

(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1月14日(14.01.2016)

(10) 国際公開番号

WO 2016/006191 A1

(51) 国際特許分類:

F16L 59/065 (2006.01) *B65D 81/38* (2006.01)
F16L 59/02 (2006.01) *B32B 1/06* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2015/003228

(22) 国際出願日:

2015年6月26日(26.06.2015)

(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 2014-141158 2014年7月9日(09.07.2014) 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: 中西 伸次 (NAKANISHI, Shinji); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 松本 雄一 (MATSUMOTO, Yuichi); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 廣瀬 一, 外 (HIROSE, Hajime et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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.

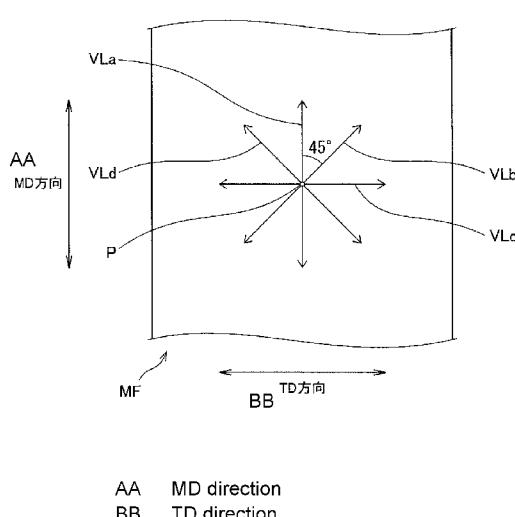
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: LAMINATE FOR PACKAGING MATERIAL, PACKAGING MATERIAL FOR VACUUM HEAT-INSULATING MATERIAL, AND VACUUM HEAT-INSULATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 包装材用積層体、真空断熱材用包装材及び真空断熱材



(57) Abstract: Provided are a laminate for a packaging material capable of improving stiffness and bending resistance, a packaging material for a vacuum heat-insulating material which is formed of the laminate for a packaging material, and a vacuum heat-insulating material comprising the packaging material for a vacuum heat-insulating material. The laminate for a packaging material according to the present invention comprises a thermal fusion bonding layer, a gas barrier layer, and a protection layer stacked in that order. Two laminates for a packaging material are joined together at the outer peripheral sections thereof by thermal fusion bonding to form a packaging material for a vacuum heat-insulating material which has a space that can be filled with a core material in a vacuum state on the interior thereof. The protection layer is formed of a drawn nylon film having a flexural strength of 100 N/mm² or more in directions along four virtual lines (VL) which pass through a pre-set point at the center (P) in the width direction of a material film (MF) and extend radially on the surface of the protective film, and which have an interval of 45° between adjacent lines.

(57) 要約:

[統葉有]



剛性及び耐屈曲性を向上させることが可能な包装材用積層体、包装材用積層体で形成した真空断熱材用包装材、真空断熱材用包装材を備えた真空断熱材を提供する。本発明に係る包装材用積層体は、熱溶着層とガスバリア層と保護層とを順に積層した二枚の包装材用積層体の外周部を熱溶着で接合し、真空状態で芯材を充填可能な充填空間が内部に形成される真空断熱材用包装材を形成する包装材用積層体であって、保護層は、予め設定した一点である材料フィルム（MF）の幅方向中心（P）を通過して保護層の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線（VL）に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムで形成されている包装材用積層体である。

明 細 書

発明の名称 :

包装材用積層体、真空断熱材用包装材及び真空断熱材

技術分野

[0001] 本発明は、包装材用積層体、真空断熱材用包装材及び真空断熱材に関する
。

背景技術

[0002] 真空断熱材形成用の真空断熱材用包装材を形成する包装材用積層体には、
例えば、特許文献1、2に記載された積層体がある。そして、この特許文献
1には、剛性や耐屈曲性等の機械的特性に優れたナイロンフィルムを、二層
以上積層した構成として、剛性及び耐屈曲性を向上させた構成が開示されて
いる。

また、上記包装材用積層体と構成は略同じであるが使用目的が異なる包装
材用積層体として、リチウムイオン電池の包装材を形成する包装材用積層体(以下、単に「L i 電池包装材用積層体」ともいう。)がある。このL i 電池包装材用積層体の構成は、例えば、特許文献3、4に記載されている。そして、この特許文献3、4には、当該特許文献に記載のL i 電池包装材用積層体であれば、L i 電池の包装材の成形時におけるピンホールやクラックの発生を防止可能である旨が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第3482408号公報

特許文献2：特開2011-163415号

特許文献3：特開2005-22336号

特許文献4：特開2011-181394号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記包装材用積層体を構成するナイロンフィルムは、一般に吸湿性が高い。このため、従来技術に係る包装材用積層体は、特許文献1に開示されている構成のように、二層以上のナイロンフィルムを積層すると、その剛性及び耐屈曲性が早期に低下して包装材を形成する際にピンホールやクラックが発生することがある。このため、上記包装材用積層体を用いて製造した真空断熱材には、十分な断熱性能が得られないものがあるという課題がある。

ここで、特許文献3、4に記載されたL_i電池包装材用積層体を用いて、真空断熱材用包装材を形成した場合を想定する。その場合には、真空断熱材用包装材を形成する際に、真空断熱材用包装材にピンホールやクラックが発生し、製造した真空断熱材内の減圧環境（高真空状態）を保持できない可能性がある。その結果、上記L_i電池包装材用積層体を用いて製造した真空断熱材は、十分な断熱性能が得られない可能性がある。以下、この点について、より詳しく説明する。

[0005] 一般に、L_i電池内は、大気圧（常圧）または上記真空断熱材内の圧力に比べて低圧となっている。このため、L_i電池包装材用積層体に要求される、包装材の形成時におけるピンホールやクラックの発生を防止する機能（以下、単に「ピンホール防止能」ともいう。）は、大気圧環境下にあるL_i電池内に酸素や水分の侵入を阻止可能であれば十分である。これに対し、真空断熱材用包装材を形成する包装材用積層体に要求されるピンホール防止能は、製造した真空断熱材内の減圧環境（高真空状態）を保持する必要があるために、従来技術に係るL_i電池包装材用積層体が備えるピンホール防止能に比べて高い。換言すると、真空断熱材用包装材を形成するための包装材用積層体には、従来技術に係るL_i電池包装材用積層体よりも、さらに微小なピンホールや微細なクラックの発生を防止する機能が要求される。このため、特許文献3、4に記載された、ピンホール防止能が低いL_i電池包装材用積層体を用いて真空断熱材用包装材を形成した場合には、真空断熱材内の減圧環境（高真空状態）を保持できず、十分な断熱性能を備えない真空断熱材が製造される可能性がある。

[0006] 本発明は、このような問題点を解決しようとするものであり、剛性及び耐屈曲性を向上させることができ可能な包装材用積層体と、その包装材用積層体で形成した真空断熱材用包装材と、その真空断熱材用包装材を備えた真空断熱材を提供することを目的とする。より詳しくは、剛性及び耐屈曲性を向上させることで真空断熱材用包装材の形成時におけるピンホールやクラックの発生を防止可能とし、真空断熱材内の減圧環境下（高真空状態）を保持可能な包装材用積層体と、その包装材用積層体で形成した真空断熱材用包装材と、その真空断熱材用包装材を備えた真空断熱材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様は、組み合わせた二枚の外周部同士を熱溶着で接合し、真空状態で芯材を充填可能な充填空間が内部に形成される真空断熱材用包装材を形成する包装材用積層体であって、

熱溶着層とガスバリア層と保護層とを順に積層して形成され、

前記保護層は、予め設定した一点を通過して前記保護層の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムで形成されていることを特徴とするものである。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様であれば、予め設定した一点を通過して保護層の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムにより、ガスバリア層よりも外側に配置した保護層が形成されている。

このため、保護層のうち、予め設定した一点を通過して放射状に伸びる八方向への、100N/mm²以上の破断強度を有する、一層のみの延伸ナイロンフィルムにより、高い破断強度を有する保護層を形成することが可能となる。これにより、真空断熱材用包装材の剛性及び耐屈曲性を向上させることが可能となるとともに、吸湿による、保護層の剛性及び耐屈曲性の低下を抑制することが可能となる。

このような包装材用積層体であれば、真空断熱材用包装材の形成時におけるピンホールやクラックの発生を防止することが可能となり、製造した真空断熱材内の減圧環境下（高真空状態）を保持することが可能となる。よって、本発明の一態様に係る包装材用積層体であれば、十分な断熱性能を備えた真空断熱材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の第一実施形態に係る真空断熱材を示す平面図である。

[図2]図1のⅠ-Ⅰ線断面図である。

[図3]図2中に円Ⅲで囲んだ範囲の拡大図である。

[図4]図2中に円Ⅴで囲んだ範囲の拡大図である。

[図5]アルミニウム結晶の平均粒径の測定状態を示す図である。

[図6]アルミニウム結晶の平均粒径の測定状態を示す図である。

[図7]延伸ナイロンフィルムの構成を示す図である。

[図8]本発明の第一実施形態の変形例を示す図である。

[図9]深絞り検証機の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の第一実施形態について、図面を参照しつつ説明する。なお、以下の詳細な説明では、本発明の実施形態の完全な理解を提供するよう多くの特定の細部について記載される。しかしながら、かかる特定の細部がなくても1つ以上の実施形態が実施できることは明らかであろう。他にも、図面を簡潔にするために、周知の構造及び装置が略図で示されている。また、各図において、同様又は類似した機能を発揮する構成要素には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

[0011] (第一実施形態)

以下、本発明の第一実施形態について、図面を参照しつつ説明する。

(構成)

図1から図4中に示すように、真空断熱材1は、真空断熱材用包装材2と、芯材4を備えている。

真空断熱材用包装材2は、矩形状の積層体6（包装材用積層体）を二枚組み合わせて、組み合わせた積層体6の外周部を接合することで、平面視で、外周側のシール領域8と、シール領域8よりも内側の充填空間形成領域10に区画されている。なお、以降の説明では、真空断熱材用包装材2を形成する二枚の積層体6を、それぞれ、図2中で上方に配置する積層体6uと、図2中で上方に配置する積層体6dと示す場合がある。また、図2から図4中では、説明のために、積層体6の厚さを誇張して示している。また、第一実施形態では、一例として、積層体6及び真空断熱材用包装材2を、平面視で正方形に形成した場合について説明する。

[0012] シール領域8は、二枚の積層体6の外周部において、二枚の積層体6がそれぞれ備える熱溶着層20同士を熱溶着して接合するシール部80を形成するための領域である。

シール部80は、充填空間形成領域10を取り囲む4本の直交する直線で形成されている。すなわち、シール部80は、平面視で枠状に形成されている。

充填空間形成領域10は、組み合わせた二枚の積層体6のうち、シール領域8で囲まれた部分であり、シール領域8の内周側に配置され、平面視で矩形状に形成されている。なお、第一実施形態では、一例として、充填空間形成領域10を、平面視で正方形に形成した場合について説明する。

また、充填空間形成領域10は、シール領域8と異なり、二枚の積層体6がそれぞれ備える熱溶着層20同士が離間している。また、二枚の積層体6がそれぞれ備える熱溶着層20同士が離間して形成された空間は、真空状態で芯材4を充填可能な空間（以降の説明では、「充填空間」と記載する場合がある）である。すなわち、充填空間形成領域10は、真空断熱材用包装材2のうち、充填空間を形成する領域である。

[0013] また、充填空間形成領域10は、熱溶着層20同士を熱溶着させる前に、二枚の積層体6u、6dのうち少なくとも一方に対するプレス加工（モールド成形）を行うことにより、充填空間に対応する形状（深絞り形状等）に形

成することが可能となる。すなわち、二枚の積層体6のうち少なくとも一方は、充填空間形成部61と、シール領域形成部62を備えている。より詳しくは、充填空間形成部61は、プレス加工により充填空間に対応する形状に形成されており、プレス加工を行った積層体6のうち、充填空間形成領域10に対応する部分を形成している。また、シール領域形成部62は、充填空間形成部61の外周側に形成された平板状の部分であり、シール領域8に対応する部分を形成している。

なお、第一実施形態では、一例として、二枚の積層体6u、6dに対し、共に、プレス加工（モールド成形）を行う場合について説明する。

[0014] プレス加工は、凸部を有する雄型と凹部を有する雌型との間に積層体6を配置した状態で、雄型と雌型とを閉じ合わせ、積層体6のうち充填空間形成領域10に区画される領域を変形させ（伸ばし）て、充填空間に対応する形状とする加工である。したがって、雄型が有する凸部と、雌型が有する凹部は、充填空間に対応する形状とする。なお、第一実施形態では、一例として、プレス加工により変形した充填空間形成領域10の中心とシール領域8との、積層体6の厚さ方向に沿った距離（深絞りの深さ）を、5mm以上10mm以下の範囲内とする場合について説明する。

[0015] また、積層体6及び充填空間形成領域10は、平面視で矩形状である。各積層体6は、シート状に形成されており、保護層12と、第一接着層14と、ガスバリア層16と、第二接着層18と、熱溶着層20を備えている。なお、以降の説明では、積層体6uが備える各構成に、符号「u」を付して記載する場合がある。同様に、以降の説明では、積層体6dが備える各構成に、符号「d」を付して記載する場合がある。

保護層12は、真空断熱材用包装材2に屈曲が生じたときにガスバリア層16を保護することを目的とした層であり、積層体6の最外層を構成している。なお、保護層12の詳細な構成については、後述する。

第一接着層14は、保護層12とガスバリア層16との間に配置されており、保護層12とガスバリア層16とを接着している。

[0016] また、第一接着層14は、ドライラミネート加工を可能とするラミネート接着剤であり、アルミニウムと高分子フィルムとの強固なラミネート強度を必要とするため、好ましくは、接着剤が主剤と硬化剤からなり、ポリエスチルポリウレタン結合を有する接着剤を用いる。より詳しくは、上記主剤は、例えば、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、及び、パルミチン酸のうちから選ばれる少なくとも2種類以上を含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサンジオール、及び、ジエチレングリコールのうちから選ばれる少なくとも1種を含むアルコール成分とからなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノールAエポキシ樹脂とのブレンド体である。また、上記硬化剤は、ポリイソシアネート成分（例えば、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）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI））を含んだ接着剤である。

ガスバリア層16は、水蒸気や空気が充填空間内へ侵入することを防ぐことを目的とした層であり、材料として、例えば、ポリエチレンテレフタラートに金属または酸化物を蒸着させたフィルムや、アルミニウム箔等の、延展性を有する金属材料を用いて形成されており、気密性を有している。以下、このガスバリア層16の一例について説明する。

[0017] (ガスバリア層16の構成の一例)

図1から図4を参照しつつ、図5を用いて、ガスバリア層16の構成の一例を説明する。

ガスバリア層16の厚さは、7μm以上とする。なお、ガスバリア層16の厚さは、7μm以上40μm以下の範囲内、好ましくは、9μm以上20μm以下の範囲内、さらに好ましくは、9μm以上12μm以下の範囲内としてもよい。これは、ガスバリア層16の厚さを7μm未満とすると、積層体6にプレス加工を行った際に、ガスバリア層16にピンホールが発生する可能性が高くなり、また、ガスバリア層16の厚さが40μmを超えると、

プレス加工に対するガスバリア層 16 の延性及び展性が、プレス加工に適した値よりも低下するためである。

[0018] 第一実施形態では、一例として、ガスバリア層 16 の厚さを、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内とした場合について説明する。

ガスバリア層 16 の材料として用いるアルミニウムの材質は、屈曲性に優れていることが望ましい。このため、ガスバリア層 16 の材料としては、例えば、0.3 質量%以上 9.0 質量%以下の範囲内、好ましくは、0.7 質量%以上 2.0 質量%以下の範囲内、さらに好ましくは、0.7 質量%以上 1.7 質量%以下の範囲内で鉄を含有するアルミニウム合金を用いる。これは、鉄の含有量が 0.3 質量%未満であると、アルミニウム合金の延展性が失われ、また、鉄の含有量が 9.0 質量%を超えると、アルミニウム合金の柔軟性が阻害されて、真空断熱材用包装材 2 の製造効率が低下するためである。

[0019] また、ガスバリア層 16 の材料として用いるアルミニウム合金は、焼きなましを行った、柔軟性がある軟質処理品が好適である。

また、ガスバリア層 16 の材料として用いるアルミニウム合金は、例えば、アルミニウム結晶の平均粒径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であれば好ましい。

また、アルミニウム結晶の平均粒径を $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内とする理由は、平均粒径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、アルミニウム合金の焼きなまし温度や時間の調整が困難となるためである。さらに、アルミニウム結晶の平均粒径が $12\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、アルミニウム合金のプレス加工に対する延性及び展性が、プレス加工に適した値よりも低下するためである。

[0020] なお、第一実施形態では、0.7 質量%以上 1.7 質量%以下の範囲内で鉄を含有し、アルミニウム結晶の平均粒径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であるアルミニウム合金として、JIS H 4160 に規定されている「8079」、または、「8021」を用いる。

また、第一実施形態では、一例として、アルミニウム結晶の平均粒径が、

ガスバリア層 16 の厚さ以下である場合を説明する。

[0021] (アルミニウム結晶の平均粒径を測定する方法)

図 1 から図 4 を参照しつつ、図 5 及び図 6 を用いて、アルミニウム結晶の平均粒径を測定する方法について説明する。

アルミニウム結晶の平均粒径は、蛍光 X 線分析装置により測定した値である。

具体的には、図 5 及び図 6 中に示すように、シート状のアルミニウム合金であるアルミニウム合金箔 A1f に対し、蛍光 X 線分析装置を用いて、ガスバリア層 16 の平面視で、アルミニウム結晶 A1c の平均粒径を測定する。なお、図 5 及び図 6 中には、基準値を示す長さとして、「 $100 \mu m$ 」の長さを双方向矢印で示している。

[0022] 図 5 中に示す、アルミニウム結晶 A1c の平均粒径が小さいアルミニウム合金箔 A1f は、図 6 中に示す、アルミニウム結晶 A1c の平均粒径が大きいアルミニウム合金箔 A1f と比較して、アルミニウム結晶 A1c の密度が小さい。

このため、平均粒径が小さいアルミニウム合金箔 A1f は、平均粒径が大きいアルミニウム合金箔 A1f と比較して、プレス加工時、すなわち、アルミニウム合金箔を延ばす際に、アルミニウム結晶 A1c が移動する隙間が広いため、プレス加工時に対する延性及び展性が高くなる。

[0023] 第二接着層 18 は、ガスバリア層 16 と熱溶着層 20 との間に配置されており、ガスバリア層 16 と熱溶着層 20 とを接着している。

また、第二接着層 18 は、第一接着層 14 と同様、ドライラミネート加工を可能とするラミネート接着剤であり、アルミニウムと高分子フィルムとの強固なラミネート強度を必要とするため、好ましくは、接着剤が主剤と硬化剤からなり、ポリエステルポリウレタン結合を有する接着剤を用いる。より詳しくは、上記主剤及び硬化剤は、第一接着層 14 を構成するラミネート接着剤の主剤及び硬化剤と同じであってもよい。つまり、第二接着層 18 を構成するラミネート接着剤の主剤は、例えば、セバシン酸、イソフタル酸、テ

レフタル酸、オクタンニ酸、ノナンニ酸、ウンデカンニ酸、及び、パルミチン酸のうちから選ばれる少なくとも2種類以上を含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサンジオール、及び、ジエチレングリコールのうちから選ばれる少なくとも1種を含むアルコール成分とからなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノールAエポキシ樹脂とのブレンド体である。また、第二接着層18を構成するラミネート接着剤の硬化剤は、ポリイソシアネート成分（例えば、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）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI））を含んだ接着剤である。

[0024] 熱溶着層20は、シール領域8を形成することにより、充填空間内に真空状態で充填した芯材4を封止するための層であり、熱溶着が可能な材料、例えば、熱可塑性を有するポリオレフィン系の高分子材料を用いて形成されている。また、積層体6uが備える熱溶着層20uは、二枚の積層体6u、6dを組み合わせた状態で、第二接着層18と対向する面と反対側の面が、積層体6dが備える熱溶着層20dと面接触する。なお、第一実施形態では、一例として、熱溶着層20の材料を、ポリオレフィン系の高分子材料とした場合について説明する。

また、熱溶着層20を形成する熱溶着が可能な材料は、例えば、真空断熱材1の使用条件として、100°C以上の耐熱性を要求される場合では、キャストポリプロピレンを含む樹脂を用いる。

[0025] さらに、真空断熱材1を住宅の底材（床内に配置する断熱材等）として使用する場合、熱溶着層20の厚さは、10μm以上100μm以下の範囲内とし、樹脂の融点が70°C以上のものが好適である。これは、熱溶着層20の厚さが10μm未満であると、熱溶着におけるヒートシール強度が不十分であるため、衝撃に対して簡単にクラックが生じてしまうためである。また、熱溶着層20の厚さが100μmを超えると、ヒートシール強度は変化しないものの、熱溶着層20のバリア性が低いために、長期保存環境下における

る酸素及び水蒸気の透過が懸念されるためである。

芯材4は、例えば、ガラスウール、発泡ポリウレタン、シリカ粉末等の微細な空隙を有する材料を用いて形成されており、充填空間内に真空状態で充填されている。

[0026] (保護層12の詳細な構成)

図1から図4を参照しつつ、図7を用いて、保護層12の詳細な構成を説明する。

保護層12は、材料として、延伸ナイロンフィルムを用いて形成されている。延伸ナイロンフィルムとしては、例えば、ポリアミド樹脂を基本骨格としたナイロンフィルムを用いる。

なお、ポリアミド樹脂を基本骨格としたナイロンフィルムとは、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6とナイロン66との共重合体、メタキシリレンアジパミド(MXD6)等である。

また、保護層12の材料である延伸ナイロンフィルムは、同時二軸延伸加工により製造されている。

なお、同時二軸延伸加工は、フィルムの延伸時に、フィルムの流れ方向(MD方向)と、フィルムの流れ方向と直交する垂直方向(TD方向)へ、フィルムを同時に延伸させて、延伸ナイロンフィルムを製造する加工方法である。

[0027] 第一実施形態では、延伸ナイロンフィルムを、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線(仮想直線)に沿った方向の各破断強度が100N/m²以上であるとともに、仮想線に沿った方向での伸び率が、80%以上である延伸ナイロンフィルムとした。なお、上述の延伸ナイロンフィルムの破断強度(引張強度)の測定方法については、後述する。

また、第一実施形態では、図7中に示すように、予め設定した一点である材料フィルムMFの幅方向中心Pを通過して、保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLを、材

料フィルムMFの幅方向中心Pを通過し、MD方向を基準「0°」とした45°間隔で四方向（0°方向、45°方向、90°方向、135°方向）に延在する線とした。

[0028] なお、材料フィルムMFは、保護層12を形成する前の延伸ナイロンフィルムである。

また、材料フィルムMFの幅方向中心Pは、積層体6のうち、充填空間形成領域10に区画される領域に設定する。

また、図7中では、説明のために、四方向の仮想線VLを、MD方向を基準とした0°方向の仮想線VLa、MD方向を基準とした時計回りで45°方向の仮想線VLb、MD方向を基準とした90°方向の仮想線VLc、MD方向を基準とした時計回りで135°方向の仮想線VLdと示す。

[0029] すなわち、第一実施形態では、一例として、四方向の仮想線（VLa～VLd）のうち一つ（仮想線VLa）が、平面視で、延伸ナイロンフィルムの製造時の搬送方向（MD方向）と平行に延びている場合について説明する。

保護層12の厚さは、少なくとも6μm以上である。

第一実施形態では、一例として、保護層12の厚さを、9μm以上50μm以下の範囲内とした場合について説明する。これは、保護層12の厚さを9μm未満とすると、延伸ナイロンフィルムの伸び性能が不足してしまい、真空断熱材用包装材2の屈曲時に、ガスバリア層16がネッキングを生じて破断してしまうためである。

[0030] （延伸ナイロンフィルムの破断強度の測定方法）

延伸ナイロンフィルムの破断強度は、JIS K7127に従い、試験片15mm、チャック間50mm、試験速度200mm/minの条件で測定した。

[0031] （真空断熱材1の製造方法）

図1から図7を参照して、第一実施形態に係る真空断熱材1の製造方法について説明する。

真空断熱材1の製造方法は、積層体プレス工程と、積層体プレス工程の後

工程である袋体作成工程と、袋体作成工程の後工程である真空充填工程を有する。

1. 積層体プレス工程

積層体プレス工程では、二枚の積層体 6 u、6 d の少なくとも一方に対し、雄型と雌型との間に配置した積層体 6 をプレス加工（モールド成形）して、充填空間形成領域 10 を充填空間に対応する形状（深絞り形状等）とする。

これにより、二枚の積層体 6 u、6 d に対し、シール領域 8 を構成する部分の形状と、充填空間形成領域 10 を構成する部分の形状とを、明確に区画する処理を行う。換言すると、積層体プレス工程では、二枚の積層体 6 u、6 d のうちプレス加工を行う積層体 6 に対し、シール領域 8 を構成する部分の形状（シール領域形成部 6 2）と、充填空間形成領域 10 を構成する部分（充填空間形成部 6 1）の形状とを、明確に区画する処理を行う。また、積層体 6 にプレス加工を行うことにより、プレス加工を行う積層体 6 に対し、充填空間形成領域 10 を構成する部分に、平面視で枠状に連続するエッジ（縁部）を形成する。

[0032] 2. 袋体作成工程

袋体作成工程では、二枚の積層体 6 u、6 d を合致させた状態で重ね合わせ、外周部のうち三辺に対し、それぞれが備える熱溶着層 20 同士を対向させた状態で、一回目の熱溶着を行う。

これにより、熱溶着層 20 同士を結合させて、充填空間形成領域 10 を取り囲む 4 本の直交する直線で形成されているシール部 8 0 のうち、3 本の直交する直線からなる部分を形成するとともに、外周部のうち残りの一辺が開口している袋体を作成する。

[0033] 3. 真空充填工程

真空充填工程では、袋体作成工程で形成した開口部から、二枚の積層体 6 u、6 d 間に形成された空間内へ芯材 4 を挿入し、さらに、芯材 4 を挿入した空間内を、例えば、200 Pa 以下に減圧しながら、袋体作成工程で熱溶

着を行っていない残りの一辺に対し、熱溶着を行う。

これにより、充填空間形成領域10と、充填空間と、枠状のシール部80を形成するとともに、芯材4を真空状態で充填空間に充填する。

[0034] (第一実施形態の効果)

(1) 積層体6(包装材用積層体)が備える保護層12が、予め設定した一点である材料フィルムMFの幅方向中心Pを通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線(VL_a~VL_d)に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムで形成されている。

このため、保護層12のうち、予め設定した一点である材料フィルムMFの幅方向中心Pを通過して放射状に伸びる八方向への、100N/mm²以上の破断強度を有する、一層のみの延伸ナイロンフィルムにより、高い破断強度を有する保護層12を形成することが可能となる。

これにより、保護層12のうち、放射状に伸びる代表的な八方向への破断強度を、100N/mm²以上として、保護層12全体の破断強度を、100N/mm²以上とすることが可能となる。

[0035] その結果、真空断熱材用包装材2の剛性及び耐屈曲性を向上させることができるとともに、吸湿による、保護層12の剛性及び耐屈曲性の低下を抑制することが可能となる。

また、保護層12の耐久性及び耐屈曲性の低下を抑制して、真空断熱材用包装材2の耐久性及び耐屈曲性を、長期間に亘って保持することができるため、ガスバリア層16における、クラック等の損傷の発生を抑制することが可能となる。

このような包装材用積層体であれば、真空断熱材用包装材の形成時におけるピンホールやクラックの発生を防止することが可能となり、製造した真空断熱材内の減圧環境下(高真空状態)を保持することが可能となる。よって、第一実施形態に係る包装材用積層体6であれば、十分な断熱性能を備えた真空断熱材1を提供することができる。

[0036] (2) 四方向の仮想線（V L a～V L d）のうち一つ（仮想線V L a）が、平面視で、延伸ナイロンフィルムの製造時の搬送方向（MD方向）と平行に延びている。

このため、積層体6を、延伸ナイロンフィルムの製造時の搬送方向を基準とした矩形状に形成し、充填空間形成領域10及び真空断熱材用包装材2を矩形状に形成した場合に、平面視で、真空断熱材用包装材2の中心から放射状に伸びる八方向に対して高い破断強度を有する、真空断熱材用包装材2を形成することが可能となる。

[0037] (3) 保護層12を形成する延伸ナイロンフィルムが、仮想線VLに沿った方向での伸び率が、80%以上のフィルムである。

このため、保護層12のうち、放射状に伸びる代表的な八方向への伸び率を80%以上として、保護層12全体の伸び率を80%以上とすることが可能となる。

(4) 保護層12の厚さが、9μm以上50μm以下の範囲内である。

このため、一層のみの延伸ナイロンフィルムにより、耐久性の高い保護層12を形成することが可能となる。

[0038] (5) 保護層12を形成する延伸ナイロンフィルムが、同時二軸延伸加工で製造されている。

このため、逐次二軸延伸加工で延伸ナイロンフィルムを製造する場合と比較して、積層体6の製造工程を簡略化することが可能となり、真空断熱材用包装材2の製造工程を簡略化することが可能となる。

(6) 充填空間形成領域10が、積層体6に対するプレス加工で形成されている。

このため、搬送されてくる積層体6に対する連続的な加工により、真空断熱材用包装材2を製造することが可能となる。

[0039] (7) 真空断熱材1が、予め設定した一点である材料フィルムMFの幅方向中心Pを通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLに沿った方向の各破断強度が100

N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムで形成されている保護層12を備える真空断熱材用包装材2と、真空状態で充填空間に充填される芯材4を備えている。

このため、真空断熱材1の剛性及び耐屈曲性を向上させることが可能となるとともに、真空断熱材1の耐久性及び耐屈曲性を、長期間に亘って保持することが可能となる。

[0040] (8) 積層体6(包装材用積層体)が、剛性及び耐屈曲性、高い破断強度を備えているため、積層体6(包装材用積層体)にプレス成型(プレス加工、モールド成形)を行って真空断熱材用包装材2に使用した場合であっても、亀裂やピンホールの発生を抑制することが可能となる。

したがって、長期に亘る耐久性及び耐屈曲性を、真空断熱材1に与えることが可能となる。

[0041] (9) アルミニウム結晶の平均粒径が6μm以上12μm以下の範囲内であるとともに、0.7質量%以上1.7質量%以下の範囲内で鉄を含有するアルミニウム合金で、ガスバリア層16を形成してもよい。

この場合には、プレス加工に対するアルミニウム合金の延性及び展性を増加させることができとなり、プレス加工によるガスバリア層16の損傷を抑制して、積層体6へのプレス加工で形成する、充填空間形成部61の、形状の自由度を向上させることができる。

その結果、家電製品用、設備機器用、建築物用等の用途に応じて、真空断熱材1の形状への要求が異なる場合であっても、真空断熱材1の形状に対応が可能な真空断熱材用包装材2を形成することができる。

また、ガスバリア層16の延性及び展性を増加させることができとなるため、シール領域8を折り曲げたときにガスバリア層16が伸ばされた場合であっても、ガスバリア層16におけるピンホールの発生を抑制することができる。

[0042] (10) ガスバリア層16の厚さが、9μm以上20μm以下の範囲内であってもよい。

この場合には、ガスバリア層16の厚さが9μm未満である場合と比較して、積層体6にプレス加工を行った際に、ガスバリア層16にピンホールが発生する可能性を低減させることが可能となる。これに加え、ガスバリア層16の厚さが20μmを超える場合と比較して、積層体6の熱伝導率を低下させることが可能となり、真空断熱材1の断熱性能を向上させることが可能となる。

[0043] (11) ガスバリア層16を形成するアルミニウム合金が含有するアルミニウム結晶の平均粒径が、10μm以下であってもよい。

この場合には、アルミニウム合金が含有するアルミニウム結晶の平均粒径が、10μmを超える場合と比較して、プレス加工に対するアルミニウム合金の延性及び展性を増加させることが可能となる。

これにより、プレス加工によるガスバリア層16の損傷を抑制することが可能となるため、積層体6へのプレス加工で形成する、充填空間形成領域10の形状の自由度を向上させることが可能となる。

[0044] (12) ガスバリア層16を形成するアルミニウム合金が含有するアルミニウム結晶の平均粒径が、ガスバリア層16の平面視で、アルミニウム合金に対する蛍光X線回折により測定した値であってもよい。

この場合には、積層体6を製造する前等に、アルミニウム合金が含有するアルミニウム結晶の平均粒径を、蛍光X線回折で測定して、アルミニウム合金の物性がガスバリア層16の材料として適切であるか否かを判定することが可能となる。

[0045] (13) 真空断熱材1が、アルミニウム合金で形成されたガスバリア層16を備える積層体6へのプレス加工で形成された充填空間形成部61を備える真空断熱材用包装材2と、真空状態で充填空間に充填される芯材4を備えてよい。これに加え、アルミニウム結晶の平均粒径が6μm以上12μm以下の範囲内であるとともに、0.7質量%以上1.7質量%以下の範囲内で鉄を含有するアルミニウム合金で、ガスバリア層16を形成してもよい。

この場合には、家電製品用、設備機器用、建築物用等の用途に応じて、真

空断熱材1の形状への要求が異なる場合であっても、充填空間形成部61の形状の自由度が高い真空断熱材用包装材2を用いて、用途に応じた形状の真空断熱材1を形成することが可能となる。

[0046] (第一実施形態の変形例)

以下、第一実施形態の変形例を記載する。

(1) 第一実施形態では、保護層12を形成する延伸ナイロンフィルムを、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLに沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムとしたが、これに限定するものではない。

すなわち、例えば、図8中に示すように、保護層12を形成する延伸ナイロンフィルムを、予め設定した一点である材料フィルムMFの幅方向中心Pを通過し、且つ平面視で、製造時の搬送方向(MD方向)からそれぞれ45°傾斜した二本の仮想線VLに沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上である延伸ナイロンフィルムとしてもよい。

[0047] この場合、積層体6、充填空間形成領域10及び真空断熱材用包装材2を、MD方向を基準とした矩形状に形成すると、真空断熱材用包装材2の折り曲げ時に充填空間形成領域10の角部で発生する応力、すなわち、他の部分で発生する応力よりも高い応力に対して、高い剛性を発揮することが可能となる。このため、真空断熱材用包装材2の剛性を向上させることが可能となる。

なお、図8中では、説明のために、MD方向を示す仮想線VLを、符号「VL MD」で示し、MD方向から時計回り(右回り)方向へ45°傾斜した仮想線VLを、符号「VL 1」で示し、MD方向から反時計回り(左回り)方向へ45°傾斜した仮想線VLを、符号「VL 2」で示す。

[0048] (2) 第一実施形態では、充填空間形成領域10を、平面視で正方形に形成した場合について説明したが、これに限定するものではない。すなわち、充填空間形成領域10を、平面視で長方形に形成してもよい。

この場合、保護層12を形成する延伸ナイロンフィルムを、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ平面視で充填空間形成領域10の対角線と重なる仮想線に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムとしてもよい。

[0049] (3) 第一実施形態では、延伸ナイロンフィルムが同時二軸延伸加工で製造されている場合について説明したが、これに限定するものではない。すなわち、保護層12を平面視で45°間隔に区分した仮想線VLにおける破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムを形成することが可能であれば、逐次二軸延伸加工で延伸ナイロンフィルムを製造してもよい。

なお、逐次二軸延伸加工は、フィルムの延伸時に、MD方向、または、TD方向に延伸をさせていく際に、同時に延伸せず、MD方向及びTD方向のうち一方へフィルムを延伸させた後に、MD方向及びTD方向のうち他方へフィルムを延伸させて、延伸ナイロンフィルムを製造する加工方法である。

この場合、同時二軸延伸加工と比較して、簡易な構成の装置で製造した延伸ナイロンフィルムを用いて、保護層12を形成することが可能となり、真空断熱材用包装材2の製造工程を簡略化することが可能となる。

[0050] (4) 第一実施形態では、二枚の積層体6u、6dに対し、共に、プレス加工（モールド成形）を行う場合について説明したが、これに限定するものではない。すなわち、二枚の積層体6u、6dのうち一方にのみ、プレス加工を行ってもよい。

この場合、プレス加工を行う積層体6には剛性が要求される。このため、プレス加工を行う積層体6は、第一実施形態の積層体6、すなわち、保護層12が、予め設定した一点である材料フィルムMFの幅方向中心Pを通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムで形成されている積層体6とする。また、プレス加工を行わない側の積層体6は、第一実施形態とは異なる構成の保護層12、ガスバ

リア層 16、熱溶着層 20を備えていればよい。

[0051] なお、積層体 6に対するプレス加工を行わない場合は、二枚の積層体 6 u、6 d のいずれについても、芯材 4 の厚みに起因する変形が生じる。このため、二枚の積層体 6 u、6 d は、共に、第一実施形態の積層体 6、すなわち、保護層 12 が、予め設定した一点である材料フィルム M F の幅方向中心 P を通過して保護層 12 の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線に沿った方向の各破断強度が 100 N/mm² 以上の延伸ナイロンフィルムで形成されている積層体 6 とすることが好適である。

[0052] (5) 第一実施形態では、ガスバリア層 16 の厚さを、9 μm 以上 20 μm 以下の範囲内としたが、これに限定するものではない。すなわち、ガスバリア層 16 の厚さの上限値を、12 μm としてもよい。

この場合、ガスバリア層 16 の厚さの上限値が 12 μm を超える場合と比較して、積層体 6 の熱伝導率を低下させることが可能となり、真空断熱材 1 の断熱性能を向上させることが可能となる。

[0053] (6) 第一実施形態では、0.7 質量% 以上 1.7 質量% 以下の範囲内で鉄を含有し、アルミニウム結晶の平均粒径が 6 μm 以上 12 μm 以下の範囲内であるアルミニウム合金として、JIS H 4160 に規定されている「8079」、または、「8021」を用いたが、これに限定するものではない。すなわち、ガスバリア層 16 を形成するアルミニウム合金は、0.7 質量% 以上 1.7 質量% 以下の範囲内で鉄を含有し、アルミニウム結晶の平均粒径が 6 μm 以上 12 μm 以下の範囲内であるアルミニウム合金であれば、JIS H 4160 に規定されている「8079」、または、「8021」に限定するものではない。

[0054] (第一実施形態の実施例)

上述した第一実施形態の図 1 から図 8 を参照しつつ、図 9 を用いて、以下に記載する実施例により、本発明例及び比較例の真空断熱材 1 について説明する。

(構成)

実施例の真空断熱材1は、積層体6の構成を、上述した第一実施形態と同様、保護層12、第一接着層14、ガスバリア層16、第二接着層18、熱溶着層20、を備える構成とし、各層をドライラミネート加工により積層させて形成する。また、保護層12を除く各層の具体的な構成は、以下に示すものとする。

- ・ 第一接着層14：ポリエステルポリウレタン系接着剤（D I C社製 LX 500）を主剤とし、芳香族イソシアネート（D I C社製 KW75）を硬化剤として構成する。
- ・ ガスバリア層16：J I S H 4000で規定されているアルミニウム合金（東洋アルミニウム社製 8021）を材料として用いる。
- ・ 第二接着層18：ポリエステルポリウレタン系接着剤（D I C社製 LX 500）を主剤とし、芳香族イソシアネート（D I C社製 KW75）を硬化剤として構成する。
- ・ 熱溶着層20：キャスト加工により製膜された低密度直鎖型ポリエチレン（LLDPE：三井化学東セロ社製 TUX-FCS）を材料として用いる。

[0055] (本発明例1)

本発明例1の真空断熱材1は、保護層12の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン1」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例1の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、1.0質量%の鉄を含有するとともに、アルミニウム結晶AICの平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム合金を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。以降、上記アルミニウ

ム合金を「アルミニウム合金1」とも表記する。また、表2中に示されたA-L種類の「1」とは、上記アルミニウム合金を指す。

[0056] [表1]

	破断強度(N/mm ²)				伸び率(%)			
	0°	45°	90°	135°	0°	45°	90°	135°
延伸ナイロン1	265	245	264	248	144	151	112	89
延伸ナイロン2	188	165	241	199	120	127	150	138
延伸ナイロン3	160	210	180	136	136	69	54	133

[0057] なお、表1中に示す「0°」は、図7中の仮想線VLaに沿った方向を示し、表1中に示す「45°」は、図7中の仮想線VLbに沿った方向を示す。また、表1中に示す「90°」は、図7中の仮想線VLcに沿った方向を示し、表1中に示す「135°」は、図7中の仮想線VLdに沿った方向を示す。

[0058] (本発明例2)

本発明例2の真空断熱材1は、保護層1-2の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが25μmであり、表1中に「延伸ナイロン1」と示す、予め設定した一点を通過して保護層1-2の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例2の真空断熱材1は、ガスバリア層1-6の材料として、厚さが20μmであり、1.0質量%の鉄を含有するとともに、アルミニウム結晶Al-cの平均粒径が10μmのアルミニウム合金（アルミニウム合金1）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。

[0059] (本発明例3)

本発明例3の真空断熱材1は、保護層1-2の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが25μmであり、表1中に「延伸ナイロン1」と示す、予め設定した一点を通過して保護層1-2の面に沿って放射状に延び、

且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例3の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが20μmであり、鉄の含有量が非常に少ない（例えば、0.1質量%未満）のアルミニウム合金（例えば、JIS H 4160に規定されている1N30）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。以降、上記アルミニウム合金を「アルミニウム合金2」とも表記する。また、表2中に示されたAL種類の「2」とは、上記アルミニウム合金を指す。

[0060] (本発明例4)

本発明例4の真空断熱材1は、保護層12の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが15μmであり、表1中に「延伸ナイロン2」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例4の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが20μmであり、1.0質量%の鉄を含有するとともに、アルミニウム結晶ALcの平均粒径が10μmのアルミニウム合金（アルミニウム合金1）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。

[0061] (本発明例5)

本発明例5の真空断熱材1は、保護層12の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが15μmであり、表1中に「延伸ナイロン2」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィル

ムを用いる。

これに加え、本発明例5の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、鉄の含有量が非常に少ない（例えば、0.1質量%未満）のアルミニウム合金（例えば、JIS H 4160に規定されている1N30）（アルミニウム合金2）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。

[0062] (本発明例6)

本発明例6の真空断熱材1は、保護層12の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン2」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例6の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ であり、鉄の含有量が非常に少ない（例えば、0.1質量%未満）のアルミニウム合金（例えば、JIS H 4160に規定されている1N30）（アルミニウム合金2）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。

[0063] (本発明例7)

本発明例7の真空断熱材1は、保護層12の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン2」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例7の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、1.0質量%の鉄を含有するとともに、アルミニウム結晶A1cの平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム合金（アルミニウム

合金1) を用いる。なお、仮想線V L の方向は、第一実施形態と同様である。

[0064] (本発明例8)

本発明例8の真空断熱材1は、保護層1 2の材料として、インフレーション法で製造された、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン2」と示す、予め設定した一点を通過して保護層1 2の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線V Lに沿った方向の破断強度と、仮想線V Lに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、本発明例8の真空断熱材1は、ガスバリア層1 6の材料として、厚さが $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、鉄の含有量が非常に少ない(例えば、0. 1質量%未満)のアルミニウム合金(例えば、JIS H 4160に規定されている1N30)(アルミニウム合金2)を用いる。なお、仮想線V Lの方向は、第一実施形態と同様である。

[0065] (比較例1)

比較例1の真空断熱材1は、保護層1 2の材料として、キャスト法で製造された、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン3」と示す、予め設定した一点を通過して保護層1 2の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線V Lに沿った方向の破断強度と、仮想線V Lに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、比較例1の真空断熱材1は、ガスバリア層1 6の材料として、厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ であり、鉄の含有量が非常に少ない(例えば、0. 1質量%未満)のアルミニウム合金(例えば、JIS H 4160に規定されている1N30)(アルミニウム合金2)を用いる。なお、仮想線V Lの方向は、第一実施形態と同様である。

[0066] (比較例2)

比較例2の真空断熱材1は、保護層1 2の材料として、キャスト法で製造

された、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン3」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、比較例2の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、1.0質量%の鉄を含有するとともに、アルミニウム結晶Alcの平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム合金（アルミニウム合金1）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。

[0067] (比較例3)

比較例3の真空断熱材1は、保護層12の材料として、キャスト法で製造された、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ であり、表1中に「延伸ナイロン3」と示す、予め設定した一点を通過して保護層12の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が 45° である四本の仮想線VLに沿った方向の破断強度と、仮想線VLに沿った方向での伸び率を有する延伸ナイロンフィルムを用いる。

これに加え、比較例3の真空断熱材1は、ガスバリア層16の材料として、厚さが $40\text{ }\mu\text{m}$ であり、鉄の含有量が非常に少ない（例えば、0.1質量%未満）のアルミニウム合金（例えば、JIS H 4160に規定されている1N30）（アルミニウム合金2）を用いる。なお、仮想線VLの方向は、第一実施形態と同様である。

[0068] (測定結果)

各構成における真空断熱材の評価として、最大深絞り距離1（mm）と、6mm深絞り時の様子、最大深絞り距離2（mm）、成型の様子及び熱伝導率（W/mK）を算出した。ここで、「最大深絞り距離1」とは、真空断熱材1の表面に滑剤（エルカ酸アミド）を塗布せずに測定した場合の最大深絞り距離を示すものである。また、「6mm深絞り時の様子」とは、真空断熱材1の表面に滑剤を塗布せずに6mm深絞りを実施した場合におけるピンホ

ール状況を示すものである。また、「最大深絞り距離2」とは、真空断熱材1の表面の摩擦係数を試料間で均一にするため、滑剤（エルカ酸アミド）を塗布して測定した場合の最大深絞り距離を示すものである。

以下、各測定の結果を表2に示す。なお、表2中の「-」で示された項目や空欄は、測定不能又は計測不能だったことを示す。また、表2中の比較例1は、本実施例3のナイロンの種類違いに相当するものである。また、比較例3は、本実施例5のナイロンの種類違いに相当するものである。

[0069] (最大深絞り距離1、2の算出)

積層体6の深絞り性は、図9中に示す深絞り検証機22を用いて測定した。

深絞り検証機22は、雄型24と、雌型26と、ストリッパプレート28を備えている。

雄型24は、雌型26へ向けて下方へ突出する凸部30を備えている。

雌型26は、雄型24の下方に配置され、凸部30を配置可能な凸部配置空間32が形成されている。

ストリッパプレート28は、雌型26のうち凸部配置空間32が形成されていない平面部34に積層体6を押さえ付けるための板状部材であり、上下方向へ移動可能である。

[0070] 深絞り検証機22を用いて積層体6の深絞り性を測定する際には、まず、雄型24と雌型26を開いた状態（型開き状態）で、雄型24と雌型26との間に配置した積層体6を、ストリッパプレート28により平面部34に押し付けて固定する。そして、雄型24と雌型26との距離を減少させて凸部30により積層体6を下方へ押し（プレスし）、さらに、凸部配置空間32内における凸部30の下方への移動距離（深絞り距離）を変化させ、ガスバリア層16にピンホールが発生するまでの平均距離を算出する。これにより、表2中に示す深絞り距離（mm）を、ガスバリア層16にピンホールが発生するまでの平均距離から算出する。本発明例及び比較例では、この深絞り距離を、真空断熱材1の表面に滑剤を塗布しない場合（最大深絞り距離1）

と、真空断熱材1の表面に滑剤を塗布した場合（最大深絞り距離2）とに分けて測定した。なお、上記滑剤にはエルカ酸アミドを用いた。

なお、凸部30及び凸部配置空間32のコーナー部における曲率半径Rは1mmとし、雄型24及び雌型26には、硬質クロムメッキを施している。また、全ての比較例及び本発明例において、深絞り距離の変化速度（つまり、深絞り速度）は一定（10mm／分）とした。また、積層体6の保持時間は2秒間とし、積層体6の押え圧力は0.8MPaとした。

[0071] (6mm深絞り時におけるピンホールの様子)

上記で示した深絞り検証機22を用い、雄型24が6mm下がっている（凸部30の凸部配置空間32内への進入深さが6mm）状態で、積層体6に発生したピンホールの様子を、暗室で300ルクス以上のLEDライトを用いて、目視で観察した。

[0072] (成型の様子)

最大深絞り距離2を測定した場合、つまり、真空断熱材1の表面に滑剤（エルカ酸アミド）を塗布して最大深絞り距離を測定した場合に、深絞りされた領域の角が潰れているか否かを観察した。なお、深絞りしても角が潰れなかつた場合を「○」とし、深絞りにより角が潰れた場合を「×」と評価した。

本実施例及び比較例の結果から、ガスバリア層16に備わるアルミニウム箔が薄いと強度が足りず、保護層12に備わるナイロンの張力に負けて角が丸まってしまい、きれいに成型できないことが分かった。

[0073] (熱伝導率)

積層体6を周期的に加熱させ、その周波数と測定箇所からの距離での振幅による熱の応答を測定する交流加熱法を用いて、積層体6の熱伝導率を測定した。積層体6における熱伝導率が高いと、フィルムを介して熱が伝導してしまう現象（熱橋と呼ばれる現象）が生じてしまうため、積層体6の熱伝導率は、低いことが望ましいとされる。

また、表2中に示されるように、本発明例1から6は、比較例1及び2に

対し、最大深絞り距離が大きいことが分かる。さらに、ガスバリア層16として、アルミニウム箔の厚さを増加させることにより、最大深絞り距離も同様に大きくなることも分かる。しかし、ガスバリア層16でアルミニウム箔の厚さを増加させると、熱伝導率の値も大きくなってしまい、望ましくない。

[0074] [表2]

各構成	延伸ナイロン	NY厚み	AL厚み	AL種類	最大深絞り距離1(mm)	6mm深絞り時の様子	最大深絞り距離2(mm)	成形の様子	熱伝導率(W/mK)
本発明例1	1	25	12	1	5.8	小さいピンホール(2個)	17.6	○	41
本発明例2	1	25	20	1	6.6	なし	20.0	○	62
本発明例3	1	25	20	2	-		15.0	○	73
本発明例4	2	15	20	1	5.5	小さいピンホール(5個)	16.7	○	73
本発明例5	2	15	40	2	5.8	小さいピンホール(1個)	17.6	○	144
本発明例6	2	15	20	2	-		12.5	○	73
本発明例7	2	15	12	1	-		15.5	○	40
本発明例8	2	15	12	2	-		8.0	○	40
比較例1	3	15	20	2	4.2	大きな亀裂	12.7	○	77
比較例2	3	15	20	1	4.4	ピンホール(多数)	13.3	○	129
比較例3	3	15	40	2			13.2	○	140

[0075] 以上のように、第一実施形態に係る包装材用積層体、真空断熱材用包装材及び真空断熱材であれば、本発明が解決しようとする課題を解決し得る。以下、本発明の第一実施形態に係る発明の周辺技術や関連技術について説明する。

[0076] 家電製品、設備機器、住宅等の建築物における省エネルギー化、特に、住宅用途としては、夏や冬における冷暖房のエネルギーを抑制することを目的として、優れた断熱性能を有する断熱材による、省エネルギー化への推進が求められている。また、高齢化社会で懸念される、風呂場、トイレ、脱衣所等での温度差による心臓への負荷から発生するヒートショックによる心筋梗塞や脳梗塞のリスクを低減させることを目的として、優れた断熱性能を有す

る断熱材が要求されている。

[0077] 優れた断熱性能を有する断熱材としては、気密性（ガスバリア性）を有する二枚の積層体を組み合わせて形成した真空断熱材用包装材と、微細な空隙を有する芯材とを備え、真空断熱材用包装材の内部に芯材を真空充填して形成された真空断熱材がある。

真空断熱材は、真空断熱材用包装材の内部を高い真空中に保持し、気体の対流による熱の移動を抑制することによって、高い断熱性能を発揮する。このため、真空断熱材用包装材には、高いガスバリア性が要求されることとなる。

[0078] また、真空断熱材用包装材の内部に、ガラスウール等の芯材を真空充填する際には、真空チャンバー内で上部から圧力をかけて充填をする。ここで、ガラスウールは、ガラスを10 μm以下の纖維状に加工した素材である。

しかしながら、真空チャンバー内で上部から圧力をかけて、真空断熱材用包装材の内部に芯材を真空充填すると、芯材が内部から積層体を突き破る可能性がある。このため、真空断熱材用包装材には、剛性が要求される。

[0079] また、真空断熱材の使用時にはシール領域を折り曲げる必要があり、シール領域を折り曲げたときに、バリア層にピンホールと呼ばれるクラックが発生してしまうと、真空断熱材の内部が大気圧となり、断熱性能が低下する。このため、真空断熱材用包装材には、耐屈曲性が要求される。

これらの要求に対し、例えば、特許文献1には、剛性や耐屈曲性等の機械的特性に優れたナイロンフィルムを、二層以上積層した構成として、剛性及び耐屈曲性を向上させた構成が開示されている。

[0080] 以上で、特定の実施形態を参照して本発明を説明したが、これら説明によって発明を限定することを意図するものではない。本発明の説明を参考することにより、当業者には、開示された実施形態の種々の変形例とともに本発明の別の実施形態も明らかである。従って、請求の範囲は、本発明の範囲及び要旨に含まれるこれらの変形例または実施形態も網羅すると解すべきである。

符号の説明

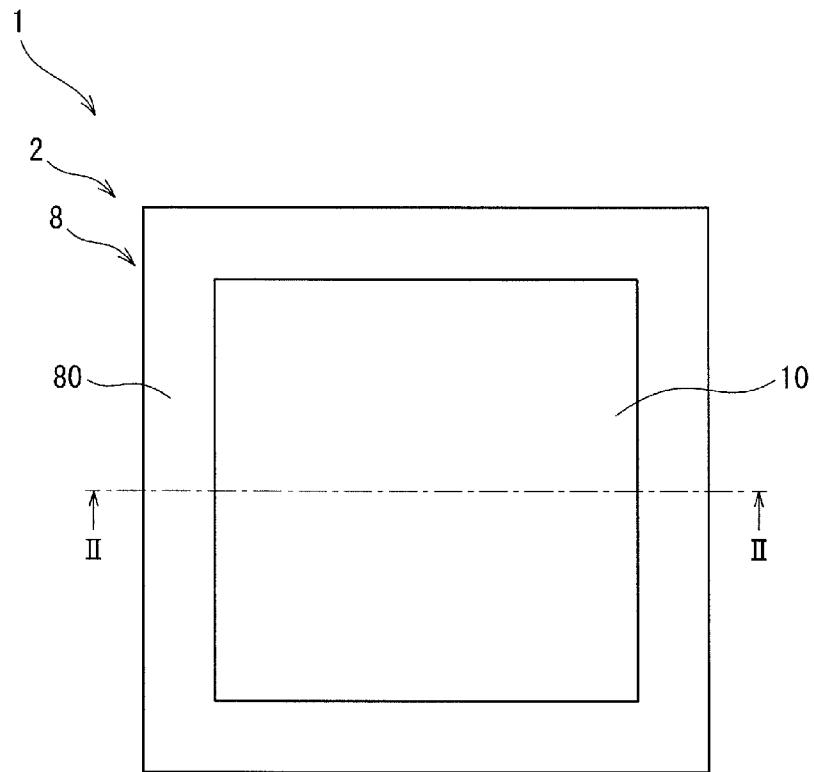
[0081] 1…真空断熱材、2…包装材（真空断熱材用包装材）、4…芯材、6…積層体（包装材用積層体）、8…シール領域、10…充填空間形成領域、12…保護層、14…第一接着層、16…ガスバリア層、18…第二接着層、20…熱溶着層、22…深絞り検証機、24…雄型、26…雌型、28…ストリッパプレート、30…凸部、32…凸部配置空間、34…平面部、61…充填空間形成部、62…シール領域形成部、80…シール部、V L…仮想線、M F…材料フィルム、P…材料フィルムM Fの幅方向中心、A l f…アルミニウム合金箔、A l c…アルミニウム結晶

請求の範囲

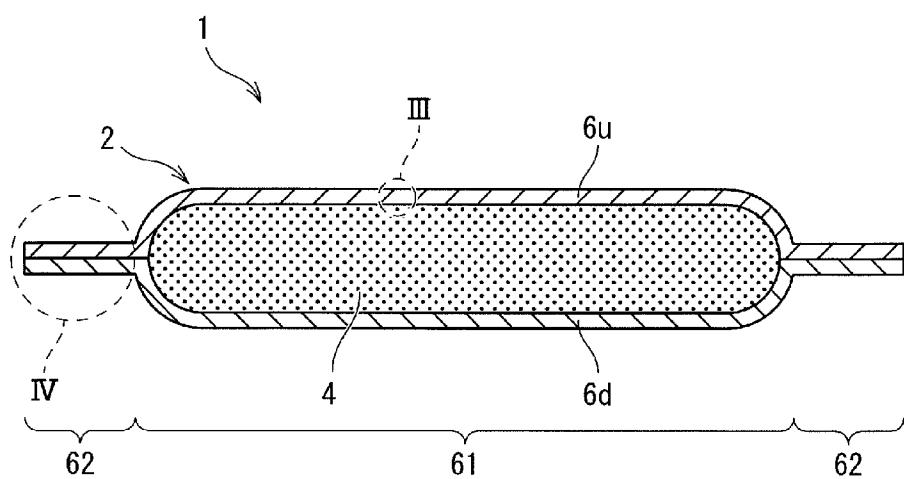
- [請求項1] 組み合わせた二枚の外周部同士を熱溶着で接合し、真空状態で芯材を充填可能な充填空間が内部に形成される真空断熱材用包装材を形成する包装材用積層体であって、
熱溶着層とガスバリア層と保護層とを順に積層して形成され、
前記保護層は、予め設定した一点を通過して前記保護層の面に沿って放射状に延び、且つ隣り合う線との間隔が45°である四本の仮想線に沿った方向の各破断強度が100N/mm²以上の延伸ナイロンフィルムで形成されていることを特徴とする包装材用積層体。
- [請求項2] 前記仮想線のうち一つは、平面視で、前記延伸ナイロンフィルムの製造時の搬送方向と平行に延びていることを特徴とする請求項1に記載した包装材用積層体。
- [請求項3] 前記延伸ナイロンフィルムは、前記仮想線に沿った方向での伸び率が、80%以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載した包装材用積層体。
- [請求項4] 前記保護層の厚さは、9μm以上50μm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項3のうちいずれか1項に記載した包装材用積層体。
- [請求項5] 前記ガスバリア層は、0.7質量%以上1.7質量%以下の範囲内で鉄を含有するアルミニウム合金で形成され、
前記アルミニウム合金が含有するアルミニウム結晶の平均粒径は、6μm以上12μm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4のうちいずれか1項に記載した包装材用積層体。
- [請求項6] 前記平均粒径が、10μm以下であることを特徴とする請求項5に記載した包装材用積層体。
- [請求項7] 前記平均粒径は、前記ガスバリア層の平面視で、前記アルミニウム合金に対する蛍光X線回折により測定した値であることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載した包装材用積層体。

- [請求項8] 前記ガスバリア層の厚さは、9 μm以上20 μm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項7のうちいずれか1項に記載した包装材用積層体。
- [請求項9] 前記ガスバリア層の厚さは、12 μm以下であることを特徴とする請求項8に記載した包装材用積層体。
- [請求項10] 平面視で、前記熱溶着で接合したシール部を形成するための外周側のシール領域と、前記充填空間を形成するための充填空間形成領域と、に区画され、
前記充填空間に対応する形状に形成された充填空間形成部は、前記充填空間形成領域をプレス加工して形成されることを特徴とする請求項1から請求項9のうちいずれか1項に記載した包装材用積層体。
- [請求項11] 組み合わせた二枚の積層体の外周部同士を熱溶着で接合し、真空状態で芯材を充填可能な充填空間が内部に形成された真空断熱材用包装材であって、
前記二枚の積層体のうち少なくとも一方は、請求項1から請求項10のうちいずれか1項に記載した包装材用積層体であることを特徴とする真空断熱材用包装材。
- [請求項12] 前記二枚の積層体のうち少なくとも一方の前記包装材用積層体は、プレス加工により前記充填空間に対応する形状に形成された充填空間形成部を備えることを特徴とする請求項11に記載した真空断熱材用包装材。
- [請求項13] 前記真空断熱材用包装材と、
真空状態で前記充填空間に充填される芯材と、を備え、
組み合わせた二枚の包装材用積層体のうち少なくとも一方は、請求項1から請求項10のうちいずれか1項に記載した包装材用積層体であることを特徴とする真空断熱材。

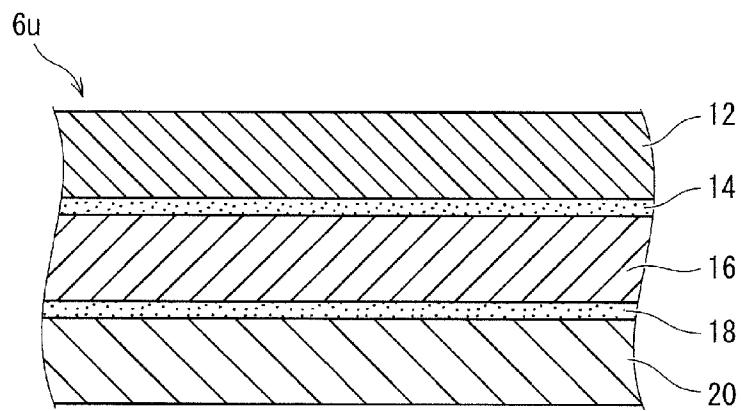
[図1]



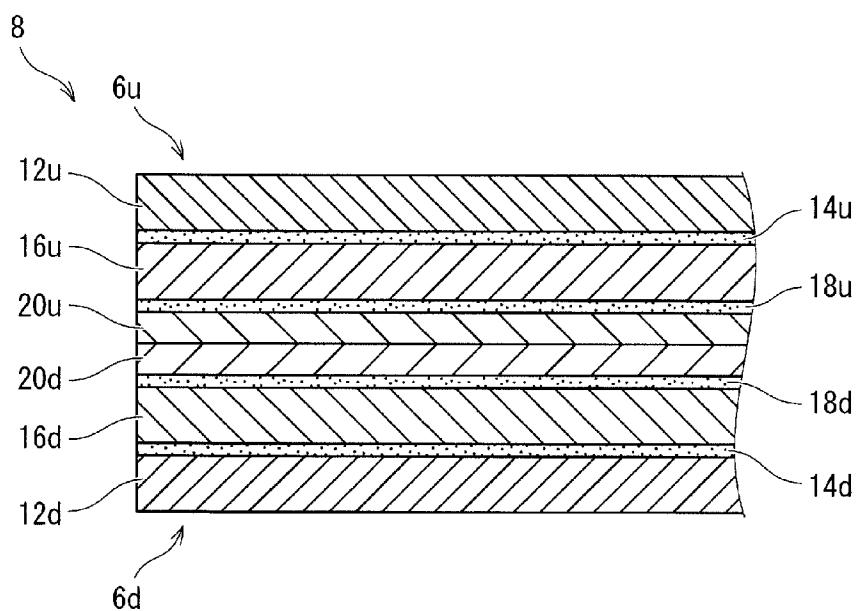
[図2]



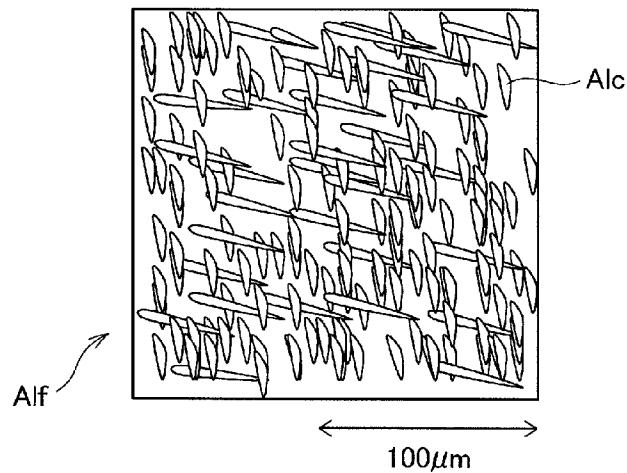
[図3]



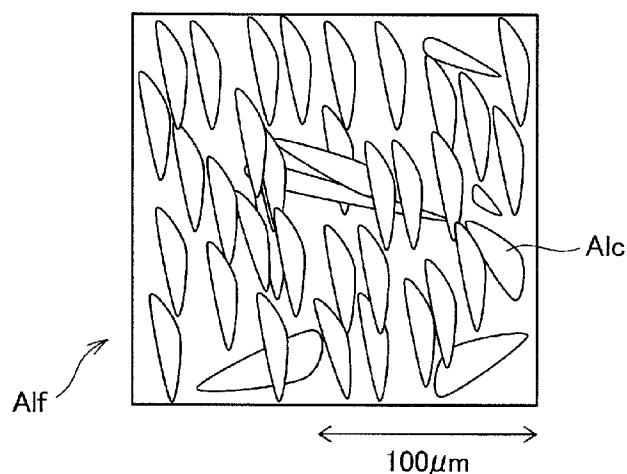
[図4]



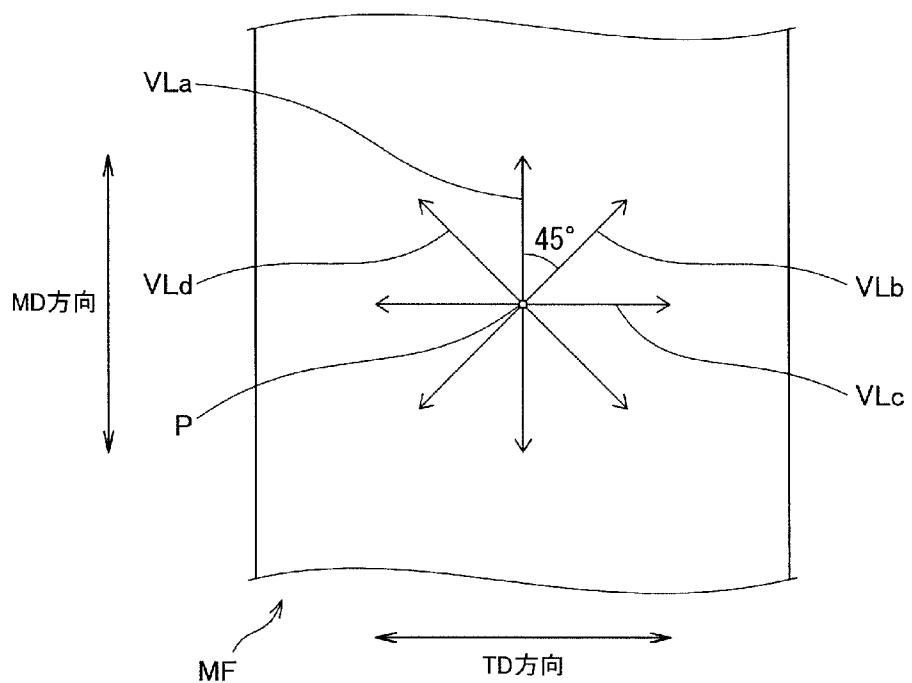
[図5]



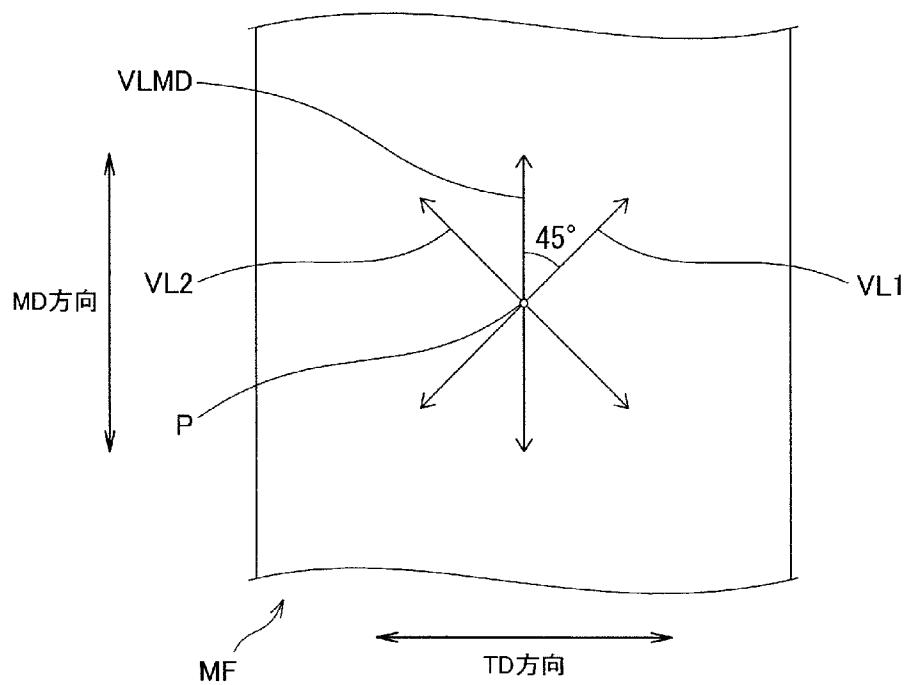
[図6]



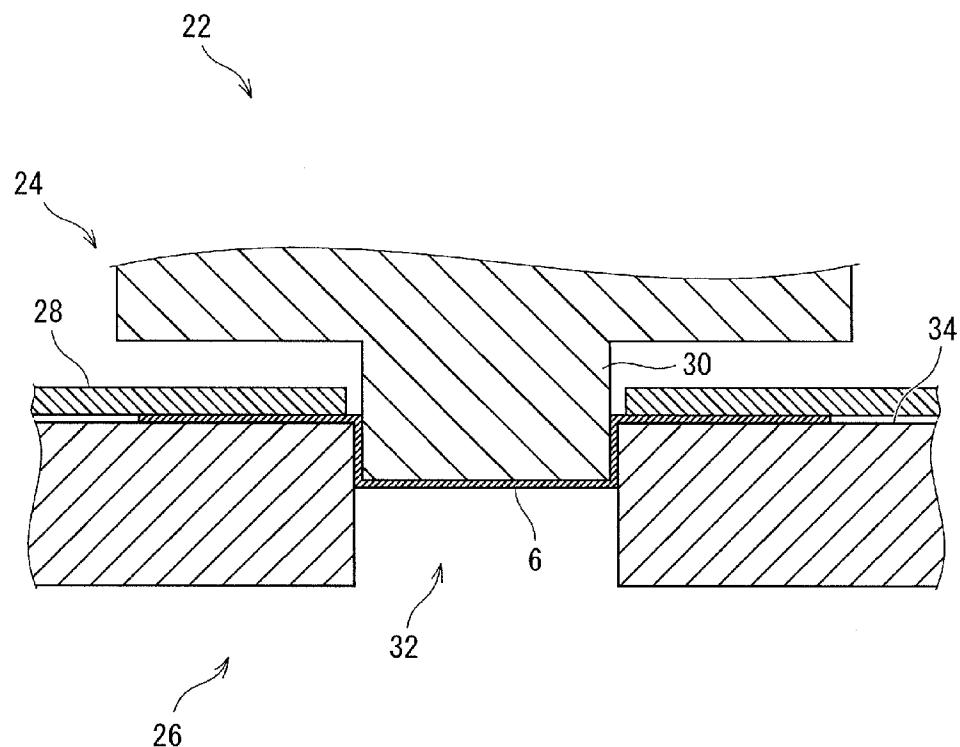
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L59/065(2006.01)i, *F16L59/02*(2006.01)i, *B32B27/34*(2006.01)i, *B65D81/38*(2006.01)i, *B32B1/06*(2006.01)n

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)

F16L59/00-59/22, B32B27/34, B32B1/06, B65D81/38

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2003-262296 A (Matsushita Refrigeration Co.), 19 September 2003 (19.09.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-4, 8-13
Y	JP 2006-21429 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-4, 8-13
Y	JP 2005-22336 A (Showa Denko Packaging Co.), 27 January 2005 (27.01.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-4, 8-13

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
26 August 2015 (26.08.15)

Date of mailing of the international search report
08 September 2015 (08.09.15)

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2015/003228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-181394 A (Kohjin Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-4, 8-13
Y	JP 2011-163415 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text; all drawings (Family: none)	10-13
A	WO 2013/125564 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), entire text; all drawings & US 2015/0004395 A1 & EP 2818316 A1 & CN 104114367 A & KR 10-2014-0133841 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. F16L59/065(2006.01)i, F16L59/02(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B65D81/38(2006.01)i, B32B1/06(2006.01)n

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. F16L59/00—59/22, B32B27/34, B32B1/06, B65D81/38

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—2015年
日本国実用新案登録公報	1996—2015年
日本国登録実用新案公報	1994—2015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
Y	JP 2003-262296 A (松下冷機株式会社) 2003.09.19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 8-13
Y	JP 2006-21429 A (松下電器産業株式会社) 2006.01.26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 8-13
Y	JP 2005-22336 A (昭和電工パッケージング株式会社) 2005.01.27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 8-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.08.2015

国際調査報告の発送日

08.09.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

3L	9331
----	------

渡邊 洋

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

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
Y	JP 2011-181394 A (株式会社興人) 2011.09.15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 8-13
Y	JP 2011-163415 A (積水化成品工業株式会社) 2011.08.25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	10-13
A	WO 2013/125564 A1 (株式会社クラレ) 2013.08.29, 全文, 全図 & US 2015/0004395 A1 & EP 2818316 A1 & CN 104114367 A & KR 10-2014-0133841 A	1-13