(72)発明者 アファ・サーポン・カリカリ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19426 カレッジビル アーコラ・ロード 400

(72)発明者 マーク・エフ・ソネンシャイン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド ワシントン・ストリート ビルディング 1702

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開平04-232046(JP,A)

特開平06-320683(JP,A)

特開平07-152107(JP,A)

特開2011-116430(JP,A)

特開平02-108534(JP,A)

米国特許第05429874(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

B65D 65/40

B65D 30/02