

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月8日 (08.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/015415 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314869
- (22) 国際出願日: 2006年7月27日 (27.07.2006)
- (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2005-223536 2005年8月2日 (02.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 則英 (INOUE, Norihide) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 黒木 孝行 (KUROKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION, FILM OR SHEET, STRETCHED FILM OBTAINED FROM SUCH FILM OR SHEET, MULTILAYER BODY, AND STRETCHED FILM OBTAINED FROM SUCH MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: ポリプロピレン樹脂組成物、フィルムまたはシート、該フィルムまたはシートから得られる延伸フィルム、積層体および該積層体から得られる延伸フィルム

(57) Abstract: Disclosed is a polypropylene resin composition which has good moldability and enables to obtain a film or sheet having excellent transparency and heat sealing property. Specifically disclosed is a polypropylene resin composition composed of 1-50% by weight of a propylene polymer (A) having a melting point T_m as measured by a differential scanning calorimeter (DSC) of not less than 150°C, 10-90% by weight of a propylene copolymer (B) having a melting point T_m of not less than 100°C but less than 150°C, and 1-80% by weight of an olefin copolymer (C) having a melting point of not less than 40°C but less than 100°C. The olefin copolymer (C) is composed of (a) not less than 50% by mole of either of a constitutional unit derived from propylene and a constitutional unit derived from 1-butene, and (b) not more than 50% by mole of one or more constitutional units other than (a) selected from constitutional units derived from α -olefins having 2-20 carbon atoms (with the total of (a) and (b) being 100% by mole). A film obtained from such a resin composition is suitable as a packaging film for foods or the like.

(57) 要約: 成形性が良好であり、優れた透明性、ヒートシール性を有するフィルムまたはシートが得られるポリプロピレン樹脂組成物を提供する。本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、示差走査熱量計 (DSC) によって測定される融点 T_m が 150°C 以上のプロピレン重合体 (A) 1~50 重量%、融点 T_m が 100°C 以上 150°C 未満であるプロピレン共重合体 (B) 10~90 重量%、プロピレン由来の構成単位または 1-ブテン由来の構成単位のうちいずれか一方を (a) 50 モル% 以上と、(b) 前記構成単位 (a) 以外であって、炭素数 2~20 の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる 1 つ以上を 50 モル% 以下 (ここで (a) と (b) の合計は 100 モル%) とからなり、融点が 40°C 以上 100°C 未満であるオレフィン共重合体 (C) 1~80 重量% からなるポリプロピレン樹脂組成物である。この樹脂組成物から得られるフィルムは、食品などの包装用フィルムとして好適である。

WO 2007/015415 A1

明 細 書

ポリプロピレン樹脂組成物、フィルムまたはシート、該フィルムまたはシートから得られる延伸フィルム、積層体および該積層体から得られる延伸フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物およびそれから得られるフィルムまたはシート、該フィルムまたはシートから得られる延伸フィルム、積層体および該積層体から得られる延伸フィルムに関する。

背景技術

[0002] 結晶性ポリプロピレンは、引張強度、剛性、表面硬度、耐衝撃強度、耐寒性などの機械特性、光沢性、透明性などの光学特性、あるいは無毒性、無臭性などの食品衛生性などに優れており、特に食品包装の分野に広く利用されている。

このような結晶性ポリプロピレンのヒートシール性を改良する方法として、一般には、プロピレン・ α -オレフィン共重合体のような低融点のポリプロピレンをヒートシール層とした多層ないしは単層フィルムが知られている。

[0003] 特公昭61-42626号公報には、ヒートシール層に、ポリプロピレンとプロピレン・1-ブテン共重合体とからなる組成物を使用することにより、低温ヒートシール性に優れたフィルムが得られることが記載されている。

特開平8-238733号公報には、さらに融点の低いプロピレン・1-ブテン共重合体を使用することにより、さらなる低温ヒートシール化が可能であることが開示されている。

[0004] しかしながら、このような低融点のプロピレン共重合体を使用することにより、優れた低温シール性を得ることができるものの、フィルムまたはシートに成形する際にロールへのベタツキが発生したり、得られるフィルムの外観不良が発生したりするなどの問題点があった。

特許文献1:特公昭61-42626号公報

特許文献2:特開平8-238733号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、フィルムまたはシートを成形する際の成形性に優れ、かつ低温ヒートシール性、透明性に優れたフィルムまたはシートを得ることのできるポリプロピレン樹脂組成物、該ポリプロピレン樹脂組成物から得られるフィルムまたはシート、該フィルムまたはシートから得られる延伸フィルム、積層体および該積層体から得られる延伸フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定のプロピレン重合体組成物を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、示差走査熱量計(DSC)によって測定される融点 T_m が 150°C 以上のプロピレン重合体(A)1~50重量%、融点 T_m が 100°C 以上 150°C 未満であるプロピレン共重合体(B)10~90重量%、プロピレン由来の構成単位または1-ブテン由来の構成単位のうちいずれか一方(a)50モル%以上と、(b)前記構成単位(a)以外であって、炭素数2~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上50モル%以下(ここで(a)と(b)の合計は100モル%)とからなり、融点が 40°C 以上 100°C 未満であるオレフィン共重合体(C)1~80重量%(ここで(A)(B)(C)の合計は100重量%)からなるポリプロピレン樹脂組成物(X)である。

[0007] さらに本発明は、上記樹脂組成物(X)から形成されるフィルムまたはシートである。本発明のフィルムまたはシートは、厚みが $0.1\sim 2000\mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明の延伸フィルムは、前記フィルムまたはシートが少なくとも一軸方向に1.5倍以上延伸されてなる。

[0008] 本発明の積層体は、前記のポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層を少なくとも1層有する。本発明の積層体においては、結晶性ポリプロピレン(Z)層にポリプロピレン樹脂組成物(X)層が少なくとも片面上に積層されたものであることが好ましい。

本発明の積層体は、最外層のうち少なくとも1層が、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層であることが好ましい。

[0009] 本発明の延伸フィルムは、前記の積層体が、少なくとも一軸方向に1.5倍以上延伸されてなる。

発明の効果

[0010] 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、フィルムまたはシートを成形する際の成形性に優れ、かつ低温ヒートシール性、透明性に優れたフィルムまたはシートを得ることができる。

特に本発明のプロピレン系樹脂組成物において、好ましい態様である(C)オレフィン系共重合体がプロピレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体である場合には、フィルムまたはシートを成形する際の成形性に優れており、得られるフィルムまたはシートは低温ヒートシール性、透明性に優れているのに加え、さらに耐ブロッキング性も比較的良好である。

[0011] 本発明のプロピレン系樹脂組成物から得られるフィルムまたはシート、該フィルムまたはシートから得られる延伸フィルム、積層体および該積層体から得られる延伸フィルムは、低温ヒートシール性、透明性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、示差走査熱量計(DSC)によって測定される融点 T_m が 150°C 以上のプロピレン重合体(A)1~50重量%、融点 T_m が 100°C 以上 150°C 未満であるプロピレン共重合体(B)10~90重量%、プロピレン由来の構成単位または1-ブテン由来の構成単位のうちいずれか一方を(a)50モル%以上と、(b)前記構成単位(a)以外であって、炭素数2~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上を50モル%以下(ここで(a)と(b)の合計は100モル%)とからなり、融点が 40°C 以上 100°C 未満であるオレフィン共重合体(C)1~80重量%からなる。

[0013] [プロピレン重合体(A)]

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の構成成分として使用されるプロピレン重合体(A)は、示差走査熱量計(DSC)で測定される融点 T_m が 150°C 以上、好ましくは 152°C 以上、さらに好ましくは 155°C 以上のプロピレン単独重合体またはプロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体またはブロック共重合体である。プロピレン重合体(A)は、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレンのいずれをも用いることができる。

[0014] 上記プロピレン重合体(A)が共重合体である場合に使用される α -オレフィンとし

ては、エチレンまたは炭素数4～20の α -オレフィンが挙げられ、好ましくはエチレン、1-ブテン、1-ペンテンである。

プロピレン重合体(A)のASTM D-1238に準じて230°C、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(以下、MFRと略記)は、好ましくは0.1～50g/10分、さらに好ましくは0.5～30g/10分である。

[0015] [プロピレン共重合体(B)]

本発明のポリプロピレン樹脂組成物の構成成分として使用されるプロピレン共重合体(B)は、示差走査熱量計(DSC)で測定される融点 T_m が100°C以上150°C未満、好ましくは105～148°Cの範囲、さらに好ましくは110～145°Cの範囲にあるプロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体である。

[0016] 上記共重合体(B)に用いられる α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素数4～20の α -オレフィンが挙げられ、好ましくはエチレン、1-ブテン、1-ペンテンである。プロピレン共重合体(B)中の α -オレフィン含量は、好ましくは85～99.5モル%、さらに好ましくは90～99モル%である。

上記プロピレン共重合体(B)のMFRは、好ましくは0.1～50g/10分、さらに好ましくは0.5～30g/10分である。

[0017] 上記のプロピレン重合体(A)およびプロピレン共重合体(B)は、典型的には固体状チタン触媒と有機金属化合物とを主成分とする触媒、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒の存在下でプロピレンを重合あるいはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

[オレフィン共重合体(C)]

本発明で用いられるオレフィン共重合体(C)は、DSCにより測定される融点 T_m が40°C以上100°C未満、好ましくは40～95°Cの範囲、より好ましくは50～90°Cの範囲である。

[0018] 本発明で用いられるオレフィン共重合体(C)は、プロピレン由来の構成単位または1-ブテン由来の構成単位のうちいずれか一方を(a)50モル%以上と、(b)前記構成単位(a)以外であって、炭素数2～20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上を50モル%以下(ここで(a)と(b)の合計は100モル%)とからなる。この

ようなオレフィン共重合体(C)としては、例えば(a)成分がプロピレン由来の構成単位であり、(b)成分が、プロピレン以外の炭素数2~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上である共重合体(C1)が挙げられる。なお、この場合(b)成分には1-ブテン由来の構成単位が含まれていてもよい。またオレフィン共重合体(C)として、例えば(a)成分が1-ブテン由来の構成単位であり、(b)成分が1-ブテン以外の炭素数2~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上である共重合体(C2)が挙げられる。なおこの場合、(b)成分にはプロピレン由来の構成単位が含まれていてもよい。

[0019] オレフィン共重合体(C)は公知の立体規則性触媒を用いてプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合することによって得ることができるが、特にメタロセン触媒を用いて共重合されたものが成形体のべた付きが少なく望ましい。この場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から得られる分子量分布が1~3の範囲を示す。

オレフィン共重合体(C)が前記共重合体(C1)である場合、プロピレンとともに共重合される α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテンをはじめとする少なくとも1種以上の炭素数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)であるが、好ましくは1-ブテンもしくは1-ブテンを主成分とするものである。プロピレン・ α -オレフィン共重合体(C1)中のプロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィンに由来する構成単位の含量としては、プロピレンと、プロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィンとの合計を100モル%とした場合に、好ましくは5~50モル%、より好ましくは10~35モル%のものが使用される。

[0020] このようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体は、例えば国際公開2004/087775号パンフレットに記載されているような触媒を用いて得ることができる。このようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体は、該融点 T_m ($^{\circ}\text{C}$)と ^{13}C -NMRスペクトル測定にて求められるコモノマー構成単位含量 M (モル%)が

$$146\exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125\exp(-0.032M)$$

の範囲にあるものが望ましく用いられる。

[0021] プロピレン・ α -オレフィン共重合体(C1)のASTM D-1238に準拠し、230 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は、好ましくは0.1~50(g/10

分)、さらに好ましくは1~20(g/10分)の範囲にある。

オレフィン共重合体(C)が前記共重合体(C2)である場合、1-ブテンとともに共重合される α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ペンテンをはじめとする少なくとも1種以上の炭素数2~20の α -オレフィン(1-ブテンを除く)であるが、好ましくはエチレンまたはプロピレンが好ましく、エチレンが特に好ましい。また共重合体(C2)中の1-ブテンを除く炭素数2~20の α -オレフィンに由来する構成単位の含量としては、1-ブテンと、1-ブテンを除く炭素数2~20の α -オレフィンとの合計を100モル%とした場合に、好ましくは1~40モル%であるものが使用される。特に1-ブテンを除く炭素数2~20の α -オレフィンがエチレンである場合には、エチレン由来の構成単位は1~30モル%であることが好ましく、より好ましくは1~20モル%である。

[0022] また、特に1-ブテンを除く炭素数2~20の α -オレフィンが炭素数3~20の α -オレフィン、好ましくは3~10の α -オレフィンである場合には、当該 α -オレフィン由来の構成単位は3~40モル%であることが好ましく、より好ましくは5~35モル%である。

このような1-ブテンと炭素数2~20の α -オレフィンとの共重合体(C2)は、市販のものを用いることができ、また例えば特開2000-129051号公報の[0007]~[0009]に記載の方法により製造することもできる。

[0023] 1-ブテンと炭素数2~20の α -オレフィンとの共重合体(C2)のASTM D-1238に準拠し、190°C、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は、好ましくは0.1~50g/10分、さらに好ましくは0.5~20/10分の範囲にある。

オレフィン共重合体(C)成分においては、(a)がプロピレン由来の構成単位であり、(b)が炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上であるオレフィン共重合体(C1-1)、または(a)が1-ブテン由来の構成単位であり、(b)がエチレンまたはプロピレン由来の構成単位から選ばれる1つ以上であるオレフィン共重合体(C2-1)から選ばれる1つ以上であることが好ましい。

[0024] 前記オレフィン共重合体(C)成分が、(a)がプロピレン由来の構成単位であり、(b)が1-ブテン由来の構成単位であるオレフィン共重合体(C1-2)か、(a)が1-ブテ

ン由来の構成単位であり、(b)がエチレン由来の構成単位であるオレフィン重合体(C2-2)から選ばれる1つ以上であることがより好ましい。

またオレフィン系重合体(C)のうちでは、前記したプロピレンとプロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィンとの共重合体(C1)が、成形性に優れており、得られたフィルムのヒートシール性にも優れ、またフィルムブロッキング性も比較的良好である点から、より好ましい。

[0025] [ポリプロピレン樹脂組成物(X)]

本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)は、上記プロピレン重合体(A)1~50重量%、プロピレン共重合体(B)10~90重量%、オレフィン共重合体(C)1~80重量%からなる。好ましくは(A)が3~40重量%、(B)が20~85重量%、(C)が3~70重量%、より好ましくは(A)が3~30重量%、(B)が25~80重量%、(C)が5~60重量%である(ここで(A)(B)(C)の合計は100重量%)。各成分がこのような割合にある本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)を用いることにより、成形性が良好で、透明性、ヒートシール性に優れるフィルムまたはシートが得られる。また、プロピレン重合体(A)の、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計100重量%に対する存在割合をP(A)(重量%)とし、プロピレン共重合体(B)の前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計100重量%に対する存在割合をP(B)(重量%)とした場合に、低温ヒートシール性の点からは、 $P(A)/(P(A)+P(B))$ が0.49以下であることが好ましく、0.45以下であることがより好ましい。また、下限は特にはないが、例えば $P(A)/(P(A)+P(B))$ が0.01以上であることが好ましく、より好ましくは0.1以上である。

[0026] 本発明においては、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の性能を損なわない範囲で、必要に応じて他の合成樹脂やゴム、または酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、結晶核剤、顔料、塩酸吸収剤などの添加物や無機フィラーを含んでもよい。

前記各成分および必要に応じて各種添加剤を、例えばヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、タンブラーミキサーなどの混合機でブレンドした後、一軸ないしは二軸の押出機を用いてペレット状としてシート成形機や射出成形機などの公知の成形機に供することが可能である。また前記成分をドライブレンドした状態で成形機に供

給してもよい。

- [0027] また、本発明においては、前記各成分をブレンドする方法以外に、重合の段階で各成分を製造するいわゆる多段重合の方法によっても、ポリプロピレン樹脂組成物を得ることができる。

[フィルムまたはシート、積層体、延伸フィルム]

上記の本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)は、通常のポリオレフィンのフィルムまたはシート成形に使用されるT-ダイ成形機、押出ラミネーション成形機またはインフレ成形機を用いることにより、本発明のシートまたはフィルムとすることができる。前述のような本発明の樹脂組成物を用いることで、成形性が良好で、かつ透明性、ヒートシール性に優れたフィルムまたはシートを得ることができる。

- [0028] フィルムまたはシートの厚みは、特に制限はないが通常0.1~2000 μm 、好ましくは1~1000 μm の範囲である。

さらに、本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)から得られる50 μm の厚みを有するフィルムのASTMD1003に準じて測定されるヘイズは、好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下である。

- [0029] 本発明のフィルムまたはシートをさらに一軸ないし二軸方向に延伸し、延伸フィルムとしてもよい。この場合の延伸倍率は、一方向あたり例えば1.5倍以上、好ましくは2~30倍、さらに好ましくは2~20倍である。延伸フィルムである場合には、好ましい厚みは0.1~50 μm 、より好ましくは0.5~20 μm である。

また、本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)は、他の樹脂からなるフィルムや金属箔と積層されていてもよく、その場合、本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層が少なくとも1層用いられていればよい。積層される他の樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルから得られるフィルム、その延伸フィルムや、これらのフィルムにアルミニウムやケイ素化合物を蒸着した金属蒸着フィルムを挙げることができる。このような複合積層構造をとる場合には、公知の共押出法あるいは押出しラミネーション法などが好ましく利用できるが、これらに限定されるものではない。

- [0030] また、上記の本発明のフィルムまたはシート、またはその延伸フィルムに、直接アル

ミニウムやケイ素化合物を蒸着し、金属蒸着フィルムとして使用することも可能である。これらも本発明の積層体の一態様である。

ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層をX層、他の樹脂や金属箔からなる層をY層とすると、例えばX層/Y層、X層/Y層/X層の組み合わせなどが考えられるがこれに限定されるものではない。また、Y層は2層以上の積層であってもよい。さらにX層とY層の間は、直接接触していてもよいし、接着層などの他の層が存在してもよいが、直接接触していることが好ましい。

[0031] 本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層を少なくとも1層有する積層体の場合、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層の厚みは、特に制限はないが、例えば1層あたり0.1~2000 μm 、好ましくは1~1000 μm である。また、前記他の樹脂からなる層や金属箔の層の厚みについても特に制限はないが、例えば1層あたり0.1~2000 μm である。

[0032] また、積層体を少なくとも一軸方向に延伸した延伸フィルムである場合には、当該ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層の好ましい厚みは、特に制限はないが、例えば1層あたり0.1~50 μm 、より好ましくは0.5~20 μm である。

また、前記他の樹脂からなる層や金属箔の厚みについても特に制限はないが、例えば1層あたり5~200 μm 、好ましくは10~60 μm 程度である。

[0033] 本発明のフィルムまたはシート、該フィルムまたはシートから得られる延伸フィルム、本発明の積層体、該積層体から得られる延伸フィルムは、透明性、ヒートシール性が望まれる用途に用いることができ、例えば野菜、菓子、パンなどの食品や繊維などの包装用フィルム、または化粧品シートなどの透明ケースとしても好適に利用される。

本発明のフィルムまたはシートが積層体である場合には、最外層のうちの少なくとも1つが、前記したポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層であることが好ましい。このような積層体であれば、前記したポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層をヒートシール可能なシーラント層として用いることができる。

[0034] 好適な利用例として、結晶性ポリプロピレン(Z)層の少なくとも片面に本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)を積層した積層体が挙げられる。こうすることにより、透明性、剛性、ヒートシール性に優れた積層体となる。

積層体に用いられる結晶性ポリプロピレン(Z)としては、フィルム用ポリプロピレンとして従来公知のものを用いることができるが、アイソタクティック・インデックスI.I.(沸騰n-ヘプタン不溶成分)が、75%以上、好ましくは75~99%のポリプロピレンを用いることが好ましい。

[0035] またこの結晶性ポリプロピレン(Z)の密度は、 $0.89\sim 0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(230°C)が $0.1\sim 10\text{g}/10\text{分}$ であることが望ましい。この結晶性ポリプロピレン(Z)としては、通常、ホモポリプロピレンが用いられるが、本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を少量、例えば5モル%以下の量で含むプロピレンランダム共重合体を用いることもできる。このような他のオレフィンとしては、具体的に、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~20であるプロピレン以外の α -オレフィンが挙げられる。

[0036] 本発明で用いられる結晶性ポリプロピレン(Z)は、従来公知の固体状チタン触媒成分あるいはメタロセン化合物触媒成分を用いて、公知の方法により製造することができる。

この結晶性ポリプロピレン(Z)には、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、スリップ剤、帯電防止剤などを添加して用いることができる。

本発明の積層体を製造する方法としては、例えば結晶性ポリプロピレン(Z)と、前記本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)とを共押出しする方法、または結晶性ポリプロピレン(Z)を溶融押出して得られたフィルム(基材層)上に、ポリプロピレン樹脂組成物(X)を溶融押出して積層する方法が好適に用いられる。

[0037] この場合、結晶性ポリプロピレン(Z)層の厚みは、特に制限はないが、1層あたり通常 $0.1\sim 2000\mu\text{m}$ 程度であり、本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)層の厚みは特に制限はないが、1層あたり好ましくは $0.1\sim 500\mu\text{m}$ 程度である。

このようにして得られる積層体を縦軸あるいは横軸方向に一軸延伸するか、あるいは縦軸、横軸方向に別々あるいは同時に二軸延伸してもよい。

[0038] 延伸倍率としては、特に制限はないが、一方向あたり通常1.5倍以上、好ましくは2~30倍、さらに好ましくは2~20倍である。

本発明の積層体においては、結晶性ポリプロピレン(Z)層のより好ましい厚みは、1層あたり5~200 μ m、さらに好ましくは10~60 μ m、ポリプロピレン樹脂組成物(X)層の好ましい厚みは、1層あたり0.1~50 μ m、より好ましくは0.5~20 μ mである。

[0039] また本発明の積層体が、少なくとも一軸方向に延伸されたものである場合には、結晶性ポリプロピレン(Z)層のより好ましい厚みは、1層あたり5~200 μ m、さらに好ましくは10~60 μ m、ポリプロピレン樹脂組成物(X)層の好ましい厚みは、1層あたり0.1~50 μ m、より好ましくは0.5~20 μ mである。

上記のような本発明の積層体は、ヒートシール性に優れている。特に、低温でもヒートシール可能であり、広範な温度でヒートシールすることができるとともに、ヒートシール強度にも優れている。さらに、このフィルムは、長期間保管した場合でも、そのヒートシール温度が経時変化せず、安定したヒートシール作業が確保される。

[0040] 本発明の積層体または少なくとも一軸方向に1.5倍以上延伸された積層体は、最外層のうちの少なくとも1つが、前記したポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層であることが好ましい。このような積層体であれば、前記したポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層をヒートシール可能なシーラント層として用いることができる。

本発明の積層体または延伸された積層体は、透明性、耐スクラッチ性などにも優れており、高速包装することができ、食品包装、充填包装、繊維包装などの用途に好適に用いられる。

[0041] [包装用材料]

本発明のポリプロピレン樹脂組成物(X)からなるフィルムまたはシート(以下「フィルム、シート(1)」と呼ぶことがある)、ポリプロピレン樹脂組成物(X)層を少なくとも1層有する積層体、(以下「積層体(2)」と呼ぶことがある)、「フィルム、シート(1)」または「積層体(2)」を少なくとも一軸方向に1.5倍以上延伸して得られる延伸フィルム(以下「延伸フィルム(3)」と呼ぶことがある)を前記したような包装用材料として広く用いることができる。ここで包装用材料としては、シート状の材料、容器状の材料などを例示することができる。容器状の材料としては袋状の材料を好ましく挙げることができるがこれに限定されるものではない。

[0042] 本発明の包装用材料としては、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層がシーラ

ント層であるものが好ましい。このような態様の例を以下に示す。

前記「フィルム、シート(1)」、「積層体(2)」および「延伸フィルム(3)」から選ばれる1つまたは2つ以上の材料を、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層どうしを対向させるようにして重ね合わせ、該重ね合わせた部分の少なくとも一部をヒートシールして得られる包装用材料。

[0043] 前記「フィルム、シート(1)」、「積層体(2)」および「延伸フィルム(3)」から選ばれる2つ以上の材料を、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層どうしを対向させるようにして重ね合わせ、該重ね合わせた部分の周囲の少なくとも一部をヒートシールして得られる包装用材料。

前記「フィルム、シート(1)」、「積層体(2)」および「延伸フィルム(3)」から選ばれる材料を、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる面が内側にくるように二つ折りしてポリプロピレン樹脂組成物(X)どうしを対向させて重ね合わせ、該重ね合わせた部分の周囲の少なくとも一部をヒートシールして得られる包装用材料。

[0044] 最外層の一方が前記ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層であり、最外層のもう一方が前記結晶性ポリプロピレン(Z)からなる層である本発明の積層体(「積層体(2)」)の、当該一方の最外層と当該もう一方の最外層とが重なるようにし、重なり部分の少なくとも一部をヒートシールして得られる包装用材料。

前記「フィルム、シート(1)」、「積層体(2)」および「延伸フィルム(3)」から選ばれる材料からなる蓋材の本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)からなる層と、カップ状物とがヒートシールされてなる包装用材料。この場合、前記カップ状物において、前記蓋材とヒートシールされる表層は、例えば結晶性ポリプロピレンや、結晶性ポリプロピレンを含む組成物からなることが好ましい。

[0045] カップ状物に用いられる結晶性ポリプロピレンとして、従来公知のポリプロピレンを用いることができるが、アイソタクティック・インデックスI.I.(沸騰n-ヘプタン不溶成分)が、75%以上、好ましくは75~99%のポリプロピレンを用いることが好ましい。

またこのカップ状物に用いられる結晶性ポリプロピレンの密度は、 $0.89\sim 0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(230°C)が $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ であることが望ましい。この結晶性ポリプロピレンとしては、通常、ホモポリプロピレンが用いられるが、本発明の目的を損なわな

い範囲で、プロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を少量、例えば5モル%以下の量で含むプロピレンランダム共重合体を用いることもできる。このような他のオレフィンとしては、具体的に、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~20であるプロピレン以外の α -オレフィンが挙げられる。

[0046] 上記カップ状物に用いられる結晶性ポリプロピレンは、従来公知の固体状チタン触媒成分あるいはメタロセン化合物触媒成分を用いて、公知の方法により製造することができる。

このカップ状物に用いられる結晶性ポリプロピレンには、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、スリップ剤、帯電防止剤などを添加して用いることができる。また、他の樹脂、エラストマーを配合して、結晶性ポリプロピレン組成物とすることもできる。

実施例

[0047] 次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[プロピレン重合体(A)、プロピレン共重合体(B)、オレフィン共重合体(C)の物性測定]

(1) エチレン含量、プロピレン含量、1-ブテン含量は、 ^{13}C -NMRを利用して求めた。

[0048] (2) 分子量分布(Mw/Mn)

分子量分布(Mw/Mn)は、ミルポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

すなわち、直径27mm、長さ600mmの分離カラム(TSK GNH HT)を用い、カラム温度を140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い1.0ml/分で移動させ、試料濃度は、0.1重量%とし、試料注入量は500 μ lとし、検出器として示差屈折計を用いた。

[0049] (3) 融点(Tm)

パーキンエルマー社製DSC-7型装置(示差走査型熱量計(DSC))を用いて測定

した。

すなわち、試料約5mgをアルミパンに詰めて(1)200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、(2)10℃/分で-40℃まで冷却し、-40℃で5分間保持した後、(3)10℃/分で昇温する際の(3)で得られる吸熱曲線より求めた。

[0050] (4)メルトフローレート(MFR)

プロピレン重合体(A)、プロピレン共重合体(B)、プロピレン・炭素数2~20の α -オレフィン(プロピレンを除く)共重合体(C1)については、ASTM D-1238に準拠し、230℃、2.16kg荷重にて測定した。

また、1-ブテン・炭素数2~20の α -オレフィン(1-ブテンを除く)共重合体(C2)については、ASTM D-1238に準拠し、190℃、2.16kg荷重にて測定した。

[0051] [フィルムの物性測定]

(1)ヘイズ

ASTM D1003に準拠して測定した。

(2)ブロッキング性

ASTM D1893に準じ、フィルムを50℃で3日間に保持し、放冷した後、測定した。

[0052] (3)ヒートシール性

フィルムのシール層同士を向かい合わせ、所定の温度で、圧力0.2MPa、シール時間1.0秒の条件でヒートシールを行った。その後、15mmの短冊状に裁断した試験片の層間を180度方向に300mm/分の速度で剥離させ、その時の剥離強度を測定し、その値をヒートシール強度(N/15mm)とした。

[0053] [成形性]

樹脂組成物をT-ダイシートを用いて成形する際のチルロールへのベタツキ具合を観察し、良好なものを○、ベタツキが見られたものを×とした。(チルロールの温度:30℃)

[実施例1]

融点161℃、MFR7.0g/10分のホモポリプロピレン10重量%、融点138℃、MFR7.0g/10分のプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体(ランダムポリプロピレン)60重量%、MFR7.0g/10分、融点75℃、1-ブテン含量23モル%のメタロセ

ン触媒を用いて得られたプロピレン・1-ブテン共重合体30重量%からなる原料を熔融混練して得た樹脂組成物をシール層樹脂として、融点161°C、MFR3.0g/10分のホモポリプロピレンをコア層樹脂として使用し、30mmφおよび25mmφの押出機を備えたダイ幅200mmの2種2層T-ダイ成形機にて厚み1mmの多層シートを得た。ここで、シール層厚みは0.1mm、コア層厚みは0.9mmとした。

[0054] 上記で得られたシートを、二軸延伸機を用いて、160°C、引張速度10m/分の速度で、縦方向に5倍、横方向に10倍に縦、横の順で逐次延伸することにより、厚み20μmの延伸フィルムを得た。

得られたフィルムの物性を表1に示す。

[実施例2、3、4、比較例1、2、3、]

樹脂組成を表1に記載の組成としたこと以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。

[0055] 得られたフィルムの物性を表1および表2に示す。

[0056] [表1]

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂組成物 | | | | |
| m-PBR (wt%) | 30 | 30 | 30 | 30 |
| h-PP (wt%) | 10 | 30 | 70 | - |
| r-PP (wt%) | 60 | 40 | - | 70 |
| へイズ (%) (4枚重ね) | 4.0 | 4.2 | 4.2 | 5.1 |
| ブロッキング係数 (N/m) | 0.25 | 0.08 | 0 | 0.50 |
| ヒートシール強度 (N/15mm) | | | | |
| 80°C | 5.39 | 1.93 | 0 | 4.06 |
| 90°C | 6.05 | 4.20 | 0 | 4.51 |
| 100°C | 6.64 | 5.31 | 0 | 4.44 |
| 110°C | 7.21 | 6.21 | 0.20 | 3.87 |
| 120°C | 7.68 | 6.81 | 0.35 | 3.45 |
| 130°C | 8.39 | 7.52 | 0.55 | 3.18 |
| 成形性 | ○ | ○ | ○ | × |

h-PP ; 融点 161°C、MFR 7.0g/10min、ホモポリプロピレン

r-PP ; 融点 138°C、MFR 7.0g/10min、ランダムポリプロピレン

m-PBR ; 融点 75°C、MFR 7.0g/10min、プロピレン・1-ブテン共重合体

1-ブテン含量 2.3モル%、分子量分布 (Mw/Mn) 2.1

[0057] [表2]

表 2

| | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 3 |
|-------------------|-------|-------|-------|
| 樹脂組成物 | | | |
| m-PBR (wt%) | 15 | 15 | 15 |
| h-PP (wt%) | 10 | 30 | - |
| r-PP (wt%) | 75 | 55 | 85 |
| ヘイズ (%) (4枚重ね) | 3.9 | 4.1 | 4.3 |
| ブロッキング係数 (N/m) | 0.46 | 0.11 | 0.26 |
| ヒートシール強度 (N/15mm) | | | |
| 80°C | 0.83 | 0.18 | 0.29 |
| 90°C | 2.61 | 0.50 | 0.70 |
| 100°C | 5.05 | 1.39 | 1.09 |
| 110°C | 6.15 | 4.82 | 1.82 |
| 120°C | 6.86 | 5.66 | 3.25 |
| 130°C | 6.65 | 7.06 | 5.21 |
| 成形性 | ○ | ○ | × |

h-PP ; 融点 161°C、MFR 7.0g/10min、ホモポリプロピレン

r-PP ; 融点 138°C、MFR 7.0g/10min、ランダムポリプロピレン

m-PBR ; 融点 75°C、MFR 7.0g/10min、プロピレン・1-ブテン共重合体

1-ブテン含量 23モル%、分子量分布 (Mw/Mn) 2.1

[0058] [実施例5、6、比較例4、5]

プロピレン・1-ブテン共重合体に代えて、1-ブテン・エチレン共重合体(三井化学株式会社製ビューロン(登録商標)BL3450)、以下BERということがある)を一成分とし、BERとh-PPとr-PPとを表3に示す割合で使用して得た樹脂組成物を使用した

こと以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表3に示す。

[0059] [表3]

表 3

| | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂組成物 | | | | |
| BER (wt%) | 15 | 30 | 30 | 30 |
| h-PP (wt%) | 10 | 10 | 70 | - |
| r-PP (wt%) | 75 | 60 | - | 70 |
| ヘイズ (%) (4枚重ね) | 5.7 | 4.2 | 5.6 | 9.3 |
| ブロッキング係数 (N/m) | 1.16 | 1.52 | 0.40 | 0.77 |
| ヒートシール強度 (N/15mm) | | | | |
| 80°C | 0.34 | 3.17 | 0 | 1.37 |
| 90°C | 1.15 | 4.10 | 0 | 2.77 |
| 100°C | 1.31 | 4.87 | 0 | 3.27 |
| 110°C | 1.91 | 4.78 | 0.62 | 3.22 |
| 120°C | 3.41 | 4.85 | 0.90 | 4.04 |
| 130°C | 4.89 | 5.36 | 1.10 | 4.55 |
| 成形性 | ○ | ○ | ○ | × |

h-PP ; 融点 161°C、MFR 7.0g/10min、ホモポリプロピレン

r-PP ; 融点 138°C、MFR 7.0g/10min、ランダムポリプロピレン

BER ; 融点 104°C、MFR 4.0g/10min、1-ブテン・エチレン共重合体

エチレン含量 5 モル%、分子量分布 (Mw/Mn) 4.9

産業上の利用可能性

[0060] 本発明のポリプロピレン樹脂組成物によって得られるフィルムは、透明性、ヒートシール性に優れ、食品などの包装用フィルムとしての使用に好適で、その産業上の利

用価値は、極めて高い。

請求の範囲

- [1] 示差走査熱量計(DSC)によって測定される融点 T_m が 150°C 以上のプロピレン重合体(A)1~50重量%、融点 T_m が 100°C 以上 150°C 未満であるプロピレン共重合体(B)10~90重量%、プロピレン由来の構成単位または1-ブテン由来の構成単位のうちいずれか一方を(a)50モル%以上と、(b)前記構成単位(a)以外であって、炭素数2~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上を50モル%以下(ここで(a)と(b)の合計は100モル%)とからなり、融点が 40°C 以上 100°C 未満であるオレフィン共重合体(C)1~80重量%(ここで(A)(B)(C)の合計は100重量%)からなるポリプロピレン樹脂組成物(X)。
- [2] 前記オレフィン共重合体(C)において(a)がプロピレン由来の構成単位であり、(b)が炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上であるオレフィン共重合体(C1-1)、または(a)が1-ブテン由来の構成単位であり、(b)がエチレンまたはプロピレン由来の構成単位から選ばれる1つ以上であるオレフィン共重合体(C2-1)から選ばれる1つ以上である請求項1記載のポリプロピレン樹脂組成物(X)。
- [3] 前記オレフィン共重合体(C)において(a)がプロピレン由来の構成単位であり、(b)が炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位から選ばれる1つ以上であるオレフィン共重合体(C1-1)である請求項2記載のポリプロピレン樹脂組成物(X)。
- [4] 請求項1から3のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物(X)から形成されるフィルムまたはシート。
- [5] 前記フィルムまたはシートの厚みが0.1~2000 μm である請求項4記載のフィルムまたはシート。
- [6] 請求項4に記載のフィルムまたはシートが少なくとも一軸方向に1.5倍以上延伸されてなる延伸フィルム。
- [7] 請求項1から3のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層を少なくとも1層有する積層体。
- [8] 結晶性ポリプロピレン(Z)層にポリプロピレン樹脂組成物(X)層が少なくとも片面上に積層された請求項7記載の積層体。

- [9] 最外層のうち少なくとも1層が、ポリプロピレン樹脂組成物(X)からなる層である請求項7または8のいずれかに記載の積層体。
- [10] 請求項7から9のいずれかに記載の積層体が、少なくとも一軸方向に1.5倍以上延伸されてなる延伸フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314869

| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L23/10(2006.01) i, B32B27/32(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p> | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|-----------------------------------|------------------|---|------------------|-----------------------------------|--|------|
| <p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L23/00-23/36, B32B27/00-27/42</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2006</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2006</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2006</i></td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> | | | <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2006</i> | <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2006</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2006</i> | |
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2006</i> | | | | | | | | |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2006</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2006</i> | | | | | | | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td><i>JP 63-19255 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 January, 1988 (27.01.88), Full description</i></td> <td align="center">1-10</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>WO 2004/087775 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 October, 2004 (14.10.04), Full description</i></td> <td align="center">1-10</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | <i>JP 63-19255 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 January, 1988 (27.01.88), Full description</i> | 1-10 | A | <i>WO 2004/087775 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 October, 2004 (14.10.04), Full description</i> | 1-10 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | |
| X | <i>JP 63-19255 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 January, 1988 (27.01.88), Full description</i> | 1-10 | | | | | | | | | |
| A | <i>WO 2004/087775 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 October, 2004 (14.10.04), Full description</i> | 1-10 | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> | | | <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | |
| <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | |
| <p>Date of the actual completion of the international search <i>23 October, 2006 (23.10.06)</i></p> | | <p>Date of mailing of the international search report <i>31 October, 2006 (31.10.06)</i></p> | | | | | | | | | |
| <p>Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i></p> | | <p>Authorized officer</p> | | | | | | | | | |
| <p>Facsimile No.</p> | | <p>Telephone No.</p> | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2006/314869

| | | | |
|-------------------|------------|-----------------|------------|
| JP 63-19255 A | 1988.01.27 | EP 252718 A1 | 1988.01.13 |
| | | US 4786562 A | 1988.11.22 |
| | | JP 63-276541 A | 1988.11.14 |
| | | EP 252718 B1 | 1991.10.09 |
| | | JP 7-000371 B2 | 1995.01.11 |
| | | JP 2533321 B2 | 1996.09.11 |
| | | KR 9510644 B1 | 1995.09.21 |
| WO 2004/087775 A1 | 2004.10.14 | EP 1614699 A1 | 2006.01.11 |
| | | TW 200424222 A | 2004.11.16 |
| | | KR 2005118208 A | 2005.12.15 |

| | | |
|---|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/00-23/36, B32B27/00-27/42 | | |
| 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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号 |
| X | JP 63-19255 A(住友化学工業株式会社)1988.01.27, 全明細書 | 1-10 |
| A | WO 2004/087775 A1(三井化学株式会社)2004.10.14, 全明細書 | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 23.10.2006 | 国際調査報告の発送日 31.10.2006 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J 9362 |

| | | | |
|-------------------|------------|-----------------|------------|
| JP 63-19255 A | 1988.01.27 | EP 252718 A1 | 1988.01.13 |
| | | US 4786562 A | 1988.11.22 |
| | | JP 63-276541 A | 1988.11.14 |
| | | EP 252718 B1 | 1991.10.09 |
| | | JP 7-000371 B2 | 1995.01.11 |
| | | JP 2533321 B2 | 1996.09.11 |
| | | KR 9510644 B1 | 1995.09.21 |
| ----- | | | |
| WO 2004/087775 A1 | 2004.10.14 | EP 1614699 A1 | 2006.01.11 |
| | | TW 200424222 A | 2004.11.16 |
| | | KR 2005118208 A | 2005.12.15 |
| ----- | | | |