

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月5日(05.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/091548 A1

(51) 国際特許分類:

B65D 65/40 (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031320

(22) 国際出願日: 2021年8月26日(26.08.2021)

(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 2020-183134 2020年10月30日(30.10.2020) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井上 直 (INOUE, Nao); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号住友化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** PROPYLENE-BASED POLYMER COMPOSITION, BIAXIALLY STRETCHED FILM, METHOD FOR MANUFACTURING BIAXIALLY STRETCHED FILM, AND PACKAGING BAG

(54) 発明の名称: プロピレン系重合体組成物、二軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムの製造方法、および包装袋

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a propylene-based polymer composition with which it is possible to manufacture a biaxially stretched film that has a higher Young's modulus than in the prior art and that has a lower heating shrinkage rate than in the prior art. A propylene-based polymer composition containing a propylene-based polymer and a β crystal nucleating agent, wherein the melt flow rate measured at a temperature of 230 °C and under a load of 21.18 N is 1 to 5 g/10 min, the amount of cold xylene soluble matter is 0.1-1.0 mass%, and the concentration of the β crystal nucleating agent is 100 mass ppm or more and less than 500 mass ppm.

(57) 要約: 比較的高い引張弾性率(ヤング率)を有すると共に、比較的低い加熱収縮率を有する二軸延伸フィルムを製造しうるプロピレン系重合体組成物を提供することを課題とする。プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有するプロピレン系重合体組成物であって、温度230°C、荷重21.18Nで測定されるメルトフローレートが1g/10分~5g/10分であり、冷キシレン可溶部量が0.1質量%~1.0質量%であり、 β 晶核剤の濃度が100質量ppm以上500質量ppm未満である。



WO 2022/091548 A1

明 細 書

発明の名称：

プロピレン系重合体組成物、二軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムの製造方法、および包装袋

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン系重合体を含むプロピレン系重合体組成物、該プロピレン系重合体組成物を用いた二軸延伸フィルム、該二軸延伸フィルムの製造方法、および該二軸延伸フィルムを用いた包装袋に関する。

背景技術

[0002] 従来、例えば各種包装材料として用いられるフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート系二軸延伸フィルムを基材フィルムとし、該基材フィルムに、ポリプロピレン系無延伸フィルムやポリエチレン系無延伸フィルムをシーラントフィルムとして積層した構成のものが知られている。かかる構成のフィルムは、基材フィルムが高剛性および高耐熱性を有し、シーラントフィルムが低温でのヒートシール性を有していることで、各種包装袋として優れた機能を発揮しうるものとなっている。

[0003] 近年、この種のフィルムに対してもリサイクルの要望が高まっており、モノマテリアル化が求められている。具体的には、ポリプロピレンやポリエチレンといったオレフィン系樹脂で構成されるシーラントフィルムと同種のオレフィン系樹脂であるポリプロピレン系二軸延伸フィルムを基材フィルムとして採用することが好適とされている。

[0004] しかしながら、ポリプロピレン系二軸延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート系二軸延伸フィルム等と比較して、引張弾性率（ヤング率）が低い。このため、ポリプロピレン系二軸延伸フィルムを基材フィルムとして用いたフィルムは、その用途が制限されるという問題がある。

[0005] 引張弾性率（ヤング率）を改善したポリプロピレン系二軸延伸フィルムとしては、従来、下記特許文献1記載のフィルムが知られている。具体的には

、特許文献１には、プロピレン系重合体と β 晶核剤とを含むプロピレン系重合体組成物を用いて二軸延伸フィルムを形成することで、引張弾性率（ヤング率）を改善する方法が開示されている。

[0006] しかし、特許文献１記載のポリプロピレン系二軸延伸フィルムは、製造時の流れ方向（以下では、「MD方向」とも記す。）に対して交差する方向（以下では、「TD方向」とも記す。）の加熱収縮率が十分に低いものとはいえない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２０１６－１９９６８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、比較的高い引張弾性率（ヤング率）を有すると共に、TD方向において比較的低い加熱収縮率を有する二軸延伸フィルムを製造しうるプロピレン系重合体組成物、該プロピレン系重合体組成物を用いた二軸延伸フィルム、および該二軸延伸フィルムを用いた包装袋を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、
プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有するプロピレン系重合体組成物であって、
温度２３０℃、荷重２１．１８Ｎで測定されるメルトフローレートが１ｇ／１０分～５ｇ／１０分であり、
冷キシレン可溶部量が０．１質量％～１．０質量％であり、
 β 晶核剤の濃度が１００質量ppm以上５００質量ppm未満である。

[0010] 本発明に係る二軸延伸フィルムは、上記のプロピレン系重合体組成物を含む。

[0011] 本発明に係る二軸延伸フィルムは、
プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有し、下記要件（１）および（２）を満たすプロピレン系重合体組成物を含有し、
下記要件（３）および（４）を満たす二軸延伸フィルムである。

（１）温度 230℃、荷重 21.18 N で測定されるメルトフローレートが 1 g / 10 分～30 g / 10 分である。

（２）冷キシレン可溶部量が 0.1 質量％～1.0 質量％である。

（３）複屈折率から算出される ND 方向の配向度が、-0.30 以下である。

（４）複屈折率から算出される MD 方向の配向度と TD 方向の配向度との差が、0.10～1.00 である。

[0012] 本発明に係る二軸延伸フィルムの製造方法は、
プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有し、上記要件（１）および（２）を満たすプロピレン系重合体組成物を、加熱溶融して冷却ロール上に押し出すことにより未延伸シートを得る工程と、
得られた未延伸シートを、MD 方向に 3 倍～12 倍することにより一軸延伸フィルムを得る工程と、
得られた一軸延伸フィルムを TD 方向に 4 倍～20 倍に延伸した後、該 TD 方向に 1％～30％緩和することにより二軸延伸フィルムを得る工程と、
を含む、二軸延伸フィルムの製造方法である。

[0013] 本発明に係る包装袋は、上記の二軸延伸フィルムを含む。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、比較的高い引張弾性率（ヤング率）を有すると共に、TD 方向において比較的低い加熱収縮率を有する二軸延伸フィルムを製造するプロピレン系重合体組成物、該プロピレン系重合体組成物を用いた二軸延伸フィルム、および該二軸延伸フィルムを用いた包装袋を提供することがで

きる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体と β 晶核剤とを含有するものであり、二軸延伸フィルムの原料となるものである。

[0016] <プロピレン系重合体>

本発明で用いられるプロピレン系重合体としては、例えば、プロピレン単独重合体またはプロピレン系ランダム共重合体を用いることができる。得られる二軸延伸フィルムの加熱収縮率を比較的低くする共に、剛性を比較的高くする観点から、プロピレン系重合体としては、好ましくはプロピレン単独重合体である。本発明で用いられるプロピレン系重合体がプロピレン系ランダム共重合体である場合、該プロピレン系ランダム共重合体としては、例えば、プロピレンと、エチレンおよび炭素原子数4～20の α -オレフィンから選択された少なくとも1種のコモノマーと、を共重合して得られるものが挙げられる。

[0017] 炭素原子数4～20の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘプテン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等が挙げられる。前記 α -オレフィンとしては、好ましくは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、または1-オクテンであり、より好ましくは1-ブテンである。

[0018] 本発明でプロピレン系重合体として用いられるプロピレン系ランダム共重

合体としては、例えば、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンー α -オレフィンランダム共重合体等が挙げられる。プロピレンー α -オレフィンランダム共重合体としては、例えば、プロピレンー1-ブテンランダム共重合体、プロピレンー1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレンー1-オクテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1-ブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1-オクテンランダム共重合体等が挙げられ、好ましくはプロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンー1-ブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1-ブテンランダム共重合体である。

[0019] 本発明でプロピレン系重合体として用いられるプロピレン系ランダム共重合体がプロピレンーエチレンランダム共重合体である場合、エチレン含有量は、得られる二軸延伸フィルムの加熱収縮率を比較的低くすると共に、剛性を比較的高くする観点から、好ましくは2.0質量%以下であり、より好ましくは1.0質量%以下であり、さらに好ましくは0.4質量%以下である。

[0020] 本発明でプロピレン系重合体として用いられるプロピレン系ランダム共重合体がプロピレンー α -オレフィンランダム共重合体である場合、 α -オレフィン含有量は、得られる二軸延伸フィルムの加熱収縮率を比較的低くすると共に、剛性を比較的高くする観点から、好ましくは8.0質量%以下であり、より好ましくは3.0質量%以下であり、さらに好ましくは1.0質量%以下である。

[0021] 本発明でプロピレン系重合体として用いられるプロピレン系ランダム共重合体がプロピレンーエチレンー α -オレフィンランダム共重合体である場合、エチレンと α -オレフィンの含有量の合計は、得られる二軸延伸フィルムの加熱収縮率を比較的低くすると共に、剛性を比較的高くする観点から、好ましくは8.0質量%以下であり、より好ましくは3.0質量%以下であり、さらに好ましくは1.0質量%以下である。

[0022] プロピレン系重合体組成物中のプロピレン系重合体の含有量としては、好

ましくは99.0質量%～99.9質量%であり、より好ましくは99.5質量%～99.9質量%であり、さらに好ましくは99.7質量%～99.9質量%である。

[0023] 本発明で用いられるプロピレン系重合体は、冷キシレン可溶部量（以下、CXSと略す。）が、好ましくは0.1質量%～1.0質量%であり、より好ましくは0.3質量%～1.0質量%であり、さらに好ましくは0.3質量%～0.8質量%である。CXSを上記範囲とすることにより、良好な延伸加工性を呈するとともに、得られる二軸延伸フィルムにおいて、比較的高い剛性および比較的高温での比較的低い収縮率を発現させうるという効果がある。プロピレン系重合体のCXSは、例えば、プロピレンの重合時に使用する外部ドナーの種類を選定することによって、上記の範囲に調整することができる。外部ドナーの具体例としては、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン等を例示することができる。

尚、本発明においてCXSとは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって求めることができる。

[0024] 本発明で用いられるプロピレン系重合体は、メルトフローレート（以下、MFRと略す。）が、好ましくは1g/10分～5g/10分であり、より好ましくは1.8g/10分～2.8g/10分であり、さらに好ましくは2.2g/10分～2.8g/10分である。MFRが上記範囲にあるプロピレン系重合体を用いることにより、ポリプロピレン（以下では、「PP」とも記す）が熔融状態のときに適度な粘度を有し、良好な延伸加工性を呈するとともに、得られる二軸延伸フィルムにおいて、比較的高い剛性および比較的高温での比較的低い収縮率を発現させうるという効果がある。プロピレン系重合体のMFRは、例えば、プロピレンの重合時に使用する水素濃度を0.04mol%～0.29mol%に調整することによって、上記の範囲に調整することができる。

尚、本発明においてMFRとは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって

求めることができる。

[0025] 本発明で用いられるプロピレン系重合体は、MFRの異なる複数種類のプロピレン系重合体を含むものであってもよい。好ましい例として、プロピレン系重合体は、MFRが0.1g/10分～3.0g/10分であるプロピレン系重合体（a）と、MFRが10g/10分～200g/10分であるプロピレン系重合体（b）とを含むものとすることができる。

[0026] プロピレン系重合体組成物におけるプロピレン系重合体（a）およびプロピレン系重合体（b）の含有量は、プロピレン系重合体（a）およびプロピレン系重合体（b）の合計含有量に対して、プロピレン系重合体（a）が50質量%～90質量%であることが好ましく、プロピレン系重合体（b）が10質量%～50質量%であることが好ましく、プロピレン系重合体（a）が50質量%～85質量%であることがより好ましく、プロピレン系重合体（b）が15質量%～50質量%であることがより好ましい。本発明に係るプロピレン系重合体組成物がMFRの異なる複数種類のプロピレン系重合体を含むものであることにより、延伸加工時の厚みムラが低減され、良好な延伸加工性を呈するとともに、得られる二軸延伸フィルムにおいて、比較的高い剛性および比較的高温での比較的低い収縮率を発現させうるという効果がある。

[0027] 本発明で用いられるプロピレン系重合体は、アイソタクチック・ペンタッド分率が、好ましくは97%～99%であり、より好ましくは98%～99%である。プロピレン系重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率は、例えば、プロピレンの重合時に使用する外部ドナーの種類を選定することによって、上記の範囲に調整することができる。外部ドナーの具体例としては、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン等を例示することができる。

[0028] <プロピレン系重合体の製造>

プロピレン系重合体を製造する方法としては、公知の重合方法が挙げられる。例えば、不活性溶媒の存在下で行われる溶媒重合法、液状のモノマーの

存在下で行われる塊状重合法、実質上液状の媒体の不存在下で行われる気相重合法等が挙げられる。好ましくは気相重合法である。また、上記の重合方法を2種類以上組み合わせる重合方法、2段以上の多段重合の方法等も挙げられる。

[0029] プロピレン系重合体の重合に用いられる触媒としては、上記何れの重合方法においても、プロピレンの立体規則性重合用触媒を用いることができる。

[0030] プロピレンの立体規則性重合用触媒としては、例えば、三塩化チタン触媒、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とする $Ti-Mg$ 系触媒等の固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物や必要に応じて電子供与性化合物等の第3成分を組み合わせた触媒、メタロセン系触媒等が挙げられる。好ましくはマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および電子供与性化合物を組み合わせた触媒であり、その具体例としては、特開昭61-218606号公報、特開昭61-287904号公報、特開平7-216017号公報、特開2004-182876等に記載された触媒が挙げられる。

[0031] < β 晶核剤>

β 晶核剤とは、プロピレン系重合体に六方晶構造である β 晶を形成させることができる化合物をいう。 β 晶核剤としては、特に限定されず、従来公知の種々の β 晶核剤を利用することができる。例えば、N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド、N, N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミド、N, N'-ジフェニルヘキサンジアミド等に代表されるアミド化合物、テトラオキサスピロ化合物、キナクリドン、キナクリドンキノン等に代表されるキナクリドン類、ナノスケールのサイズを有する酸化鉄、ピメリン酸カルシウム、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウム若しくはコハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウムなどに代表されるカルボン酸のアルカリ若しくはアルカリ土類金属塩、ベンゼンスルホン酸ナトリウム若しくはナフタレンスルホン酸ナトリウムなどに代

表される芳香族スルホン酸化合物、二若しくは三塩基カルボン酸のジエステル類若しくはトリエステル類、フタロシアニンブルーなどに代表されるフタロシアニン系顔料、有機二塩基酸である成分Aと周期律表第ⅠⅠA族金属の酸化物、水酸化物若しくは塩である成分Bとからなる二成分系化合物、環状リン化合物とマグネシウム化合物からなる組成物などが挙げられ、これらのうちの1種類または2種類以上を混合して用いても良い。上記の β 晶核剤の中でも、アミド化合物のN, N'-ージシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド、N, N'-ージシクロヘキシルテレフタルアミド、N, N'-ージフェニルヘキサンジアミドが好ましく、N, N'-ージシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミドがより好ましい。

[0032] <プロピレン系重合体組成物の製造方法>

プロピレン系重合体組成物を製造する方法としては、上記のプロピレン系重合体と β 晶核剤とを溶融混練する方法が挙げられる。例えば、プロピレン系重合体と β 晶核剤とをリボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等で混合し、その混合物を押出機等で溶融混練する方法が挙げられる。また、プロピレン系重合体100質量部に対して、 β 晶核剤を1～10質量部含むマスターバッチをあらかじめ作製し、プロピレン系重合体組成物中の β 晶核剤の濃度が所定値となるように、プロピレン系重合体と β 晶核剤のマスターバッチとを適宜混合する方法も挙げられる。さらに、上記のプロピレン系重合体(a)およびプロピレン系重合体(b)を含むプロピレン系重合体を用いる場合、プロピレン系重合体(a)とプロピレン系重合体(b)とをそれぞれ個別に溶融混練してペレット化し、ペレット化したプロピレン系重合体(a)とペレット化したプロピレン系重合体(b)と β 晶核剤を含むマスターバッチとを、上記と同様の方法で混合し、さらに上記と同様の方法で溶融混練する方法が挙げられる。さらに、上記のようにペレット化したプロピレン系重合体(a)およびペレット化したプロピレン系重合体(b)をドライブレンド等でブレンドした後、 β 晶核剤を含むマスターバッチと共に直接フィルム加工機で混合して溶融混練する方法が挙げられる。また

、上記のようにペレット化したプロピレン系重合体（a）およびペレット化したプロピレン系重合体（b）と β 晶核剤を含むマスターバッチとを個別にフィルム加工機の押出機にフィードして混合し、溶融混練する方法が挙げられる。

[0033] また、プロピレン系重合体と β 晶核剤を混合する際に、必要に応じて、安定剤、滑剤、帯電防止剤、および抗ブロッキング剤、無機または有機の各種フィラー等を添加してもよい。

[0034] 本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、MFRが1 g / 10分～5 g / 10分であり、好ましくは1.8 g / 10分～2.8 g / 10分であり、より好ましくは2.2 g / 10分～2.8 g / 10分である。

また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、CXSが0.1質量%～1.0質量%であり、好ましくは0.3質量%～1.0質量%であり、より好ましくは0.3質量%～0.8質量%である。

また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体組成物中の β 晶核剤の濃度が100質量ppm以上500質量ppm未満であり、好ましくは250質量ppm～450質量ppmであり、より好ましくは250質量ppm～400質量ppmである。

プロピレン系重合体組成物のMFRは、上記のようにプロピレン系重合体のMFRを調整することにより、上記の範囲に調整することができる。また、プロピレン系重合体組成物のCXSは、上記のようにプロピレン系重合体のCXSを調整することにより、上記の範囲に調整することができる。

また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、アイソタクチック・ペンタッド分率が、好ましくは97%～99%であり、より好ましくは98%～99%である。プロピレン系重合体組成物のアイソタクチック・ペンタッド分率は、上記のようにプロピレン系重合体のアイソタクチック・ペンタッド分率を調整することにより、上記の範囲に調整することができる。

また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、プロピレン系重合体の最大メソ連鎖長が、好ましくは80以上であり、より好ましくは82以上で

ある。尚、プロピレン系重合体の最大メソ連鎖長は、プロピレン系重合体組成物から β 晶核剤を除いた組成物で測定したものである。測定されている組成物の大部分はプロピレン系重合体のため、 β 晶核剤を含有しない組成物の測定値をプロピレン系重合体の測定値とみなすことができる。プロピレン系重合体の最大メソ連鎖長は、例えば、プロピレンの重合時に使用する外部ドナーの種類を選定することによって、および／または、水素濃度を0.04 mol %～0.29 mol %に調整することによって、上記の範囲に調整することができる。外部ドナーの具体例としては、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン等を例示することができる。

尚、本発明において最大メソ連鎖長とは、下記の「実施例」に記載の方法によって求めることができる。

[0035] 本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、MFR、CXS、および、 β 晶核剤の濃度が上記範囲であることで、得られる二軸延伸フィルムにおいて、TD方向のヤング率（以下では、「TDヤング率」とも記す）が比較的高くなると共に、TD方向の加熱収縮率（以下では、「TD加熱収縮率」とも記す）が比較的低くなる。

[0036] 具体的には、TDヤング率は、プロピレン系重合体組成物を構成するPPが、二軸延伸フィルムの製造におけるTD方向の延伸によってTD方向に配向することにより高まる。

一方、二軸延伸フィルムの加熱収縮は、PPのタイ分子（結晶間を結ぶ非晶鎖）の配向によって引き起こされると考えられるため、TD加熱収縮率は、PPのタイ分子（非晶部）の割合を少なくすることにより低くなる。

[0037] ここで、プロピレン系重合体組成物のMFRは、PPの分子量の指標であり、MFRが低いほど、PPの分子量が大きく、延伸によってPPが配向しやすいことを示す。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、MFRが1 g / 10分～5 g / 10分であるため、二軸延伸フィルムの製造におけるTD方向の延伸によ

り、PPがTD方向に配向しやすい。このため、得られる二軸延伸フィルムについて比較的高いTDヤング率を得ることができる。

一方、MFRが1 g / 10分未満である場合、PPの分子量が非常に大きく、PPの分子鎖が長過ぎるため、1つのPPの分子鎖が複数の結晶に含まれる可能性が高くなり、PPのタイ分子（非晶部）の割合が大きくなると考えられる。このため、得られる二軸延伸フィルムについて比較的低いTD加熱収縮率を得ることができない。

また、MFRが5 g / 10分を超える場合、PPがTD方向に配向し難いため、得られる二軸延伸フィルムについて比較的高いTDヤング率を得ることができない。

[0038] また、プロピレン系重合体組成物のCXSは、PPの結晶性の指標であり、CXSが低いほど、PPの結晶性が高く、PPのタイ分子（非晶部）の割合が少ないことを示す。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、CXSが0.1質量%～1.0質量%であることで、PPのタイ分子（非晶部）の割合が比較的少なく、且つ、延伸によりPPがTD方向に配向しやすい。このため、得られる二軸延伸フィルムについて比較的高いTDヤング率および比較的低いTD加熱収縮率を得ることができる。

CXSが0.1質量%未満である場合、PPの結晶性が高すぎて、PPの延伸性が低下し、二軸延伸フィルムを得ることができない可能性がある。また、CXSが1.0質量%を超える場合、PPのタイ分子（非晶部）の割合が高すぎて、比較的低いTD加熱収縮率を得ることができない。

[0039] また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物がβ晶核剤を含むことで、該プロピレン系重合体組成物から形成される延伸前のPPシートの融点を下げることができる。結晶核剤を含まない場合、PPシートには、α晶（融点165℃程度）が生成する。二軸延伸フィルムの剛性を担う配向結晶がα晶であることから、PPシートを加熱してMD方向およびTD方向に延伸を行う際には、延伸温度は、α晶の溶融温度が上限になる。そのため、PPシー

ト中の α 晶は、固体状態で延伸されることとなり、非晶部の配向が起こりやすい。このため、得られる二軸延伸フィルムは、加熱収縮が生じやすいものとなる。

一方、 β 晶核剤を含むことで、延伸前のPPシートには、 β 晶（融点152℃程度）が生成する。 β 晶は、 α 晶よりも融点が低いため、二軸延伸フィルムの製造における延伸時に、 β 晶の融点以上の温度で延伸することで、 β 晶が融解する割合が高くなる。これにより、 β 晶が溶融した状態でPPシートが延伸されて、 β 晶が二軸延伸フィルムの剛性を担う配向 α 晶へ構造変化した場合、上記のように α 晶が固体状態でPPシートが延伸された場合と比較して、非晶部の配向が起こりにくい。これにより、得られる二軸延伸フィルムについて比較的低いTD加熱収縮率を得ることができる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、 β 晶核剤の濃度が100質量ppm以上500質量ppm未満であることで、延伸前のPPシートを形成した際に、該PPシート中の β 晶の生成量が適切なものとなる。このため、得られる二軸延伸フィルムについて比較的低いTD加熱収縮率を得ることができる。

[0040] 以上のように、本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、MFRが1g/10分～5g/10分であり、CXSが0.1質量%～1.0質量%であり、 β 晶核剤の濃度が100質量ppm以上500質量ppm未満であることで、得られる二軸延伸フィルムについて比較的高いTDヤング率と比較的低いTD加熱収縮率とを両立させることができる。

[0041] また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、アイソタクチック・ペンタッド分率が上記の範囲であることで、得られる二軸延伸フィルムについてより高いTDヤング率とより低いTD加熱収縮率とを得ることができる。

[0042] また、プロピレン系重合体の最大メソ連鎖長が上記の範囲であることで、得られる二軸延伸フィルムについてより高いTDヤング率とより低いTD加熱収縮率とを得ることができる。

[0043] <二軸延伸フィルム>

次に、本発明に係る二軸延伸フィルムについて説明する。本件発明に係る二軸延伸フィルムの第一の形態は、上記の本発明に係るプロピレン系重合体組成物を含有する二軸延伸フィルムである。

[0044] 本発明に係る二軸延伸フィルムの第二の形態は、プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有し、下記要件（１）および（２）を満たすプロピレン系重合体組成物を含有し、下記要件（３）および（４）を満たす二軸延伸フィルムである。

（１）温度 230°C 、荷重 21.18N で測定されるメルトフローレートが $1\text{g}/10\text{分}\sim 30\text{g}/10\text{分}$ である。

（２）冷キシレン可溶部量が $0.1\text{質量}\%\sim 1.0\text{質量}\%$ である。

（３）複屈折率から算出されるND方向の配向度が、 -0.30 以下である。

（４）複屈折率から算出されるMD方向の配向度とTD方向の配向度との差が、 $0.10\sim 1.00$ である。

[0045] 上記要件（１）で規定のMFRは、好ましくは $1\text{g}/10\text{分}\sim 5\text{g}/10\text{分}$ であり、より好ましくは $1.8\text{g}/10\text{分}\sim 2.8\text{g}/10\text{分}$ であり、さらに好ましくは $2.2\text{g}/10\text{分}\sim 2.8\text{g}/10\text{分}$ である。

尚、本発明においてMFRとは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって求めることができる。

[0046] 上記要件（２）で規定のCXSは、好ましくは $0.3\text{質量}\%\sim 1.0\text{質量}\%$ であり、より好ましくは $0.3\text{質量}\%\sim 0.8\text{質量}\%$ である。

尚、本発明においてCXSとは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって求めることができる。

[0047] 上記要件（３）で規定の複屈折率から算出されるND方向の配向度は、好ましくは $-0.5\sim -0.3$ であり、より好ましくは $-0.4\sim -0.3$ である。

尚、本発明において複屈折率から算出されるND方向の配向度とは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって求めることができる。

[0048] 上記要件（４）で規定の複屈折率から算出されるMD方向の配向度とTD方向の配向度との差は、好ましくは0.10～0.70であり、より好ましくは0.40～0.70である。

尚、本発明において複屈折率から算出されるMD方向の配向度とTD方向の配向度との差とは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって求めることができる。

[0049] 本発明に係る二軸延伸フィルムの第二の形態に含まれる β 晶核剤の濃度は、好ましくは100質量%～5000質量%であり、より好ましくは100質量ppm以上500質量ppm未満であり、さらに好ましくは250質量ppm～450質量ppmであり、特に好ましくは250質量ppm～400質量ppmである。

[0050] 本発明に係る二軸延伸フィルムの密度は、好ましくは0.900g/cm³～0.912g/cm³である。

尚、本発明において二軸延伸フィルムの密度とは、下記の〔実施例〕に記載の方法によって求めることができる。

[0051] <二軸延伸フィルムの製造>

次に、本発明に係るプロピレン系重合体組成物を用いて二軸延伸フィルムを製造する方法について説明する。斯かる二軸延伸フィルムの製造方法としては、例えば、逐次二軸延伸方式や同時二軸延伸方式を用いることができる。

[0052] 本発明に係る二軸延伸フィルムの製造方法は、プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有し、上記要件（１）および（２）を満たすプロピレン系重合体組成物を、加熱溶融して冷却ロール上に押し出すことにより未延伸シートを得る工程と、得られた未延伸シートを、MD方向に3倍～12倍することにより一軸延伸フィルムを得る工程と、得られた一軸延伸フィルムをTD方向に4倍～20倍に延伸した後、該TD方向に1%～30%緩和することにより

より二軸延伸フィルムを得る工程と、を含む、二軸延伸フィルムの製造方法である。

[0053] 逐次二軸延伸方式においては、プロピレン系重合体組成物を、押出機を用いて加熱溶融し、Tダイより冷却ロール上に押し出してシート状に冷却固定することで未延伸シート（上記のPPシート）を得る工程と、得られた未延伸シートを、一連の延伸ロールを用いてMD方向に3倍～12倍に延伸することで一軸延伸フィルムを得る工程と、得られた一軸延伸フィルムの両側端を、MD方向に沿って並んだ2列のチャックで掴み、予熱部、延伸部、熱処理部を備えた加熱炉内で、一軸延伸フィルムをTD方向に4倍～20倍に延伸した後、該2列のチャックの間隔を狭めることによりTD方向に1%～30%緩和（リラックス）、好ましくは5%～30%緩和させることで二軸延伸フィルムを得る工程と、を含むことができる。また、必要に応じてコロナ処理等を行う工程を含んでもよい。

[0054] 逐次二軸延伸方式において、プロピレン系重合体組成物を加熱溶融する際の温度としては、例えば、230℃～290℃が好ましい。また、冷却ロールの温度としては、例えば、10℃～60℃が好ましい。未延伸シートをMD方向に延伸する際の延伸ロールの温度としては、例えば、110℃～165℃が好ましく、110℃～150℃がより好ましい。一軸延伸フィルムをTD方向に延伸する際の加熱温度としては、150℃～200℃が好ましく、TD方向に緩和する際の加熱温度としては、150℃～200℃が好ましい。

[0055] 一方、同時二軸延伸方式においては、プロピレン系重合体組成物を、押出機を用いて加熱溶融し、Tダイより冷却ロール上に押し出してシート状に冷却固定することで未延伸シート（上記のPPシート）を得る工程と、得られた未延伸シートの両側端をMD方向に沿って並んだ2列のチャックで掴み、予熱部、延伸部、および熱処理部を備えた加熱炉内で、上記2列のチャックのTD方向の間隔と各列内の個々のチャックのMD方向の間隔とを広げることにより、未延伸シートをMD方向に3倍～12倍に、TD方向に4倍～2

0 倍に、同時に延伸し、その後 T D 方向に 1 % ~ 3 0 % 緩和、好ましくは 5 % ~ 3 0 % 緩和させることで二軸延伸フィルムを得る工程と、を含むことができる。また、必要に応じてコロナ処理等を行う工程を含んでもよい。

なお、同時二軸延伸方式における加熱溶融の温度、冷却ロールの温度、延伸時の加熱温度、については、上記の逐次二軸延伸方式における各条件と同じとすることができる。

[0056] 逐次二軸延伸方式および同時二軸延伸方式において、フィルムを緩和させる際の緩和率が上記のように 1 % 以上（好ましくは 5 % 以上、より好ましくは 1 5 % 以上）であることで、加熱収縮率が比較的低くなり、耐熱性に優れた二軸延伸フィルムが得られる。また、緩和率が上記のように 3 0 % 以下（好ましくは 2 5 % 以下）であることで、フィルムの厚みムラを抑制できる。

[0057] なお、本発明において緩和率 R は、下記式（1'）により求められるものである。

$$R = (L1 - L2) / L1 \times 100 \quad (1')$$

（式中、L1 はフィルムを緩和する前の T D 方向におけるチャック間の距離、L2 はフィルムを緩和した後の T D 方向におけるチャック間の距離を示す）

[0058] 本発明に係るプロピレン系重合体組成物を用いて形成される二軸延伸フィルムの厚みとしては、例えば、10 μm ~ 70 μm であることが好ましい。

[0059] また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物を用いて形成される二軸延伸フィルムは、多層フィルムの一部の層を形成するものとして用いることができる。該多層フィルムは、少なくとも一つの層が本発明に係る二軸延伸フィルムで形成され、該二軸延伸フィルムの層に任意の他の層を積層させたものである。二軸延伸フィルムの層に積層する他の層としては、例えば、シーラント層、ガスバリア層、接着層、印刷層等の任意の層が挙げられる。特に、オレフィン系のフィルムを用いたシーラント層と二軸延伸フィルムの層

とを積層することが好ましい。これにより、得られた多層フィルムのリサイクルを容易に行うことができる。多層フィルムを作製する方法としては、通常用いられる押出ラミネート法、熱ラミネート法、ドライラミネート法等が挙げられる。

[0060] また、本発明に係るプロピレン系重合体組成物を用いて形成される二軸延伸フィルムは、包装袋の材料として用いることができる。具体的には、二軸延伸フィルムの層を含む上記の多層フィルムを用いて包装袋を形成することができる。該包装袋は、食品、衣料品、雑貨等の任意の包装対象物を包装する用途として使用し得る。

実施例

[0061] 実施例および比較例における各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

[0062] (1) MFR (単位: g / 10分)

プロピレン系重合体組成物のMFRは、JIS K7210-1:2014に規定されたA法に従って、温度230℃、荷重21.18Nで測定した。

[0063] (2) CXS (単位: 質量%)

プロピレン系重合体組成物1gを、沸騰キシレン100mlに完全に溶解させた後、20℃に降温し、1時間攪拌した。得られた混合物を析出物と溶液とに濾別した後、溶液中に溶解している分量を、下記の条件下にて液体クロマトグラフィーにより定量し、CXSを求めた。

カラム: SHODEX GPC KF-801

溶離液: テトラヒドロフラン

カラムオープン温度: 40℃

試料注入量: 130 μL

流量: 1 mL / 分

検出器: 示差屈折計

[0064] (3) アイソタクチック・ペンタッド分率（[mmmm]、単位：%）

プロピレン系重合体組成物の [mmmm] は、下記の条件下にて ^{13}C -NMR により測定した。プロピレン系重合体組成物に含有されるプロピレン系重合体の NMR 吸収ピークの帰属は、A. Zambelli らによって発表された方法（Macromolecules 第 8 巻、第 687 頁、1975 年）に従って行った。

機種：Bruker AVANCE 600

プローブ：10mm クライオプローブ

測定温度：135℃

パルス繰り返し時間：4 秒

パルス幅：45°

積算回数：256 回

[0065] (4) 最大メソ連鎖長（単位：なし）

A. J. Muller らによって発表された Successive Self-nucleation and Annealing 法（SSA 法、European Polymer Journal 第 65 巻、第 132 頁、2015 年）に従って、プロピレン系重合体の最大メソ連鎖長（MSL）を測定した。測定条件を（4-1）～（4-4）に示す。

[0066] (4-1) $T_{s, ideal}$ （単位：℃）の測定

示差走査型熱量計（TA インストルメント DSC 250）を用いて、プロピレン系重合体組成物 5 mg を、窒素雰囲気下、200℃にて 3 分間保持した後、降温速度 10℃/分にて 50℃まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50℃にて 3 分間保持した後、昇温速度 10℃/分にて所定の温度 T_s （単位：℃）まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を温度 T_s にて 5 分間保持した後、降温速度 10℃/分にて 50℃まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50℃にて 3 分間保持した後、昇

温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 230°C まで加熱した際の融解曲線を測定した。温度 T_s を 173°C とした測定で得られた融解曲線が単一の融解ピークを示すことを確認した後、温度 T_s を 1°C ずつ下げて同様の測定を行い、前記単一の融解ピークよりも高温側に新たな融解ピークが観測される温度 T_s を T_a (単位： $^{\circ}\text{C}$) と定義し、次の式により $T_{s, ideal}$ を求めた。

$$T_{s, ideal} = T_a + 1$$

[0067] (4-2) T_m (単位： $^{\circ}\text{C}$) の測定

示差走査型熱量計 (TA インストルメント DSC 250) を用いて、プロピレン系重合体組成物 5 mg を、窒素雰囲気下、 200°C にて 3 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 5°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 5°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 10°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 10°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 15°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 15°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 20°C 低い温度まで加熱した。その後、

プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 20°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 25°C 低い温度まで加熱した。さらに $T_{s, ideal}$ より 25°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 30°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 30°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。さらに 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 35°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 35°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 40°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 40°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 45°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 45°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $T_{s, ideal}$ より 50°C 低い温度まで加熱した。その後、プロピレン系重合体組成物を $T_{s, ideal}$ より 50°C 低い温度にて 10 分間保持した後、降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 50°C まで冷却した。その後、プロピレン系重合体組成物を 50°C にて 3 分間保持した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて 230°C まで加熱した際の融解曲線を測定し、最大吸熱ピークを示す温度を T_m と定義した。

[0068] (4-3) ラメラ厚み L 。(単位: m) の算出

J. Kang らによって発表された方法 (Polymer Bulletin

i n 第71巻、第563頁、2014年)に従って、次の式によりプロピレン系重合体組成物のラメラ厚み L_c を求めた。

$$L_c = 2\sigma / (\Delta H_0 \times (1 - (T_m + 273) / T_m^0))$$

(式中、表面自由エネルギー $\sigma = 0.0496 \text{ J/m}^2$ 、平衡融解エンタルピー $\Delta H_0 = 184 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 、平衡融点 $T_m^0 = 460 \text{ K}$ の値を用いた。)

[0069] (4-4) 最大メソ連鎖長(MSL、単位：なし)の算出

J. Kangらによって発表された方法(Polymer Bulletin 第71巻、第563頁、2014年)に従って、次の式によりプロピレン系重合体組成物のMSLを求めた。

$$MSL = 3L_c / L_{helix}$$

(式中、結晶格子長 $L_{helix} = 0.65 \times 10^{-9} \text{ m}$ の値を用いた。)

[0070] (5) フィルム厚み(単位： μm)

二軸延伸フィルムの厚みは、JIS K7130-1999に記載のA法に従って、接触式のフィルム厚み計で測定した。

[0071] (6) 透明性(Haze、単位：%)

二軸延伸フィルムの透明性は、JIS K7105に従い測定した。Hazeが小さいほど、透明性に優れることを示す。

[0072] (7) ヤング率(単位：GPa)

120mm×20mmの二軸延伸フィルムを、長辺方向(120mm)が測定方向(MD方向、TD方向)と一致するように採取し、23℃、湿度50%の雰囲気下において、(株)エー・アンド・デイUNIVERSAL TESTING MACHINE STB-1225を用いて、つかみ間隔60mm、引張速度5mm/分で引張り試験を行い、引張-応力カーブのゼロ点での接線からヤング率(MD方向、TD方向)を測定した。

[0073] (8) 加熱収縮率 (単位: %)

長軸がMD方向と平行になるように、A4サイズ (縦297mm×横210mm) のフィルムを二軸延伸フィルムから採取し、MD方向およびTD方向にそれぞれ200mmの標線を引き、150℃のオーブン中に吊るして30分間保持した。その後、フィルムを取り出し、室温にて30分間冷却した後に、各標線長さを測定した。各方向に対する加熱収縮率を、次の計算式から算出した。

$$\text{加熱収縮率 (\%)} = \{ (200 - \text{加熱後の標線長さ (mm)}) / 200 \} \times 100$$

加熱収縮率が小さいほど、高温下での寸法安定性に優れることを示す。

[0074] (9) 配向度 (単位: なし)

二軸延伸フィルムの配向度は、鞠谷雄士、伊藤浩志、「プラスチック成形品の高次構造解析入門」、第72～74頁、プラスチック成形加工学会編、日刊工業新聞社 (2006) に記載の方法に従って、セナルモン法を用いたリタデーション測定から算出した。波長632.8nm、532nm、473nmのレーザー光を用いて、二軸延伸フィルムのMD方向を回転軸として、二軸延伸フィルムを-40～40°まで10°刻みで回転させる条件で、各波長、各回転角でのリタデーションを得た。得られたリタデーションの値からMD方向の屈折率 (N^{MD})、TD方向の屈折率 (N^{TD})、ND方向の屈折率 (N^{ND}) を算出した。ここで、次の計算式で表される平均の屈折率 (N^{ave}) は1.48とした。

$$N^{ave} = (N^{MD} + N^{TD} + N^{ND}) / 3$$

[0075] 得られた各方向の屈折率 N^{MD} 、 N^{TD} 、 N^{ND} から、次の計算式により、MD方向の配向度 (f^{MD})、TD方向の配向度 (f^{TD})、ND方向の配向度 (f^{ND})

D) を算出した。ここで、ポリプロピレンの固有複屈折 (Δn_0) は 0.04 とした。

$$f_i = \frac{\sum_{j=MD,TD,ND} (N_i - N_j)}{2\Delta n_0} \quad (i = MD, TD, ND)$$

[0076] (10) MD/TD 配向度差 (単位: なし)

MD/TD 配向度差は以下の式により定義した。

$$\text{MD/TD 配向度差} = f^{TD} - f^{MD}$$

[0077] (11) 密度 (単位: g/cm^3)

二軸延伸フィルムの密度は、JIS K7112-1999に記載のD法 (水/エタノール) に従って、密度勾配管法により測定した。

[0078] 実施例および比較例で用いた各成分は、以下のとおりである。

[0079] <プロピレン系重合体中間組成物1>

チーグラ-ナッタ型触媒と、助触媒としてトリエチルアルミニウム、外部ドナーとしてシクロヘキシルエチルジメトキシシランを用いて、気相重合法により、水素濃度 0.14 mol% の環境下で、プロピレンを重合し、プロピレン系重合体1を得た。得られたプロピレン系重合体1の100質量部に対して、DHT-4C (中和剤、協和化学工業株式会社製) 0.01質量部、IRGANOX 1010 (酸化防止剤、BASFジャパン株式会社製) 0.09質量部、スミライザーGP (酸化防止剤、住友化学株式会社製) 0.05質量部を配合した後、溶融押出を行って、ペレット状のプロピレン系重合体中間組成物1を得た。得られたプロピレン系重合体中間組成物1のMFRは2.3 g/10分、CXSは0.4質量%、[mmmm]は98.2%、最大メソ連鎖長は84であった。

[0080] <プロピレン系重合体中間組成物 2>

チーグラ－・ナッタ型触媒と、助触媒としてトリエチルアルミニウム、外部ドナーとしてn-プロピルメチルジメトキシシランとシクロヘキシルエチルジメトキシシランを用いて、気相重合法により、水素濃度0.06mol%の環境下でプロピレンを重合し、プロピレン系重合体2を得た。得られたプロピレン系重合体2の100質量%に対して、ステアリン酸カルシウム（中和剤、堺化学工業株式会社製）0.05質量部、DHT-4C（中和剤、協和化学工業株式会社製）0.005質量部、IRGANOX1010（酸化防止剤、BASFジャパン株式会社製）0.15質量部、IRGAFOS168（酸化防止剤、BASFジャパン株式会社製）0.10質量部を配合した後、溶融押出を行って、ペレット状のプロピレン系重合体中間組成物2を得た。プロピレン系重合体中間組成物2のMFRは2.2g/10分、CXSは2.9質量%、[mmmm]は92.4%、最大メソ連鎖長は79であった。

[0081] <プロピレン系重合体中間組成物 3>

上記のプロピレン系重合体中間組成物1（50質量部）と上記のプロピレン系重合体中間組成物2（50質量部）とをヘンシェルミキサーを用いて混合した後、溶融押出を行って、ペレット状のプロピレン系重合体中間組成物3を得た。得られたプロピレン系重合体中間組成物3のMFRは2.3g/10分、CXSは2.1質量%、[mmmm]は95.5%、最大メソ連鎖長は84であった。

[0082] <β 晶核剤マスターバッチ>

チーグラ－・ナッタ型触媒と、助触媒としてトリエチルアルミニウム、外部ドナーとしてシクロヘキシルエチルジメトキシシランを用いて、気相重合法により、水素濃度0.95mol%の環境下でプロピレンを重合し、プロピレン系重合体3を得た。得られたプロピレン系重合体3の95質量部に対して、NU-100（β 晶核剤、新日本理化株式会社製）5質量部、DHT-4C（中和剤、協和化学工業株式会社製）0.005質量部、IRGAN

OX1010（酸化防止剤、BASFジャパン株式会社製）0.09質量部、スミライザーGP（酸化防止剤、住友化学株式会社製）0.05質量部を配合した後、溶融押出を行って、ペレット状の β 晶核剤マスターバッチを得た。

[0083] <実施例1>

プロピレン系重合体中間組成物1（99.5質量部）と β 晶核剤マスターバッチ（0.5質量部）とをヘンシェルミキサーを用いて混合した後、溶融押出を行って、プロピレン系重合体組成物11を作製した。プロピレン系重合体組成物11中の β 晶核剤の濃度は、250質量ppmとした。プロピレン系重合体組成物11を溶融押出して得られたペレットのMFRは2.2g/10分、CXSは0.7質量%、[mmmm]は98.2%であった。このプロピレン系重合体組成物11を、スクリー径65mm ϕ の押出機を備えたTダイ製膜機を用いて、樹脂温度260℃で加熱溶融し、30℃の冷却ロール上に押し出すことにより、未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを、142℃に加熱した延伸ロールを用いて、MD方向に5倍に延伸することにより、一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの両側端を、MD方向に沿って並んだ2列のチャックで掴み、170℃に加熱した加熱炉内にて、上記2列のチャック間隔をTD方向に広げることにより、一軸延伸フィルムをTD方向に8倍に延伸し、その後165℃に加熱した加熱炉内にて、上記2列のチャック間隔を狭めて、TD方向に19.5%緩和することにより、二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表1および表2に示す。

[0084] <実施例2>

プロピレン系重合体中間組成物1の含有量を99.5質量部から99.4質量部に変更し、 β 晶核剤マスターバッチの含有量を0.5質量部から0.6質量部に変更して、プロピレン系重合体組成物12を作製した以外は、実施例1と同様にして、二軸延伸フィルムを得た。プロピレン系重合体組成物12中の β 晶核剤の濃度は、300質量ppmとした。プロピレン系重合体

組成物 1 2 を溶融押出して得られたペレットの MFR は 2.2 g / 10 分、CXS は 0.6 質量%、[mmmm] は 98.2 % であった。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表 1 および表 2 に示す。

[0085] <実施例 3>

プロピレン系重合体中間組成物 1 の含有量を 99.5 質量部から 99.2 質量部に変更し、 β 晶核剤マスターバッチの含有量を 0.5 質量部から 0.8 質量部に変更して、プロピレン系重合体組成物 1 3 を作製した以外は、実施例 1 と同様にして、二軸延伸フィルムを得た。プロピレン系重合体組成物 1 3 中の β 晶核剤の濃度は、400 質量 ppm とした。プロピレン系重合体組成物 1 3 を溶融押出して得られたペレットの MFR は 2.2 g / 10 分、CXS は 0.6 質量%、[mmmm] は 98.3 % であった。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表 1 および表 2 に示す。

[0086] <実施例 4>

プロピレン系重合体組成物 1 3 を、スクリー径 65 mm ϕ の押出機を備えた T ダイ製膜機を用いて、樹脂温度 260 °C で加熱溶融し、30 °C の冷却ロール上に押し出すことにより、未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを、152 °C に加熱した延伸ロールを用いて、MD 方向に 5 倍に延伸することにより、一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの両側端を、MD 方向に沿って並んだ 2 列のチャックで掴み、170 °C に加熱した加熱炉内にて、上記 2 列のチャック間隔を TD 方向に広げることにより、一軸延伸フィルムを TD 方向に 8 倍に延伸し、その後 165 °C に加熱した加熱炉内にて、上記 2 列のチャック間隔を狭めて、TD 方向に 19.5 % 緩和することにより、二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表 1 および表 2 に示す。

[0087] <比較例 1>

プロピレン系重合体中間組成物 1 の含有量を 99.5 質量部から 99.9 質量部に変更し、 β 晶核剤マスターバッチの含有量を 0.5 質量部から 0.1 質量部に変更して、プロピレン系重合体組成物 C 1 1 を作製した以外は、

実施例 1 と同様にして、二軸延伸フィルムを得た。プロピレン系重合体組成物 C 1 1 中の β 晶核剤の濃度は、50 質量 ppm とした。プロピレン系重合体組成物 C 1 1 を熔融押出して得られたペレットの MFR は 2.2 g/10 分、CXS は 0.6 質量%、[mmm] は 98.3% であった。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表 1 および表 2 に示す。

[0088] <比較例 2>

プロピレン系重合体中間組成物 1 (99.0 質量部) と β 晶核剤マスターバッチ (1.0 質量部) とをヘンシェルミキサーを用いて混合した後、熔融押出を行って、プロピレン系重合体組成物 C 1 2 を作製した。プロピレン系重合体組成物 C 1 2 中の β 晶核剤の濃度は、500 質量 ppm とした。プロピレン系重合体組成物 C 1 2 を熔融押出して得られたペレットの MFR は 2.2 g/10 分、CXS は 0.6 質量%、[mmm] は 98.4% であった。このプロピレン系重合体組成物 C 1 2 を、スクリー径 65 mm ϕ の押出機を備えた T ダイ製膜機を用いて、樹脂温度 260°C で加熱熔融し、30°C の冷却ロール上に押し出すことにより、未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを、152°C に加熱した延伸ロールを用いて、MD 方向に 5 倍に延伸することにより、一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの両側端を、MD 方向に沿って並んだ 2 列のチャックで掴み、170°C に加熱した加熱炉内にて、上記 2 列のチャック間隔を TD 方向に広げることにより、一軸延伸フィルムを TD 方向に 8 倍に延伸し、その後 165°C に加熱した加熱炉内にて、上記 2 列のチャック間隔を狭めて、TD 方向に 13% 緩和することにより、二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表 1 および表 2 に示す。

[0089] <比較例 3>

プロピレン系重合体中間組成物 1 をプロピレン系重合体中間組成物 3 に変更し、プロピレン系重合体組成物 C 1 3 を作製した以外は、実施例 2 と同様にして、二軸延伸フィルムを得た。プロピレン系重合体組成物 C 1 3 中の β 晶核剤の濃度は、300 質量 ppm とした。プロピレン系重合体組成物 C 1

3を熔融押出して得られたペレットのMFRは2.1g/10分、CXSは1.8質量%、[mmmm]は95.7%であった。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表1および表2に示す。

[0090] <比較例4>

プロピレン系重合体中間組成物1を、スクリー径65mmφの押出機を備えたTダイ製膜機を用いて、樹脂温度260℃で加熱熔融し、30℃の冷却ロール上に押し出すことにより、未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを、152℃に加熱した延伸ロールを用いて、MD方向に5倍に延伸することにより、一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの両側端を、MD方向に沿って並んだ2列のチャックで掴み、170℃に加熱した加熱炉内にて、上記2列のチャック間隔をTD方向に広げることにより、一軸延伸フィルムをTD方向に8倍し、その後、165℃に加熱した加熱炉内にて、上記2列のチャック間隔を狭めて、該TD方向に19.5%緩和することにより、二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表1および表2に示す。

[0091] <比較例5>

プロピレン系重合体中間組成物1（98.0質量部）とβ晶核剤マスターバッチ（2.0質量部）とをヘンシェルミキサーを用いて混合した後、熔融押出を行って、プロピレン系重合体組成物C14を作製した。プロピレン系重合体組成物C14中のβ晶核剤の濃度は、1000質量ppmとした。プロピレン系重合体組成物C14を熔融押出して得られたペレットのMFRは2.2g/10分、CXSは0.6質量%、[mmmm]は98.2%であった。このプロピレン系重合体組成物C13を、スクリー径20mmφの押出機を備えたTダイ製膜機を用いて、樹脂温度250℃で加熱熔融し、90℃の冷却ロール上に押し出すことにより、厚さ1.0mmの未延伸シートを得た。得られた未延伸シートの四辺をチャックで掴み、140℃に加熱した加熱炉内にて3分間予熱した後、MD方向およびTD方向を同時に2倍に延伸した。その後、加熱炉内を160℃に昇温して3分予熱した後、トータ

ル延伸倍率が、MD方向およびTD方向を同時に6.5倍となるよう、さらに延伸することにより、同時二軸延伸フィルムを得た。得られた同時二軸延伸フィルムの製造条件および物性の測定値を表1および表2に示す。

[0092] 表2から、実施例の二軸延伸フィルムは、比較例の二軸延伸フィルムに対して、TDヤング率が高く、且つTD加熱収縮率が低いものであり、これらのバランスに優れたものであることがわかる。

[0093] [表1]

	材料	MFR (g/10分)	CXS (質量%)	[mmmm] (%)	最大の 連鎖長	β 晶核剤 濃度 (ppm)
実施 例1	ブレン系重合体組成物11 (ブレン系重合体組成物1(99.5質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(0.5質量%))	2.2	0.7	98.2	84	250
実施 例2	ブレン系重合体組成物12 (ブレン系重合体組成物1(99.4質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(0.6質量%))	2.2	0.6	98.2	84	300
実施 例3	ブレン系重合体組成物13 (ブレン系重合体組成物1(99.2質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(0.8質量%))	2.2	0.6	98.3	84	400
実施 例4	ブレン系重合体組成物13 (ブレン系重合体組成物1(99.2質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(0.8質量%))	2.2	0.6	98.3	84	400
比較 例1	ブレン系重合体組成物C11 (ブレン系重合体組成物1(99.9質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(0.1質量%))	2.2	0.6	98.3	84	50
比較 例2	ブレン系重合体組成物C12 (ブレン系重合体組成物1(99.0質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(1.0質量%))	2.2	0.6	98.4	84	500
比較 例3	ブレン系重合体組成物C13 (ブレン系重合体組成物3(99.4質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(0.6質量%))	2.1	1.8	95.7	84	300
比較 例4	ブレン系重合体組成物1 (100質量%)	2.3	0.4	98.2	84	0
比較 例5	ブレン系重合体組成物C14 (ブレン系重合体組成物1(98.0質量%)+ β 晶核剤マスターバッチ(2.0質量%))	2.2	0.6	98.2	84	1000

[0094]

[表2]

	厚み (μm)	Haze (%)	ヤング率 (GPa)		加熱 収縮率 (%)		配向度			MD/TD 配向度差	密度 (g/cm^3)
			MD	TD	MD	TD	MD	TD	ND		
実施 例1	20	0.8	2.8	5.7	4.0	1.4	-0.15	0.46	-0.31	0.61	0.910
実施 例2	19	0.7	2.8	5.2	3.9	1.0	-0.23	0.46	-0.33	0.69	0.912
実施 例3	21	1.2	2.8	5.1	3.9	0.8	-0.11	0.43	-0.32	0.54	0.911
実施 例4	20	7.7	2.9	4.8	3.5	0.4	-0.10	0.41	-0.31	0.51	0.913
比較 例1	19	0.3	2.8	5.7	4.1	3.1	-0.18	0.49	-0.31	0.67	0.908
比較 例2	19	12.6	2.6	4.9	3.0	2.9	-0.07	0.36	-0.29	0.43	0.913
比較 例3	19	0.8	2.6	5.1	5.7	2.7	-0.13	0.44	-0.31	0.57	0.911
比較 例4	20	1.2	2.6	5.4	4.1	3.1	-0.18	0.51	-0.33	0.69	0.909
比較 例5	9	2.6	2.7	3.2	6.9	6.3	0.16	0.17	-0.33	0.01	0.912

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、比較的高い引張弾性率（ヤング率）を有すると共に、TD方向において比較的低い加熱収縮率を有する二軸延伸フィルムを製造するプロピレン系重合体組成物、該プロピレン系重合体組成物を用いた二軸延伸フィルム、および該二軸延伸フィルムを用いた包装袋を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有するプロピレン系重合体組成物であって、
- 温度 230℃、荷重 21.18 N で測定されるメルトフローレートが 1 g / 10 分～5 g / 10 分であり、
- 冷キシレン可溶部量が 0.1 質量%～1.0 質量%であり、
- β 晶核剤の濃度が 100 質量 ppm 以上 500 質量 ppm 未満である、プロピレン系重合体組成物。
- [請求項2] 前記 β 晶核剤の濃度が 250 質量 ppm～450 質量 ppm である、請求項 1 に記載のプロピレン系重合体組成物。
- [請求項3] 前記メルトフローレートが 1.8 g / 10 分～2.8 g / 10 分である、請求項 1 または 2 に記載のプロピレン系重合体組成物。
- [請求項4] アイソタクチック・ペンタッド分率が 97%～99% である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体組成物。
- [請求項5] プロピレン系重合体の最大メソ連鎖長が 80 以上である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体組成物。
- [請求項6] 前記 β 晶核剤が、N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシアミド、N, N' - ジシクロヘキシルテレフタルアミドおよび N, N' - ジフェニルヘキサンジアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体組成物。
- [請求項7] 請求項 1～6 のいずれか一項に記載のプロピレン系重合体組成物を含有する二軸延伸フィルム。
- [請求項8] プロピレン系重合体と、 β 晶核剤とを含有し、下記要件（1）および（2）を満たすプロピレン系重合体組成物を含有し、
- 下記要件（3）および（4）を満たす二軸延伸フィルム。
- （1）温度 230℃、荷重 21.18 N で測定されるメルトフローレートが 1 g / 10 分～30 g / 10 分である。

(2) 冷キシレン可溶部量が0.1質量%～1.0質量%である。

(3) 複屈折率から算出されるND方向の配向度が、-0.30以下である。

(4) 複屈折率から算出されるMD方向の配向度とTD方向の配向度との差が、0.10～1.00である。

[請求項9] 密度が0.900 g/cm³～0.912 g/cm³である、請求項8に記載の二軸延伸フィルム

[請求項10] プロピレン系重合体と、β晶核剤とを含有し、下記要件(1)および(2)を満たすプロピレン系重合体組成物を、加熱溶融して冷却ロール上に押し出すことにより未延伸シートを得る工程と、

得られた未延伸シートを、MD方向に3倍～12倍することにより一軸延伸フィルムを得る工程と、

得られた一軸延伸フィルムをTD方向に4倍～20倍に延伸した後、該TD方向に1%～30%緩和することにより二軸延伸フィルムを得る工程と、

を含む、二軸延伸フィルムの製造方法。

(1) 温度230℃、荷重21.18Nで測定されるメルトフローレートが1g/10分～30g/10分である。

(2) 冷キシレン可溶部量が0.1質量%～1.0質量%である。

[請求項11] 前記未延伸シートを得る工程で用いる冷却ロールの温度が10℃～60℃であり、

前記一軸延伸フィルムを得る工程で用いる延伸ロールの温度が110℃～150℃であり、

前記二軸延伸フィルムを得る工程において延伸および緩和する際の加熱温度が150℃～200℃である、

請求項10に記載の二軸延伸フィルムの製造方法。

[請求項12] 請求項7～9のいずれか一項に記載の二軸延伸フィルムを含む包装袋。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B65D 65/40**(2006.01)i; **C08K 5/20**(2006.01)i; **C08L 23/10**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i

FI: C08L23/10; C08K5/20; B65D65/40 D; C08J5/18 CES

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B65D65/40; C08K5/20; C08L23/10; C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	JP 2012-117078 A (TORAY IND INC) 21 June 2012 (2012-06-21) claims, examples (in particular, table 5, example 208), paragraphs [0028], [0171]	1-12
X	JP 7-133388 A (CHISSO CORP) 23 May 1995 (1995-05-23) claims, examples (in particular, examples 6-8)	1-7
X	JP 2019-56065 A (MITSUBISHI CHEM HOLDINGS CORP) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, examples, paragraph [0053]	8, 9, 12
X	JP 2012-7156 A (TORAY IND INC) 12 January 2012 (2012-01-12) claims, examples	8-12

☐ 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

30 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/031320

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-117078	A	21 June 2012	US 2007/0178324 A1 claims, examples (in particular, table 5, example 208) WO 2005/103127 A1 EP 1757653 A1 CN 1972986 A KR 10-2007-0004864 A	
JP	7-133388	A	23 May 1995	(Family: none)	
JP	2019-56065	A	11 April 2019	(Family: none)	
JP	2012-7156	A	12 January 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B65D 65/40(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08L 23/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i FI: C08L23/10; C08K5/20; B65D65/40 D; C08J5/18 CES														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B65D65/40; C08K5/20; C08L23/10; C08J5/18														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2012-117078 A（東レ株式会社）21.06.2012（2012-06-21） 特許請求の範囲、実施例（特に表5の実施例208）、[0028]、[0171]	1-12												
X	JP 7-133388 A（チッソ株式会社）23.05.1995（1995-05-23） 特許請求の範囲、実施例（特に実施例6～8）	1-7												
X	JP 2019-56065 A（三菱ケミカル株式会社）11.04.2019（2019-04-11） 特許請求の範囲、実施例、[0053]	8, 9, 12												
X	JP 2012-7156 A（東レ株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 特許請求の範囲、実施例	8-12												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 30.09.2021	国際調査報告の発送日 12.10.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/031320

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-117078	A	21.06.2012	US 2007/0178324 A1 特許請求の範囲、実施例 (特に表 5 の実施例 20 8)	
				WO 2005/103127 A1	
				EP 1757653 A1	
				CN 1972986 A	
				KR 10-2007-0004864 A	
JP	7-133388	A	23.05.1995	(ファミリーなし)	
JP	2019-56065	A	11.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2012-7156	A	12.01.2012	(ファミリーなし)	