

(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2月25日(25.02.2016)

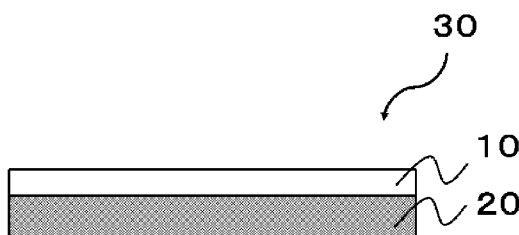


(10) 国際公開番号  
WO 2016/027885 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/32* (2006.01)    *B65D 65/40* (2006.01)  
*B29C 55/12* (2006.01)    *C08F 210/02* (2006.01)  
*B32B 27/00* (2006.01)    *B29K 23/00* (2006.01)  
*B65D 30/02* (2006.01)    *B29L 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/073509
- (22) 国際出願日: 2015年8月21日(21.08.2015)
- (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 2014-169835 2014年8月22日(22.08.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 奥 達也(OKU Tatsuya); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 安部 友裕(ABE Tomohiro); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 池田 聡(IKEDA Satoshi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野田 公憲(NODA Kiminori); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 江川 真(EGAWA Makoto); 〒2990108
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 五反田Tビル9階 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).

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE FILM AND PACKAGING BAG USING SAME  
(54) 発明の名称: 積層フィルムおよびそれを利用した包装袋



(57) Abstract: This laminate film (30) is configured from a substrate layer (20) and a heat seal layer (10) that comprises a resin composition containing: (A) 20-95 parts by weight of a propylene polymer that has a melting point (Tm) of 120-170 °C as measured by differential scanning calorimetry (DSC); and a total of 5-80 parts by weight of two or more copolymers selected from the group consisting of (B) a propylene-1-butene copolymer containing 51-95 mol% of a unit derived from propylene and 5-49 mol% of a unit derived from 1-butene (wherein the total of the unit derived from propylene and the unit derived from 1-butene is 100 mol%), (C) a copolymer of ethylene and an  $\alpha$ -olefin having 3-20 carbon atoms, and (D) a copolymer of 1-butene and an  $\alpha$ -olefin having 3 carbon atoms or 5-20 carbon atoms, said copolymer containing 50-99 mol% of a constituent unit derived from 1-butene and 1-50 mol% of a constituent unit derived from an  $\alpha$ -olefin having 3 carbon atoms or 5-20 carbon atoms (wherein the total of the unit derived from 1-butene and the total of the unit derived from the  $\alpha$ -olefin is 100 mol%). Each of the (B) component, the (C) component, and the (D) component does not correspond to the (A) component, and the total amount of the (A) component, the (B) component, the (C) component, and the (D) component is 100 parts by weight. The laminate film (30) is characterized in that the wetting tension of the surface of the heat seal layer (10) that is on the opposite surface from the substrate layer (20) is 32-45 mN/m.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/027885 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

本発明の積層フィルム (30) は、(A) 示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T<sub>m</sub>) が 120°C 以上 170°C 以下であるプロピレン系重合体 20~95 重量部に対し、(B) プロピレンから導かれる単位を 51~95 モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を 5~49 モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体 (ただし、プロピレンから導かれる単位と 1-ブテンから導かれる単位との合計は 100 モル%である。)、(C) エチレンと炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および (D) 1-ブテンから導かれる構成単位を 50~99 モル%の量で含有し、炭素原子数 3 または炭素数 5~20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を 1~50 モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数 3 または炭素数 5~20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体 (ただし、1-ブテンから導かれる単位と  $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は 100 モル%である。) からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を合計して 5~80 重量部含んでなる樹脂組成物 [ここで、成分 (B)、成分 (C)、成分 (D) の各成分は、成分 (A) に該当するものでなく、成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) と成分 (D) の合計量は 100 重量部である。] からなるヒートシール層 (10) と、基材層 (20) から構成される積層フィルム (30) であって、基材層 (20) とは反対面にあるヒートシール層 (10) 表面の濡れ張力が 32~45 mN/m であることを特徴とする。

## 明 細 書

**発明の名称**：積層フィルムおよびそれを利用した包装袋

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層フィルムおよびそれを利用した包装袋に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、肉類、ソーセージ等の加工肉食品、生鮮野菜や魚介、その他の加工食品に代表される各種含水食品を包装するフィルムは、食品から気化した水蒸気がフィルム内面に付着・凝縮するため曇りが発生して食品が見えにくくなるので、これを防止するための防曇性が求められる。

[0003] 防曇性を発現させるために、最内面層のフィルムに防曇剤としての界面活性剤を添加し表面の濡れ性を改善させて防曇性を持たせようとする方法が提案されている（例えば、特許文献1～3）。しかし、この方法では、界面活性剤を多量用いてしまうとフィルム表面にブリードアウトしてしまうことが懸念される。

[0004] 防曇性を付与するためのもう一つの公知方法は、フィルム表面をコロナ処理することによって濡れ性を付与する方法である。しかし、コロナ処理する場合は、該処理によってヒートシール部分の強度が低下してしまうことがあった。この強度低下を防ぐために、例えばシール部分を除いた部分のみを選択的にコロナ処理する方法も提案されている（例えば、特許文献4）。しかし、フィルム面の特定領域のみをコロナ処理する方法は作業が煩雑となり、また工程も増えることから、産業上有利な方法を確認することが望まれていた。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5－69521号公報

特許文献2：特開平7－52334号公報

特許文献3：国際公開第2001／78980号パンフレット

特許文献4：特開2009-241975号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のような状況に着眼したものであり、その目的は、包装袋に水分量の多い内容物を封入した場合であっても、高い濡れ性によって水滴が直ちに広がり曇りの生じさせない包装袋、すなわち防曇性に優れたフィルムであって、なおかつヒートシール時に既存のヒートシール温度を採用する場合でも十分な強度を発現する包装袋用の積層フィルム、ならびに該フィルムから得られる包装袋を提供しようとするものである。この概念は、たとえば印刷適性を向上させるためにコロナ処理された包装袋にも適用される。

### 課題を解決するための手段

[0007] 即ち、本発明は以下に記載することができる。

[0008] [1] (A) 示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点( $T_m$ )が $120^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 以下であるプロピレン系重合体 20~95重量部に対し、

(B) プロピレンから導かれる単位を51~95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5~49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体(ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。)、

(C) エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および

(D) 1-ブテンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(ただし、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。)

からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を合計して5~80重量部含んでなる樹脂組成物〔ここで、成分(B)、成分(C)、成分(D)の各成分は、成分(A)に該当するものでなく、成分(A)と成分(B)と成分(C)

）と成分（D）の合計量は100重量部である。] からなるヒートシール層と、基材層から構成される積層フィルムであって、

前記基材層とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力が32～45 mN/mであることを特徴とする積層フィルム。

[2] 前記ヒートシール層表面が、コロナ処理によって改質されていることを特徴とする[1]に記載の積層フィルム。

[3] 前記成分（B）、前記成分（C）および前記成分（D）からなる群から選ばれる二種以上の共重合体が、成分（B）を必須成分として含み、前記成分（B）の含有量が3～25重量部である[ここで、成分（A）と成分（B）と成分（C）と成分（D）の合計量は100重量部である。] ことを特徴とする[1]または[2]に記載の積層フィルム。

[4] エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（C）が、エチレンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する（ただし、エチレンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。）ことを特徴とする[1]～[3]のいずれか1つに記載の積層フィルム。

[5] 未延伸であることを特徴とする[1]～[4]のいずれか1つに記載の積層フィルム。

[6] 二軸延伸されていることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の積層フィルム。

[7] [1]～[6]のいずれか一つに記載した積層フィルムのヒートシール層同士を融着させてなる包装袋。

[8] (A) 示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（Tm）が120℃以上170℃以下であるプロピレン系重合体 20～95重量部に対し、

(B) プロピレンから導かれる単位を51～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5～49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン

共重合体（ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。）

(C) エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および

(D) 1-ブテンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（ただし、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。）

からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を合計して5~80重量部含んでなる樹脂組成物〔ここで、成分(B)、成分(C)、成分(D)の各成分は、成分(A)に該当するものでなく、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(D)の合計量は100重量部である。〕からなるヒートシール層と、基材層から構成される積層フィルムであって、

当該積層フィルムの備えるヒートシール層は、改質処理に供されるものである、積層フィルム。

[9] [8]に記載の積層フィルムであって、前記基材層とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力が5~30mN/mである、積層フィルム。

## 発明の効果

[0009] 本発明の積層フィルムは、特定の成分(A)ないし成分(D)からなる樹脂組成物で構成されるヒートシール層を備えており、このヒートシール層は、たとえばコロナ処理によって防曇効果および印刷適性を示す濡れ張力に設計されているにも関わらず、既存のヒートシール温度でヒートシール層をシールする場合であっても十分な強度を発現する。そのため、ヒートシール層同士を熱融着させた場合において、防曇性および印刷適性を有し、かつヒートシール強度にも優れた包装袋を与えることができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好

適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0011] [図1]実施の形態に係る積層フィルムを示す模式断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について、適宜図面を用いて詳しく説明する。  
なお、本明細書中において「～」は特に断りがなければ、以上から以下を示す。

[0013] [積層フィルム]

本実施形態に係る積層フィルムは、(A) 示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点( $T_m$ )が $120^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 以下であるプロピレン系重合体 20～95重量部に対し、(B) プロピレンから導かれる単位を51～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5～49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体(ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。)、(C) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および(D) 1-ブテンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数3または炭素数5～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(ただし、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。)からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を5～80重量部含んでなる樹脂組成物[ここで、成分(B)、成分(C)、成分(D)の各成分は、成分(A)に該当するものでなく、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(D)の合計量は100重量部である。]からなるヒートシール層と、基材層から構成される積層フィルムであって、前記基材層とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力が $32\sim 45\text{ mN/m}$ であることを特徴とする積層フィルムである。

[0014] 以下、本実施形態に係る積層フィルムについて図1を参照しながら説明す

る。

図1に示される積層フィルム30は、ヒートシール層10と基材層20から構成される。本実施形態の積層フィルム30を構成するヒートシール層10は、後述する(A)示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点( $T_m$ )が $120^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 以下であるプロピレン系重合体(以下、「成分(A)」とも称す。)を必須成分とし、この成分(A)に加え、(B)プロピレンから導かれる単位を51~95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5~49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体(ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。)(以下、「成分(B)」とも称す。)、(C)エチレンと、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(以下、「成分(C)」とも称す。)、(D)1-ブテンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する1-ブテンと、炭素数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(ただし、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。)(以下、「成分(D)」とも称す。)から選ばれる二種以上の共重合体が特定割合で配合される。

より具体的には、成分(A)に対し、成分(B)と成分(C)を配合する態様、成分(A)に対し、成分(B)と成分(D)とを配合する態様、成分(A)に対し、成分(C)と成分(D)とを配合する態様、および成分(A)に対し、成分(B)と成分(C)と成分(D)とを配合する態様が挙げられる。

これらの態様のうち、各成分の配合の容易さから成分(A)に対し、成分(B)と成分(C)を配合する態様、成分(A)に対し、成分(B)と成分(D)とを配合する態様が好ましい。

また、本実施形態において、積層フィルム30のヒートシール層10側の、基材層20とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力は32~45

mN/mであることを特徴とする。

[0015] 本実施形態の積層フィルム30は、用いられる用途に応じ、未延伸のフィルムとしても延伸フィルムとしても構わないが、引張強度、腰の強さ、あるいは衝撃強度の点で優れた延伸フィルムが好ましく用いられる。延伸フィルムとしては、一軸延伸されたフィルムや、二軸延伸されたフィルムが例示される。

また、耐熱性、引き裂き強度、柔軟性等を向上させる観点からは、未延伸のフィルムとして用いてもよい。

[0016] 本実施形態の積層フィルム30を未延伸フィルムとする場合、当該積層フィルム30は、たとえばTダイが接続された二台の押出機を用いて、ヒートシール層10を構成する樹脂組成物と、基材層20を構成する樹脂組成物をそれぞれの押出機に供給し、共押出成形することにより作製することができる。

この場合、積層フィルム30全体の厚みとしては、たとえば50 $\mu$ m~5000 $\mu$ mの範囲に設定できる。

また、ヒートシール層10と基材層20の厚みの比としては、たとえば1:99~99:1の比率に設定される。

上記の厚みについては、積層フィルム30の用いられる用途に応じ、適宜変更することができる。

[0017] 本実施形態の積層フィルム30を延伸フィルムとする場合においては、当該積層フィルム30は、たとえば上述の未延伸フィルムを延伸機により延伸することで作製することができる。

この場合の積層フィルム30全体の厚みとしては、たとえば1 $\mu$ m~500 $\mu$ mの範囲で設定される。

[0018] 本実施形態の積層フィルム30はヒートシール層10側の、基材層20とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力は32~45mN/mであることを特徴とする。濡れ張力が32~45mN/mであるヒートシール層表面は、たとえば、ヒートシール層表面を改質処理することによって得られる

。表面改質は、公知の方法で処理すればよく、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理を挙げることができる。特に、特殊な環境を必要とせずに容易に処理できることから、コロナ処理が望ましい。前記濡れ張力は、表面改質の程度を調整することで、制御できる。

[0019] このような処理を施すことにより、ヒートシール層10表面の濡れ張力を向上させることができる。本実施形態において、この濡れ張力の値は32～45 mN/mの範囲に設定されるが、この範囲の中で、積層フィルム30を用いる用途により適宜設定でき、好ましくは34～43 mN/m、より好ましくは36～41 mN/mと設定することができる。濡れ張力をこの範囲に設定することで、包装袋とした際に十分な防曇性を実現することができる。

なお、本実施形態において、濡れ張力はASTM-D-2578-67Tに準じて測定することができ、23℃65%RHの雰囲気下で測定することができる。

[0020] コロナ処理を行う条件は、本発明の目的を損なわない限り適宜設定できるが、その一例として、たとえば、春日電機株式会社製、テーブル移動式コロナ処理装置を用い片道でのコロナ処理を行う条件等を選択できる。

この場合のフィルムに対する処理速度としてはたとえば5 cm/秒～20 cm/秒（3 m/分～12 m/分）である。また、放電出力の条件はたとえば1 A～5 Aの範囲で設定される。

[0021] また、本実施形態の積層フィルム30は、たとえばヒートシール層10同士が重なるように重ね、後述の[実施例1]の（ヒートシール強度の測定）に記載の方法で、ヒートシールバー上部の温度が120℃でヒートシールを行った場合、ヒートシール強度が2.0 N/mm以上と設定することができ、好ましくは2.5 N/mm以上と設定することができ、より好ましくは3.0 N/mm以上と設定することができる。

[0022] なお、本実施形態においては、以下に示される積層フィルムも本願課題を解決する上で重要な手段となる。

(A) 示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(Tm)が120℃

以上170℃以下であるプロピレン系重合体 20～95重量部に対し、

(B) プロピレンから導かれる単位を51～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5～49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体（ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。）

(C) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および

(D) 1-ブテンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数3または炭素数5～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（ただし、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。）

からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を合計して5～80重量部含んでなる樹脂組成物〔ここで、成分(B)、成分(C)、成分(D)の各成分は、成分(A)に該当するものでなく、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(D)の合計量は100重量部である。〕からなるヒートシール層と、基材層から構成される積層フィルムであって、

当該積層フィルムの備えるヒートシール層は、改質処理に供されるものである、積層フィルム。

[0023] すなわち、上述の積層フィルムとしても、ヒートシール層を改質処理することにより、特定の濡れ張力を達成することができる。

この改質処理がなされていない状態の積層フィルムとしては、たとえば、基材層とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力が5～30mN/mの範囲に設定され、より好ましくは、10～30mN/mの範囲に設定される。

[0024] 続いて、当該積層フィルム30を構成するヒートシール層10と基材層20について説明する。

[0025] [ヒートシール層]

本実施形態のヒートシール層10は下記4成分を適切な割合で配合するこ

とにより構成される。

(A) 示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 ( $T_m$ ) が  $120^{\circ}\text{C}$  以上  $170^{\circ}\text{C}$  以下であるプロピレン系重合体 (成分 (A))

(B) プロピレンから導かれる単位を  $51\sim 95$  モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を  $5\sim 49$  モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体 (ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は  $100$  モル%である。) (成分 (B))

(C) エチレンと炭素数  $3\sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体 (成分 (C))

(D) 1-ブテンから導かれる構成単位を  $50\sim 99$  モル%の量で含有し、炭素原子数  $3$  または炭素数  $5\sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を  $1\sim 50$  モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数  $3$  または炭素数  $5\sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体 (ただし、1-ブテンから導かれる単位と  $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は  $100$  モル%である。) (成分 (D))

[0026] ここで、本実施形態のヒートシール層  $10$  を構成する樹脂組成物は、成分 (A) が  $20\sim 95$  重量部用いられ、成分 (B)、成分 (C)、成分 (D) からなる群から選ばれる二種以上の成分を  $5\sim 80$  重量部含んでなる。

また、成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) と成分 (D) の合計量は  $100$  重量部である。

[0027] これら各成分のより好ましい含有量としては、成分 (A) として  $30\sim 90$  重量部が好ましく、 $40\sim 90$  重量部がさらに好ましく、 $50\sim 85$  重量部とすることが特に好ましい。

また、成分 (B)、成分 (C)、成分 (D) からなる群から選ばれる二種以上の成分の含有量 (合計量) としては、 $10\sim 70$  重量部含むことが好ましく、 $10\sim 60$  重量部含むことがさらに好ましく、 $15\sim 50$  重量部含むことが特に好ましい。

[0028] 本実施形態のヒートシール層  $10$  を構成する樹脂組成物は、前述のように

成分（A）と成分（B）を必須成分として含む組成物が好ましく、具体的には、前記成分（B）、前記成分（C）および前記成分（D）からなる群から選ばれる二種以上の共重合体が、成分（B）を必須成分として含み、更に該成分（B）の含有量が3～25重量部、好ましくは4～23重量部、より好ましくは5～20重量部である〔ここで、成分（A）と成分（B）と成分（C）と成分（D）の合計量は100重量部である〕。

[0029] 以下、本実施形態のヒートシール層10を構成する樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

[0030] [成分（A）]

本実施形態に用いられる成分（A）は示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ $T_m$ ）が120℃以上170℃以下であるプロピレン系重合体であり、当該プロピレン系重合体はホモプロピレンであっても、プロピレン・炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であってもよいが、好ましくはホモプロピレンあるいはプロピレン-炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体である。

[0031] 本実施形態のヒートシール層10を構成する樹脂組成物においては、ヒートシール層10に耐熱性と剛性を付与する観点から、特にホモプロピレンを用いることが好ましく、ヒートシール層10に柔軟性と透明性を付与する観点から、プロピレン・炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を用いることが好ましい。

[0032] ここで、プロピレンと共重合させる $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。

[0033] また、本実施形態で用いられる成分（A）は、アイソタクティックプロピレン系重合体も好ましく用いることができる。

アイソタクティックプロピレン系重合体とは、NMR法により測定したアイソタクティックペンタッド分率が0.9以上、好ましくは0.95以上であるプロピレン系重合体である。このアイソタクティックプロピレン重合体のアイソタクティックペンタッド分率を百分率で表すと90%以上、好ましくは95%以上である。

[0034] アイソタクティックペンタッド分率（mmmm分率）は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを使用して測定される分子鎖中のペンタッド分率単位でのアイソタクティック連鎖の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占めるmmmmピークに分率として算出される値である。なお、このアイソタクティックペンタッド分率（mmmm分率）は、以下のようにして測定される。

[0035] mmmm分率は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおけるPmmmm（プロピレン単位が5単位連続してアイソタクティック結合した部位における第3番目のメチル基に由来する吸収強度）およびPw（プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度）の吸収強度から下記式により求められる。

$$\text{mmmm分率} = \text{Pmmmm} / \text{Pw}$$

NMR測定は、例えば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mLに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mLを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子株式会社製JNM GX-500型NMR測定装置を用い、120°Cで $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行う。積算回数は10,000回以上とする。

[0036] また、本実施形態に用いられる成分（A）は、示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry（DSC））により得られる融点（ $T_m$ ）は120°C以上170°C以下であり、好ましくは125°C以上168°C以下である。

融点 ( $T_m$ ) がこの範囲である成分 (A) を用いることで、ヒートシール層 10 としての成形性、耐熱性および透明性を付与することができる。

さらに、同時に得られる融解熱量 ( $\Delta H$ ) は  $50 \text{ mJ/mg}$  以上であることが好ましい。

[0037] 成分 (A) の融点 ( $T_m$ ) ならびに融解熱量 ( $\Delta H$ ) は例えば以下のようにして測定される。

すなわち、パーキンエルマー社製 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、窒素雰囲気下 ( $20 \text{ ml/min}$ )、約  $5 \text{ mg}$  の試料を  $200^\circ\text{C}$  まで昇温・10 分間保持した後、 $10^\circ\text{C/分}$  で  $30^\circ\text{C}$  まで冷却する。 $30^\circ\text{C}$  で 5 分間保持した後、 $10^\circ\text{C/分}$  で  $200^\circ\text{C}$  まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から融点を求めることができる。

[0038] 成分 (A) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、 $230^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$  荷重下) は、好ましくは  $0.01 \sim 400 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは  $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$  である。このような MFR 値の成分 (A) を用いることにより、樹脂組成物としての流動性を向上させ、比較的大きめのシートであっても成形が容易となる。

[0039] 成分 (A) がプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体である場合に、 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数  $4 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれることが好ましく、これを  $0.1 \sim 8 \text{ mol\%}$ 、好ましくは  $0.2 \sim 7.5 \text{ mol\%}$ 、さらに好ましくは  $0.3 \sim 7 \text{ mol\%}$  の量で含有していることが好ましい。

[0040] また、成分 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求められる分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が  $3.0$  以下であること好ましく、より好ましくは  $2.0 \sim 3.0$  であり、さらに好ましくは  $2.0 \sim 2.5$  である。

この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、たとえば Waters 社製ゲル浸透クロマトグラフ Alliance GPC-2000 型を用い、以下のようにして測定することができる。分離カラムは、TSK gel GNH6-HT を 2

本およびTSKg e l GNH6-HTLを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業社製）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品社製）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mLとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いる。標準ポリスチレンは、分子量 $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いる。

[0041] また、本実施形態で用いられる成分（A）としては、引張弾性率は500MPa以上であるものを好ましく用いることができる。引張弾性率は、JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用いて、スパン間：30mm、引張り速度：30mm/minで23℃にて測定した値である。

[0042] 本実施形態で用いられる成分（A）は、種々の方法により製造することができるが、例えば立体規則性触媒を用いて製造することができる。具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに必要に応じて電子供与体とから形成される触媒を用いて製造することができる。固体状チタン触媒成分としては、具体的に、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物が、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体（好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル）およびチタンを必須成分とし、これらの必須成分を比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持した固体状チタン触媒成分が挙げられる。

また、メタロセン触媒を用いて製造することもできる。

[0043] また、有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。なお、有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択するこ

とができる。

[0044] 電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができ、好ましくは上記のような原子を有するエステル化合物およびエーテル化合物等が挙げられる。

なお、このような触媒は、さらに共粉碎等の手法により活性化されていてもよく、また上記のような $\alpha$ -オレフィンが前重合されていてもよい。

[0045] [成分 (B)]

本実施形態に用いられる成分 (B) はプロピレンから導かれる単位を 51 ~ 95 モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を 5 ~ 49 モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体 (ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は 100 モル%である。) である。このようなプロピレン・1-ブテン共重合体は、用途に合わせて公知の成分から適宜選択すればよいが、たとえば以下の要件を満たすことが好ましい。

[0046] (1) 成分 (B) は、プロピレンから導かれる構成単位を 60 ~ 90 モル%の量で含有し、1-ブテンから導かれる構成単位を 10 ~ 40 モル%の量で含有し、かつ、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は 100 モル%とすることが好ましい。

より好ましい態様としては、プロピレンから導かれる構成単位を 70 ~ 90 モル%の量で含有し、1-ブテンから導かれる構成単位を 10 ~ 30 モル%の量で含有し、かつ、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は 100 モル%とする。

このような範囲に設定することで、ハンドリング性に優れ、また、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

[0047] (2) 成分 (B) は、示差走査熱量測定 (DSC) にて測定される融点 ( $T_m$ ) が 110 °C 以下であるか、または DSC にて融点ピークが観測されないことが好ましい。

より好ましくは、融点（ $T_m$ ）が $50\sim 110^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60\sim 100^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $65\sim 90^\circ\text{C}$ である。このような範囲に設定することで、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

なお、成分（B）の融点は、以下に示す方法にて測定することができる。

すなわち、セイコーインスツルメンツ社製DSCを用い、測定用アルミパンに約 $5\text{mg}$ の試料をつめて、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で $200^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $200^\circ\text{C}$ で5分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $-150^\circ\text{C}$ まで降温し、ついで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $200^\circ\text{C}$ まで昇温した吸熱曲線より求めることができる。

[0048] (3) 成分（B）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が3.0以下であること好ましく、より好ましくは2.0～3.0であり、さらに好ましくは2.0～2.5である。

[0049]  $M_w/M_n$ を上記範囲に設定することで、成分（B）として低分子量の含有量を制御できるので、積層フィルムの表層からブリードが起こり辛くなり、積層フィルムの保管時における表層のべた付き、ブロッキングを抑制できる。

$M_w/M_n$ の測定方法については、成分（A）に対する測定方法と同様の方法を採用することができる。

[0050] (4) 成分（B）は、示差走査型熱量計によって測定される融点（ $T_m$ ）が $50\sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $60\sim 100^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $65\sim 90^\circ\text{C}$ であり、かつ該融点（ $T_m$ ）と、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

を満たすことが好ましい。この $T_m$ とMが以上の関係を満たすことにより、低温ヒートシール性に優れ、ヒートシール強度が高く、延伸後のエージングによるシール強度の低下が少ない積層フィルムを得ることができる。

[0051] また、本実施形態に使用される成分（B）のメルトフローレート（MFR

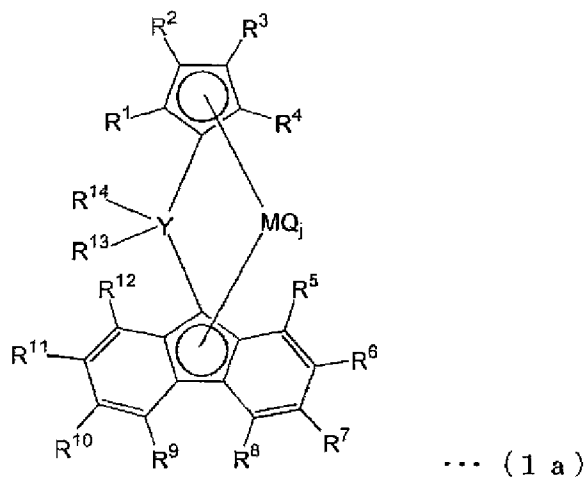
; ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重下)は、0.1~30g/10分とすることが好ましく、より好ましくは0.5~20g/10分、特に好ましくは1.0~10g/10分である。

[0052] 本実施形態に使用されるプロピレン・1-ブテン共重合体は、プロピレンと1-ブテンとを、メタロセン化合物を含む触媒の存在下に共重合することにより好適に得ることができ、好ましくは、WO2004/087775号パンフレットまたはWO01/27124号パンフレットに記載の方法で製造することができる。

[0053] より好ましくは、本実施形態に使用される成分(B)は、下記一般式(1a)で表される遷移金属化合物を含む触媒の存在下に、プロピレンと1-ブテンとを共重合して得られたものであることが望ましい。遷移金属化合物(1a)は、置換シクロペンタジエニル環および置換フルオレニル環が炭素で架橋された配位子が、遷移金属原子に配位した化合物である。

[0054] ここで、遷移金属化合物(1a)を含む触媒は、(2a)有機金属化合物と、(2b)有機アルミニウムオキシ化合物と、(2c)遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物と、から選ばれる少なくとも1種の化合物を、遷移金属化合物(1a)とともに含む触媒であることが望ましい。

[0055] [化1]



(式(1a)中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は水素であり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭化水素基、ケイ素含有

基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの、隣接した炭素に結合した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、jは1～4の整数である。)

[0056] 上述の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基等のヘテロ原子含有炭化水素基などを挙げるができる。

[0057] 上述のケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げるができる。

[0058] また、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの、隣接した炭素に結合した置換基は互いに結合して

環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

[0059] R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はアリール基であることが好ましい。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基で置換された飽和炭化水素基、フリル基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基等を挙げることができる。また、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[0060] 一般式(1a)において、シクロペンタジエニル環に結合した置換基であるR<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。中でも、R<sup>2</sup>はtert-ブチル基、アダマンチル基、トリフェニルメチル基のような嵩高い置換基であることがより好ましく、R<sup>4</sup>はメチル基、エチル基、n-プロピル基のようにR<sup>2</sup>より立体的に小さい置換基であることがより好ましい。ここでいう立体的に小さいとは、その置換基が占有する体積が小さいことを指す。

[0061] 一般式(1a)において、フルオレニル環に結合した置換基であるR<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>のうち、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>のうちの任意の二つ以上は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。特に配位子の合成上の容易さから、左右対称、すなわちR<sup>6</sup>とR<sup>11</sup>およびR<sup>7</sup>とR<sup>10</sup>が同一の基であることが好ましい。このような好ましい態様の中には、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>が脂肪族環(AR-1)を形成し、かつ、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>が脂肪族環(AR-1)と同一な脂肪族環(AR-2)を形成している場合も含まれる。

[0062] 一般式(1a)において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは炭素原子である。このYに結合した置換基であるR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>は同時に炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。炭素数6~20のア

リール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基で置換された飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

[0063] 一般式(1a)において、Mは第4族遷移金属であり、具体的にはTi、Zr、Hf等が挙げられる。

また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、複数あるQは互いに同一でも異なってもよい。

[0064] ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

[0065] このような遷移金属化合物(1a)としては、例えばジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレ

ニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0066] 本実施形態に使用される成分 (B) を製造する際に好適に用いられる触媒は、上述の遷移金属化合物 (1a) とともに、(2a) 有機金属化合物、(2b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(2c) 遷移金属化合物 (1a) と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。これらの (2a)、(2b)、(2c) の化合物には特に制限はないが、好ましくは、WO2004/087775号パンフレットまたはWO01/27124号パンフレットに記載の化合物が挙げられ、例えば以下のものが挙げられる。

[0067] (2a) 有機金属化合物としては、下記のような第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。) で表される有機アルミニウム化合物。

[0068] このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

[0069] (2 a - 2) 一般式： $M^2A \mid R^a_4$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

[0070] (2 a - 3) 一般式： $R^aR^bM^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである) で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

[0071] これらの有機金属化合物(2 a)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(2 a)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0072] (2 b) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0073] 従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができるが、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水

、氷または水蒸気を作用させる方法。

3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

[0074] なお、アルミノキサンは、アルミノキサン以外の少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(2 a - 1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0075] また、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物(2 b)としては、60℃のベンゼンに対する溶解量(100ミリグラム原子のアルミニウムに相当する有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁させ、60℃で攪拌しながら6時間混合した後、ジャケット付きG5ガラス製フィルターを用いて60℃で熱時濾過を行い、フィルター上に分離した固体を60℃のベンゼン50mlで4回洗浄して濾液を回収し、濾液中に存在するアルミニウム原子の存在量(ミリモル)を測定することによって求められる。)が、アルミニウム原子換算で通常10ミリモル以下、好ましくは5ミリモル以下、特に好ましくは2ミリモル以下であるものが好ましく、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(2 b)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0076] (2 c) 遷移金属化合物(1 a)と反応してイオン対を形成する化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、

特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号明細書などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このような(2c)の化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

[0077] 本実施形態に使用される成分(B)の製造においては、遷移金属化合物(1a)とともに、メチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(2b)を併用した触媒を用いると、特に高い重合活性を達成できるため好ましい。

[0078] また、本実施形態に使用される成分(B)の製造に用いる重合用触媒は、必要に応じて担体を用いたものであってもよく、その他の助触媒成分を含むものであってもよい。

[0079] このような触媒は、あらかじめ各成分を混合するか、または担体に担持させて調製してもよく、重合系に各成分を同時にまたは逐次に添加して用いてもよい。

本実施形態に使用される成分(B)は、好適には、上述の触媒の存在下に、プロピレンと、1-ブテンとを共重合して得られる。共重合に際し、各モノマーは、製造する成分(B)中の各構成単位量が所望の比率となる量で用いられればよく、具体的には、プロピレン/1-ブテンのモル比が50/50~95/5、好ましくは60/40~90/10、より好ましくは70/30~90/10となる割合で用いられる。

[0080] 共重合条件は特に限定されるものではなく、たとえば、重合温度は通常-50~+200℃、好ましくは0~170℃の範囲、重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下で行うことができる。また、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うことも可能である。

成分 (B) の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができ、触媒中の (2 a)、(2 b) または (2 c) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はモノマー 1 kg あたり 0.001~100NL 程度が適当である。

[0081] [成分 (C)]

本実施形態に用いられる成分 (C) はエチレンと炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。 $\alpha$ -オレフィンは積層フィルムを用いる用途に応じ適宜設定できるが、より好ましくは炭素数 3~10 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が用いられる。

[0082] また、本実施形態に用いられる成分 (C) は以下の特徴を有するものが好ましく用いられる。

(a) 密度 (ASTM 1505 23°C) が 0.850~0.910 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.860~0.905 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは 0.865~0.895 g/cm<sup>3</sup>

(b) メルトフローレート (MFR; ASTM D1238、190°C、2.16 kg 荷重下) が 0.1~150 g/10分、好ましくは 0.3~100 g/10分

このような特徴を有する成分 (C) を用いることで、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

[0083] 成分 (C) の製造方法は特に限定されないが、ラジカル重合触媒、フィリップス触媒、チーグラマー・ナッタ触媒、またはメタロセン触媒を用いて、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて製造できる。

これらのうち、メタロセン触媒を用いて成分 (C) を製造すると、共重合体は通常分子量分布 (Mw/Mn) が 3 以下となるため、好ましい。

[0084] 成分 (C) は、X線回析法により測定される結晶化度が通常 40% 以下、好ましくは 0~39%、より好ましくは 0~35% である。

[0085] 成分 (C) の製造に用いられる炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メ

チルペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンが挙げられ、これらを単独で、または2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの $\alpha$ -オレフィンのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、1-ブテンが特に好ましい。

[0086] 成分(C)は、エチレンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有し、かつ、これらエチレンから導かれる構成単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%とすることが好ましい。

より好ましい態様としては、エチレンから導かれる構成単位を60~95モル%の量で含有し、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を5~40モル%の量で含有し、かつ、これらエチレンから導かれる構成単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%とする。

このような範囲に設定することで、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

[0087] 成分(C)の分子構造は、直鎖状であってもよく、長鎖または短鎖の側鎖を有する分岐状であってもよい。また複数の異なるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を混合して使用することも可能である。

[0088] 成分(C)は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができ、例えば、特開平10-212382号公報に記載されている方法により製造することができる。

なお、成分(C)としては市販品を用いてもよい。

[0089] [成分(D)]

本実施形態に用いられる成分(D)は1-ブテンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(ただ

し、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。)である。 $\alpha$ -オレフィンは積層フィルムを用いる用途に応じ適宜設定できるが、より好ましくは炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィン(ただし1-ブテンは除く。)との共重合体が用いられる。

[0090] 成分(D)として用いることのできる $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられ、好ましくはエチレン、プロピレン、特に好ましくはプロピレンが挙げられる。

[0091] 成分(D)は、1-ブテンから導かれる構成単位を60~95モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を5~40モル%の量で含有し、かつ、1-ブテンから導かれる構成単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%とすることが好ましい。

より好ましい態様としては、1-ブテンから導かれる構成単位を70~90モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素原子数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を10~30モル%の量で含有し、これらエチレンから導かれる構成単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位との合計は100モル%とする。

このような範囲に設定することで、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

[0092] 成分(D)のメルトフローレート(MFR; ASTM D1238、230°C、2.16kg荷重下)は0.1~50g/10分、好ましくは0.2~40g/10分、より好ましくは0.5~25g/10分の範囲にある。

[0093] このような成分(D)は、公知のチーグラ系触媒またはメタロセン触媒を用いて重合し製造することができる。具体的には、特公昭64-7088号公報、特開昭59-206415号公報、特開昭59-206416号公報、特開平4-218508号公報、特開平8-225605号公報等に記載された、立体規則性触媒を用いた重合方法で製造することができる。

なお、成分（D）としては市販品を用いてもよい。

[0094]（基材層）

本実施形態に係る積層フィルム30は上述のヒートシール層10に対して、基材層20を積層することで得られる。

この基材層20を構成する基材としては、用途に合わせて従来公知のものを採用すればよい。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルからなるフィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロン6、ナイロン66等からなるポリアミドフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、及びポリプロピレン等のポリオレフィンからなるフィルム等の熱可塑性樹脂製フィルム等が挙げられる。

また、基材から構成される層は目的に合わせて一層でも二層以上としてもよい。

また、熱可塑性樹脂製フィルムには、アルミニウム、亜鉛、シリカ等の無機物あるいはその酸化物を蒸着したフィルムであってもよい。

[0095]（用途）

本実施形態に係る積層フィルム30は、当該積層フィルム30のヒートシール層10同士を融着（たとえば熱融着）させることにより、包装袋を作製することができる。

本実施形態によって得られる包装袋は、特定の成分（A）ないし成分（D）からなる樹脂組成物で構成されるヒートシール層を備えており、このヒートシール層はコロナ処理を施されているにも関わらず、既存のヒートシール温度でシールする場合であっても十分な強度を発現する。そのため、ヒートシール層同士を熱融着させた場合において、防曇性を有し、かつ強度にも優れた包装袋を与えることができる。

そのため、肉類、ソーセージ等の加工肉食品、生鮮野菜や魚介、その他の加工食品に代表される各種含水食品の包装袋として好ましく用いることがで

きる。

もちろん、本実施形態の包装袋が用いられる用途は食品に限らず、たとえば観賞用の植物の包装用途等、防曇性の要求される用途であれば適用できることは言うまでもない。

[0096] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。

## 実施例

[0097] 次に、本発明の積層フィルムおよびそれから得られる包装袋について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0098] 成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)の各物性値の測定方法は以下の通りである。

[0099] [分子量分布(Mw/Mn)]

分子量分布(Mw/Mn)は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GNH6-HTが2本およびTSK gel GNH6-HTLが2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業社製)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品社製)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mLとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量 $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

[0100] [ポリマー中のエチレン、プロピレン、 $\alpha$ -オレフィン含量]

エチレン、プロピレン、 $\alpha$ -オレフィン含量の定量化は日本電子(株)製JNM GX-500型NMR測定装置を用いて、下記のように測定した。試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この

溶液をグラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5 mlを加え、内径10 mmのNMRチューブに装入して、120℃で<sup>13</sup>C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。得られた<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにより、エチレン、プロピレン、 $\alpha$ -オレフィンの組成を定量化した。

[0101] [成分（A）の融点（T<sub>m</sub>）]

パーキンエルマー社製DSC Pyris 1またはDSC 7を用い、窒素雰囲気下（20 ml/min）、約5 mgの試料を200℃まで昇温・10分間保持した後、10℃/分で30℃まで冷却した。30℃で5分間保持した後、10℃/分で200℃まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から融点を求めた。

[0102] [成分（B）、成分（C）および成分（D）の融点（T<sub>m</sub>）]

セイコーインスツルメンツ社製DSCを用い、測定用アルミパンに約5 mgの試料をつめて、100℃/minで200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/minで-150℃まで降温し、ついで10℃/minで200℃まで昇温した吸熱曲線より求めた。

[0103] [成分（A）、成分（B）、成分（C）および成分（D）のメルトフローレート（MFR）]

成分（A）、成分（B）、成分（D）のメルトフローレート（MFR）は、ASTM D1238に準拠し、230℃、2.16 kg荷重下にて測定を行った。

また、成分（C）のメルトフローレート（MFR）は、ASTM D1238に準拠し、190℃、2.16 kg荷重下にて測定を行った。

[0104] [ヒートシール強度]

後述する方法でコロナ処理したフィルムをコロナ処理面同士が重なるようにフィルムを重ね、重ねたフィルムの両面を厚さ50  $\mu$ mのテフロン（登録商標）シートで挟んだ試験体を作製した。次いで、ヒートシールテスター（テスター産業株式会社製TB-701B型）のヒートシールバーを幅5 mm

×長さ300mmに設置し、シールバー下側を70℃に設定した。ヒートシールバー部分に、該試験体（テフロン（登録商標）シート／フィルム／フィルム／テフロン（登録商標）シート）を挟み、0.2MPaの圧力で1.0秒間ヒートシールを行った。テフロン（登録商標）シートを外し、ヒートシールされたフィルム部分を約23℃の室温下で2日間放置した。フィルムのヒートシール部分を含むように15mm幅のスリットを入れ、シールされていない部分を引張試験機（「INTESCO社製IM-20ST」）にチャックした。300mm／分の速度でフィルムの180°剥離強度を測定した。上記操作を5回行い、その平均値をヒートシール強度とした。

[0105] 次に、オレフィン重合触媒の構成成分であるメタロセン型錯体の合成例、並びに該メタロセン触媒を用いて成分（B）であるプロピレン・1-ブテン共重合体の調製例を示す。

[0106] [合成例] -メタロセン型錯体の合成-

(1) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの調製

窒素雰囲気下でtert-ブチルマグネシウムクロライド／ジエチルエーテル溶液（450mlに0.90molを溶解；2.0mol/L溶液）に脱水ジエチルエーテル（350ml）を加えた溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら3-メチルシクロペンテノン（43.7g、0.45mmol）の脱水ジエチルエーテル（150ml）溶液を滴下し、さらに室温で15時間攪拌した。反応溶液に塩化アンモニウム（80.0g、1.50mol）の水（350ml）溶液を、氷冷下で0℃を保ちながら滴下した。この溶液に水（2500ml）を加え攪拌した後、有機層を分離して水で洗浄した。この有機層に、氷冷下で0℃を保ちながら10%塩酸水溶液（82ml）を加えた後、室温で6時間攪拌した。この反応液の有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留（45-47℃/10mmHg）することにより14.6gの淡黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz、 $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準)  $\delta$  6.31+6.13+5.94+5.87 (s+s+t+d、2H)、3.04+2.95 (s+s、2H)、2.17+2.09 (s+s、3H)、1.27 (d、9H)

[0107] (2) 3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベンの調製

窒素雰囲気下で、上記方法(1)で得られた1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン(13.0g、95.6mmol)の脱水メタノール(130ml)溶液に、氷冷下で $0^\circ\text{C}$ を保ちながら脱水アセトン(55.2g、950.4mmol)を滴下し、さらにピロリジン(68.0g、956.1mmol)を滴下した後、室温で4日間攪拌した。反応液をジエチルエーテル(400ml)で希釈後、水(400ml)を加えた。有機層を分離し、0.5Nの塩酸水溶液(150ml $\times$ 4)、水(200ml $\times$ 3)飽和食塩水(150ml)で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留( $70\sim 80^\circ\text{C}/0.1\text{mmHg}$ )することにより10.5gの黄色の液体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz、 $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準)  $\delta$  6.23 (s、1H)、6.05 (d、1H)、2.23 (s、3H)、2.17 (d、6H)、1.17 (s、9H)

[0108] (3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパンの調製

フルオレン(10.1g、60.8mmol)のTHF(300ml)溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(40ml、61.6mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で5時間攪拌した(濃褐色溶液)。この溶液を再度氷冷し、上記方法(2)で得られた3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベン(11.7g、66.5mmol)のTHF(300ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下した。室温で14時間攪拌した後得られた褐色溶液を氷冷し、水(200ml)を加えた。ジエチ

ルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して橙褐色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン）で精製して3.8 gの黄色オイルを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準)  $\delta$  7.70 (d, 4H)、7.34–7.26 (m, 6H)、7.18–7.11 (m, 6H)、6.17 (s, 1H)、6.01 (s, 1H)、4.42 (s, 1H)、4.27 (s, 1H)、3.01 (s, 2H)、2.87 (s, 2H)、2.17 (s, 3H)、1.99 (s, 3H)、2.10 (s, 9H)、1.99 (s, 9H)、1.10 (s, 6H)、1.07 (s, 6H)

[0109] (4) ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドの調製

氷冷下で、上記方法(3)で得られた2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパン(1.14 g, 3.3 mmol)のジエチルエーテル(25 ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(5.0 ml, 7.7 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で14時間攪拌して桃色スラリーを得た。このスラリーに-78°Cでジルコニウムテトラクロライド(0.77 g, 3.3 mmol)を加え、-78°Cで数時間攪拌し、室温で65時間攪拌した。得られた黒褐色スラリーを濾過し、濾物をジエチルエーテル10 mlで洗浄した後、ジクロロメタンで抽出して赤色溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧留去して0.53 gの赤橙色の固体状のメタロセン触媒であるジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドを得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 中、TMS基準)  $\delta$  8.11–8.02 (m, 3H)、7.82 (d, 1H)、7.56–7.45 (m, 2H)、7.23–7.17 (m, 2H)、6.08 (d, 1H)、5.72 (d, 1H)、2.59 (s, 3H)、2.41 (s, 3H)、2.30 (s

、3 H)、1.08 (s、9 H)

[0110] [調製例] −プロピレン・1−ブテン共重合体 (B) の調製−

十分に窒素置換した2000 mlの重合装置に、875 mlの乾燥ヘキサン、1−ブテン75 gとトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を65°Cに昇温し、プロピレンで0.7 MPaに加圧した。次いで、上記合成例で得られたメタロセン触媒であるジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリド0.002 mmolと、アルミニウム換算で0.6 mmolのメチルアルミノキサン (東ソー・ファインケム社製) とを接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温65°C、プロピレン圧0.7 MPaを保ちながら30分間重合し、20 mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。

[0111] 得られた重合ポリマーは、15.2 gであった。重合ポリマーは、1−ブテン含量 (M) : 19.4 モル%、メルトフローレート (MFR) : 6.5 g/10分で、分子量分布 (Mw/Mn) : 2.11および融点 (Tm) : 75.3°Cであった。以下の説明では該重合ポリマーをPBRと略称する場合がある。

[0112] [実施例1]

(未延伸積層フィルム1の製造)

Tダイが接続された二台の押出機を用いて、以下に示すヒートシール層用の樹脂組成物と基材層用の樹脂組成物をそれぞれの押出機に供給し、ダイおよび樹脂温度が230°Cに、ヒートシール層と基材層の厚みが2/23になるように各押出機の押出し量を設定し、共押出成形により厚み1000 μmの未延伸積層フィルム1を得た。

ヒートシール層用の樹脂組成物; 成分 (A) として、MFR : 5.5 g/10分および融点 : 138°Cを有するプロピレンランダム共重合体であるAddsy 15C30F (Lyon Dell Basell社製) と、前記調製例で得たプロピ

レン・1-ブテン共重合体（B）と、成分（C）としてのエチレン・1-ブテン共重合体（三井化学社製、エチレン含量90モル%、 $\alpha$ -オレフィン含量10モル%、MFR3.6g/10分、密度870kg/m<sup>3</sup>）を85/7.5/7.5の重量比によりブレンドして得られる樹脂組成物。なお、以下の説明では、Adsy15C30F（Lyon Dell Basell社製）を単にPP、エチレン・1-ブテン共重合体を単にEBRと略称する場合がある。

基材層用の樹脂組成物；プライムポリプロF113G（プライムポリマー社製）

[0113]（延伸積層フィルム1の製造）

上記未延伸積層フィルム1をバッチ式二軸延伸機により、延伸温度158℃、延伸速度238%で、縦×横＝5倍×8倍に二軸延伸（延伸後応力緩和30秒）して延伸積層フィルム1を得た（基材層厚み；23 $\mu$ m、ヒートシール層厚み；2 $\mu$ m）。

次いで、春日電機株式会社製、テーブル移動式コロナ処理装置（有効処理幅＝430mm、電極＝ワイヤー電極使用、処理速度＝10cm/秒（6m/分）、片道コロナ処理、放電出力2.15A）によって、ヒートシール層側にコロナ処理を施した。

[0114]（ヒートシール強度の測定）

次に、コロナ処理されたヒートシール層同士が重なるように延伸積層フィルム1を重ね、重ねたフィルムの両面を厚さ50 $\mu$ mのテフロン（登録商標）シートで挟んだ試験体を作製した。前述のヒートシール強度の測定方法に従い300mm/分の速度でフィルムの180°剥離強度を測定した。表1に各物性値を示す。

[0115]（濡れ張力の測定）

ASTM-D-2578-67Tに準じて、23℃65%RHの雰囲気下で測定する。なお、測定は試験片を取り替えて5回繰り返しを行い、その平均値を算出する。コロナ処理後、5～6時間後の測定値と3日後の測定値を採取した。

## [0116] (防曇性の評価)

300mlビーカーに100mlの水を入れ30℃にヒートスターラーで温調した上に、積層フィルムをヒートシール層側とビーカー内容物とを対向させるように被せて輪ゴムで止めた物を、10℃50%RHの環境で20分放置して水滴の付き方を次の二段階で評価した結果、○評価であった。

○：フィルムの内表面が均一に濡れ水滴が認められない～僅かに均一に濡れていない点があるが反対側は良く見える。

×：水滴の為反対側が良く見えない部分がある～多くの水滴で完全に反対側が見えない。

なお、一般に、濡れ張力が35～40mN/m程度を示すものであれば、この評価において、防曇性がないとの結果を与える。

## [0117] [実施例2]

成分(A)と、成分(B)と、成分(C)の、85/7.5/7.5重量比ブレンドを用いる代わりに成分(A)と、成分(B)と、成分(C)の、85/4/11重量比ブレンド体を用いた以外は実施例1と同様に調製してヒートシール強度評価、濡れ張力の測定および防曇性評価を行った。表1に結果を示す。

## [0118] [比較例1]

成分(A)と、成分(B)と、成分(C)の、85/7.5/7.5重量比ブレンドを用いる代わりに成分(A)と成分(B)の85/15重量比ブレンド体を用いた以外は実施例1と同様に調製してヒートシール強度評価、濡れ張力の測定および防曇性評価を行った。表1に結果を示す。

## [0119] [比較例2]

成分(A)と、成分(B)と、成分(C)の、85/7.5/7.5重量比ブレンドを用いる代わりに成分(A)と成分(C)の85/15重量比ブレンド体を用いた以外は実施例1と同様に調製してヒートシール強度評価、濡れ張力の測定および防曇性評価を行った。表1に結果を示す。

## [0120] [比較例3]

成分（A）と、成分（B）と、成分（C）の、85／7.5／7.5重量比ブレンドを用いる代わりに成分（A）のみを用いた以外は実施例1と同様に調製してヒートシール強度評価、濡れ張力の測定および防曇性評価を行った。表1に結果を示す。

[0121] [参考例1]

実施例1において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価を行った結果を表1に示す。実施例1と同様な防曇性を測定したところ、ヒートシール層側に細かい水滴の付着が多数認められ防曇性は不十分と判断された（表1では、×で表記）。

[0122] [参考例2]

実施例2において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価および防曇性評価を行った結果を表1に示す。

[0123] [参考例3]

比較例1において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価および防曇性評価を行った結果を表1に示す。

[0124] [参考例4]

比較例2において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価および防曇性評価を行った結果を表1に示す。

[0125] [参考例5]

比較例3において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価および防曇性評価を行った結果を表1に示す。

[0126]

[表1]

|                                   |         | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 参考例<br>1 | 参考例<br>2 | 参考例<br>3 | 参考例<br>4 | 参考例<br>5 |
|-----------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| コロナ処理<br>(放電出力=2.15A, 移動度=6m/min) |         | あり       | あり       | あり       | あり       | あり       | なし       | なし       | なし       | なし       | なし       |
| ヒートシール層<br>の組成<br>(重量部)           | (A) PP  | 85       | 85       | 85       | 85       | 100      | 85       | 85       | 85       | 85       | 100      |
|                                   | (B) PBR | 7.5      | 4        | 15       | 0        | 0        | 7.5      | 4        | 15       | 0        | 0        |
|                                   | (C) EBR | 7.5      | 11       | 0        | 15       | 0        | 7.5      | 11       | 0        | 15       | 0        |
| ヒートシール強度<br>(N/15mm)              | 70 °C   | 0.1      | 0.1      | 0        | 0        | 0        | 0.1      | 0        | 0.1      | 0        | 0        |
|                                   | 80 °C   | 0.1      | 0.1      | 0        | 0.1      | 0        | 0.1      | 0.1      | 0.8      | 0.1      | 0.1      |
|                                   | 90 °C   | 0.2      | 0.1      | 0.1      | 0.1      | 0.1      | 1.9      | 1.0      | 3.1      | 0.1      | 0.1      |
|                                   | 100 °C  | 0.5      | 0.2      | 0.1      | 0.2      | 0.1      | 3.9      | 1.7      | 3.0      | 0.1      | 0.1      |
|                                   | 110 °C  | 1.1      | 0.8      | 0.2      | 0.6      | 0.2      | 2.8      | 3.1      | 2.6      | 2.0      | 0.2      |
|                                   | 120 °C  | 3.1      | 2.2      | 1.9      | 1.8      | 1.6      | 3.8      | 3.8      | 2.8      | 3.5      | 3.6      |
|                                   | 130 °C  | 3.6      | 3.5      | 3.5      | 3.3      | 2.4      | 4.1      | 3.4      | 3.8      | 4.1      | 3.0      |
|                                   | 140 °C  | 3.1      | 3.3      | 3.2      | 3.8      | 3.2      | 3.2      | 3.7      | 3.0      | 4.1      | 2.8      |
| 濡れ張力(mN/m)                        | 5~6hr   | 39       | 39       | 38       | 39       | 40       | 28       | 28       | 28       | 28       | 28       |
|                                   | 3 days  | 38       | 38       | 37       | 38       | 37       | -        | -        | -        | -        | -        |
| 防曇性の評価                            |         | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        |

表中、-は未測定であることを示す。

[0127] [実施例3]

(未延伸積層フィルム2の製造)

ヒートシール層用の樹脂組成物として、成分(A)として、MFR: 5.5g/10分および融点: 138°Cを有するプロピレンランダム共重合体であるAdsy15C30F (Lyon Dell Basell社製)と、成分(B)として前記調製例で得たプロピレン・1-ブテン共重合体(B)、成分(D)としての1-ブテン・プロピレン共重合体(三井化学社製、1-ブテン含量76モル%、プロピレン含量24モル%、MFR9.0g/10分、密度885kg/m<sup>3</sup>)を70/15/15の重量比によりブレンドして得られる樹脂組成物を用いた以外は、未延伸積層フィルム1と同様にして未延伸積層フィルム2を製造した。なお、以下の説明では、1-ブテン・プロピレン共重合体を単にBPRと略称する場合がある。

[0128] (延伸積層フィルム2の製造)

上記未延伸積層フィルム2をバッチ式二軸延伸機により、延伸温度158°C、延伸速度238%で、縦×横=5倍×8倍に二軸延伸(延伸後応力緩和30秒)して延伸積層フィルム2を得た(基材層厚み; 23μm、ヒートシール層厚み; 2μm)。

次いで、春日電機株式会社製、テーブル移動式コロナ処理装置(有効処理

幅＝430mm、電極＝ワイヤー電極使用、処理速度＝6.7cm/秒（4m/分）、片道コロナ処理、放電出力1.95A）によって、ヒートシール層側にコロナ処理を施した。

[0129] （ヒートシール強度の測定と濡れ張力の測定および防曇評価）

次に、コロナ処理されたヒートシール層同士が重なるように延伸積層フィルム2を重ね、重ねたフィルムの両面を厚さ50 $\mu$ mのテフロン（登録商標）シートで挟んだ試験体を作製した。実施例1に記載した方法と全く同じ方法によってヒートシール強度測定と防曇効果の評価を行った。結果を表2に示す。

なお、実施例3の未延伸積層フィルム、以下の比較例4、5、参考例5～8については、ASTM-D-2578-67Tに準じて、23 $^{\circ}$ C65%RHの雰囲気下で濡れ張力の測定を行っている。測定は試験片を取り替えて5回繰り返しを行い、その平均値を算出した。数値としてはコロナ処理後、5～6時間後の測定値を採取した。

[0130] [比較例4]

成分（A）と、成分（B）と、成分（D）の、70/15/15重量比ブレンドを用いる代わりに成分（A）と成分（B）の70/30重量比ブレンド体を用いた以外は実施例3と同様に調製してヒートシール強度評価と濡れ張力の測定および防曇性評価を行った。表2に結果を示す。

[0131] [比較例5]

成分（A）と、成分（B）と、成分（D）の、70/15/15重量比ブレンドを用いる代わりに成分（A）のみを用いた以外は実施例3と同様に調製してヒートシール強度評価と濡れ張力の測定および防曇性評価を行った。表2に結果を示す。

[0132] [参考例6]

実施例3において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価と濡れ張力の測定を行った結果を表2に示す。また、実施例3と同様な防曇性を測定したところ、ヒートシール層側に細かい水滴の付着が多数認められ防曇

性は不十分と判断された（表2では、×で表記）。

[0133] [参考例7]

比較例4において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価と濡れ張力の測定および防曇性評価を行った結果を表2に示す。

[0134] [参考例8]

比較例5において、コロナ処理することなく、ヒートシール強度評価と濡れ張力の測定および防曇性評価を行った結果を表2に示す。

[0135] [表2]

|                                   |        | 実施例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 参考例<br>6 | 参考例<br>7 | 参考例<br>8 |
|-----------------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| コロナ処理<br>(放電出力=1.95A, 移動度=4m/min) |        | あり       | あり       | あり       | なし       | なし       | なし       |
| ヒートシール層<br>の組成<br>(重量部)           | (A)PP  | 70       | 70       | 100      | 70       | 70       | 100      |
|                                   | (B)PBR | 15       | 30       | 0        | 15       | 30       | 0        |
|                                   | (D)BPR | 15       | 0        | 0        | 15       | 0        | 0        |
| ヒートシール強度<br>(N/15mm)              | 70 °C  | 0        | 0        | 0        | 3.7      | 2.9      | 0.1      |
|                                   | 80 °C  | 0.5      | 0        | 0        | 3.6      | 3.9      | 0.1      |
|                                   | 90 °C  | 0.5      | 0.1      | 0        | 3.7      | 4.2      | 0.1      |
|                                   | 100 °C | 3.5      | 0.1      | 0.1      | 3.8      | 4.2      | 0.1      |
|                                   | 110 °C | 4.3      | 0.2      | 0.1      | 3.5      | 4.3      | 0.4      |
|                                   | 120 °C | 3.2      | 1.9      | 0.5      | 3.7      | 4.4      | 3.8      |
|                                   | 130 °C | 3.8      | 3.5      | 3.4      | 3.8      | 3.8      | 3.7      |
| 140 °C                            | 3.6    | 3.2      | 3.9      | 3.7      | 3.8      | 3.8      |          |
| 濡れ張力 (mN/m)                       | 5~6hr  | 39       | 38       | 40       | 28       | 28       | 28       |
| 防曇性の評価                            |        | ○        | ○        | ○        | ×        | ×        | ×        |

[0136] 上記の実施例、比較例、参考例の結果から容易に理解できるように、例えば産業上もっとも汎用の120°Cヒートシール温度では、公知のポリプロピレン単味、あるいはポリプロピレン/プロピレン・1-ブテン共重合体の2成分ブレンドからなるヒートシール層では、包装袋の内容物の視認性を向上させる(=防曇性を発現させる)ためのコロナ処理によって、各々2.0Nおよび0.9N程度のヒートシール強度の低下が認められるが(例えば、参考例5と比較例3の対比、参考例3と比較例1の対比など)、本願発明に係る、ポリプロピレン/プロピレン・1-ブテン共重合体/エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の3成分ブレンドからなるヒートシール層を用いた場合には、0.7Nの低下幅に抑えられ、なおかつそのヒートシール強度は3Nを

超える強さを示す（例えば、参考例1と実施例1との対比など）。

同様に、ポリプロピレンと、プロピレン・1-ブテン共重合体および1-ブテン・プロピレン共重合体からなるヒートシール層のコロナ処理時のヒートシール強度低下の抑制効果も明らかである（表2参照）。

### 産業上の利用可能性

[0137] 本発明の積層フィルムは、防曇性に優れ、なおかつヒートシール時に既存のヒートシール温度で十分な強度を発現する。そのため、含水食品の包装袋をはじめ、種々の用途に用いることができる。

[0138] この出願は、2014年8月22日に出願された日本出願特願2014-169835号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) 示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 ( $T_m$ ) が  $120^{\circ}\text{C}$  以上  $170^{\circ}\text{C}$  以下であるプロピレン系重合体 20~95重量部に対し、
- (B) プロピレンから導かれる単位を51~95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5~49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体 (ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。)、
- (C) エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および
- (D) 1-ブテンから導かれる構成単位を50~99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1~50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数3または炭素数5~20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体 (ただし、1-ブテンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。)
- からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を合計して5~80重量部含んでなる樹脂組成物 [ここで、成分 (B)、成分 (C)、成分 (D) の各成分は、成分 (A) に該当するものでなく、成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) と成分 (D) の合計量は100重量部である。] からなるヒートシール層と、基材層から構成される積層フィルムであって、
- 前記基材層とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力が  $32 \sim 45 \text{ mN/m}$  であることを特徴とする積層フィルム。
- [請求項2] 前記ヒートシール層表面が、コロナ処理によって改質されていることを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記成分 (B)、前記成分 (C) および前記成分 (D) からなる群から選ばれる二種以上の共重合体が、成分 (B) を必須成分として含

み、前記成分（B）の含有量が3～25重量部である〔ここで、成分（A）と成分（B）と成分（C）と成分（D）の合計量は100重量部である。〕ことを特徴とする請求項1または2に記載の積層フィルム。

[請求項4] エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（C）が、エチレンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する（ただし、エチレンから導かれる単位と $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は100モル%である。）ことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項5] 未延伸であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項6] 二軸延伸されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の積層フィルム。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載した積層フィルムのヒートシール層同士を融着させてなる包装袋。

[請求項8] （A）示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ $T_m$ ）が120℃以上170℃以下であるプロピレン系重合体 20～95重量部に対し、

（B）プロピレンから導かれる単位を51～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5～49モル%の量で含有するプロピレン・1-ブテン共重合体（ただし、プロピレンから導かれる単位と1-ブテンから導かれる単位との合計は100モル%である。）、

（C）エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、および

（D）1-ブテンから導かれる構成単位を50～99モル%の量で含有し、炭素原子数3または炭素数5～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位を1～50モル%の量で含有する、1-ブテンと炭素数

3 または炭素数 5 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（ただし、1-ブテンから導かれる単位と  $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位との合計は 100 モル%である。）

からなる群から選ばれる二種以上の共重合体を合計して 5 ~ 80 重量部含んでなる樹脂組成物〔ここで、成分（B）、成分（C）、成分（D）の各成分は、成分（A）に該当するものでなく、成分（A）と成分（B）と成分（C）と成分（D）の合計量は 100 重量部である。〕からなるヒートシール層と、基材層から構成される積層フィルムであって、

当該積層フィルムの備えるヒートシール層は、改質処理に供されるものである、積層フィルム。

[請求項9]

請求項 8 に記載の積層フィルムであって、前記基材層とは反対面にあるヒートシール層表面の濡れ張力が 5 ~ 30 mN/m である、積層フィルム。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/073509

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B32B27/32(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08F210/02(2006.01)i, B29K23/00(2006.01)n, B29L9/00(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)  
*B29C55/12, B65D30/02, B65D65/40, C08F210/02, B29K23/00, B29L9/00, B32B1/00-43/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14*

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2005-307112 A (Mitsui Chemicals, Inc.),<br>04 November 2005 (04.11.2005),<br>claims; paragraphs [0030], [0031]; example 1<br>(Family: none) | 8-9<br>1-7            |
| Y         | JP 2003-182007 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>03 July 2003 (03.07.2003),<br>claim 2; paragraph [0019]<br>(Family: none)                   | 1-7                   |

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<br>12 November 2015 (12.11.15) | Date of mailing of the international search report<br>24 November 2015 (24.11.15) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                          |                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073509

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 2011-173658 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>08 September 2011 (08.09.2011),<br>paragraphs [0012], [0056]<br>& US 2008/0003386 A1<br>paragraphs [0052], [0093]<br>& WO 2005/090073 A1 & KR 10-2007-0007100 A<br>& CN 1933970 A & JP 2005-297544 A<br>& JP 2008-114606 A | 1-7                   |
| A         | WO 2013/180710 A1 (TORAY PLASTICS (AMERICA),<br>INC.),<br>05 December 2013 (05.12.2013),<br>paragraph [0022]; claims<br>& JP 2015-527943 A & EP 2855149 A1<br>& CA 2874726 A                                                                                       | 1-9                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08F210/02(2006.01)i, B29K23/00(2006.01)n, B29L9/00(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. B29C55/12, B65D30/02, B65D65/40, C08F210/02, B29K23/00, B29L9/00, B32B1/00-43/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2005-307112 A（三井化学株式会社）2005. 11. 04,                             | 8-9            |
| Y               | 【特許請求の範囲】、【0030】、【0031】、実施例1<br>（ファミリーなし）                           | 1-7            |
| Y               | JP 2003-182007 A（住友化学工業株式会社）2003. 07. 03,<br>【請求項2】、【0019】（ファミリーなし） | 1-7            |

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                                                 | の日の後に公表された文献                                                       |
| 「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                                | 「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     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                    |

|                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>12. 11. 2015 | 国際調査報告の発送日<br>24. 11. 2015 |
|----------------------------|----------------------------|

|                                                                        |                                                       |     |         |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----|---------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>佐藤 玲奈<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3474 | 4 S | 5 8 1 4 |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----|---------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                          |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2011-173658 A (東洋紡績株式会社) 2011. 09. 08,<br>【0012】、【0056】<br>& US 2008/0003386 A1 , [0052]、[0093]<br>& WO 2005/090073 A1 & KR 10-2007-0007100 A & CN 1933970 A<br>& JP 2005-297544 A & JP 2008-114606 A | 1-7            |
| A                     | WO 2013/180710 A1 (TORAY PLASTICS (AMERICA), INC.) 2013. 12. 05,<br>【0022】、Claims<br>& JP 2015-527943 A & EP 2855149 A1 & CA 2874726 A                                                                   | 1-9            |