

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011533 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, B32B 27/36, B65D 65/40, 65/46, 83/08 // C08L 67:04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008515

(22) 国際出願日: 2003年7月4日 (04.07.2003)

(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2002-218211 2002年7月26日 (26.07.2002) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市北区 堂島浜 1丁目 2番 6号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 入矢 偉 (IRIYA, Masaru); 〒513-0817 三重県 鈴鹿市 桜島町 5-9-20 Mie (JP). 坂本 祐一郎 (SAKAMOTO, Yuichiro); 〒513-0845 三重県 鈴鹿市 平田新町 2-3-0-5 08 Mie (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (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: WRAPPING FILM

(54) 発明の名称: ラップフィルム

(57) Abstract: A wrapping film which has a resin composition (C) layer containing 100 parts by mass of an aliphatic polyester resin (A) and 5 to 40 parts by mass of a liquid additive (B) as at least one surface layer, characterized in that it exhibits a surface roughness of 0.5 to 4.0 nm, a tensile modulus of 400 to 1500 MPa, a heat resistance temperature of 130°C or higher, and a work of adhesion of 0.5 to 2.5 mJ; and a wrapping article comprising the wrapping film and a case holding the film therein. The wrapping film combines good adhesiveness and good drawing characteristics, and thus is easy to use.

(57) 要約: 脂肪族ポリエステル樹脂 (A) 100質量部と液状添加剤 (B) 5~40質量部を含有する樹脂組成物 (C) 層を少なくとも一つの表層として含有するフィルムであって、表面粗度が0.5~4.0nm、引張弾性率が400~1500MPa、耐熱温度が130°C以上、密着仕事量が0.5~2.5mJであることを特徴とするラップフィルムおよびラップフィルムを箱に収納したラップ製品。本発明によれば、密着性と引出性を兼ね備えた、使い易いラップフィルムを提供できる。

WO 2004/011533 A1

## 明細書

## ラップフィルム

## 5 技術分野

本発明は、主として食品包装用として好適なラップフィルム及びこれとこれを収納する箱からなるラップ製品に関する。特に、優れた密着性と引出性を有することにより、使い易さを追求した脂肪族ポリエステル樹脂を使用したラップフィルムに関する。

10

## 背景技術

飲食店、食品販売店等の食品に関する業務や一般家庭において、食品を保存する必要のある場合、また電子レンジなどで加熱する場合などにおいて、従来より、熱可塑性樹脂製の薄いフィルムが使用されてきた。その中でも、塩化ビニリデン共重合体樹脂のラップフィルムは、防湿性、酸素ガスバリア性、耐熱性、容器等への密着性、透明性など、優れた複数の性質を兼ね備えているので、食品包装用フィルムとして多用されている。また、近年、非塩素系樹脂であるポリエチレン製やポリプロピレン製などのラップフィルムも開発され、販売されている。

15

20

こうしたラップフィルムは密着性やガスバリア性など、それぞれの構成樹脂や添加剤組成の特徴を活かして、ラップフィルムとしての必要特性を発揮させている。その必要特性のうち、使い易さに大きな影響を与える重要な特性として、ラップフィルムの密着性と紙管巻状態からの引出性がある。

25

一方、本質的に生分解性を示し、より安全でかつ環境負荷が少ないと考えられるポリ乳酸樹脂などの脂肪族ポリエステルによるラップフィルムも提案されている（例えば、特開2000-26623号公報、特開2000-26624号公報、特開2000-26625号公報、特開2000-26626号公報、特開2000-37837号公報、特開2001-96701号公報、特開2001-106805号公報、特開2001-106806

号公報、特開2000-185381号公報、特開2000-302956号公報など)。これらは何れもポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル樹脂を用いて密着性のよいラップフィルムを得るものであるが、巻回フィルムの引出性を制御していないので、引出性と密着性のバランスが悪く、使い易さの点で

5 は不十分なものである。

また、ラップフィルムではないが、柔軟化させた脂肪族ポリエステル樹脂フィルムは、特許3105020号公報や特許3178692号公報、特開平11-222528号公報、特開2001-49098号公報、特開2002-60605号公報などに開示されている。しかしながら、これらも密

10 着性を意図して付与したものではないので密着性が不足する。さらに、引出性に関する情報も開示されておらず、両者のバランスに配慮して使い易さを追求したものではない。特開2002-60604号公報や特開2002-60606号公報には未延伸または一軸延伸法によるフィルムが開示されているが、これらはレンジ加熱などの高温時の寸法安定性が悪いほか、ラップ

15 フィルム収納箱の刃でフィルムを切断する際に、フィルムが伸びたり、意図した方向とは異なる方向に切れたりしてカット性が悪く、使い易さの点で不十分である。さらには引出性について、特段の配慮をしたものではなく、また、密着性の制御といった観点からも特別な手段を講じていないので、密着性と引出性のバランスが悪い場合がある。

20 更にポリ乳酸樹脂フィルムの表面粗度を制御する技術が特開2001-592029号公報に開示されているが、平均粒子径0.1~5 $\mu$ mの無機系粒子を配合して表面粗度を制御するもので、その表面粗度は $\mu$ mのレベルであり、本発明の表面粗度とは想定する範囲が大きく異なる他、密着性の付与を意図したフィルムではないので、これも密着性が不足している。

25 以上の通り、脂肪族ポリエステルなどの生分解性を有すると考えられる樹脂を用いて、使い易いラップフィルムを得るためには、更なる改善の余地が残されていた。

本発明の目的の一つは、密着性と引出性を兼ね備え、使い易いラップフィルムを提供することである。

本発明の別の目的は、密着性と引出性を兼ね備え、使い易い生分解性ラップフィルムおよびラップ製品を提供することである。

5 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究に取り組んだ結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下の通りである。

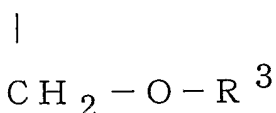
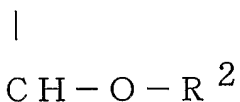
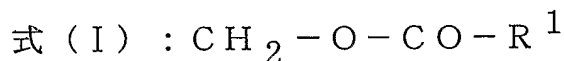
(1) 脂肪族ポリエステル樹脂 (A) 100質量部と液状添加剤 (B) 5  
 ~40質量部を含有する樹脂組成物 (C) 層を少なくとも一つの表層として  
 含有するフィルムであって、表面粗度が0.5~4.0nm、引張弾性率が  
 10 400~1500MPa、耐熱温度が130℃以上、密着仕事量が0.5~  
 2.5mJであることを特徴とするラップフィルム。

(2) 芯材と該芯材に巻回した上記(1)記載のラップフィルムからなる  
 巻回ラップフィルムであり、該ラップフィルムの、該芯材からの引出力が5  
 ~100cNである、巻回ラップフィルム。

15 (3) 脂肪族ポリエステル樹脂 (A) が、D体含量が8質量%以下のポリ  
 乳酸樹脂を90質量%以上含有する、上記(1)記載のラップフィルム。

(4) 液状添加剤 (B) が、グリセリン脂肪酸エステルを70質量%以上  
 含有する、上記(1)記載のラップフィルム。

(5) グリセリン脂肪酸エステルが下記式 (I) で表される上記(4)記  
 20 載のラップフィルム。



25

(但し、 $\text{R}^1$ はアルキル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はアセチル基または水素を示す。)

(6) 芯材と、該芯材に巻回した上記(1)、(3)~(5)の何れかに  
 記載のラップフィルムと、これを収納する箱からなり、該箱に付属するカッ  
 ター刃が植物由来樹脂製又は紙製の刃であるラップ製品。

(7) 上記(2)に記載の巻回ラップフィルムと、これを収納する箱からなり、該箱に付属するカッター刃が植物由来樹脂製又は紙製の刃であるラップ製品。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、その好ましい実施態様を中心に、詳細に説明する。

本発明と従来技術の相違点の一つは、従来技術が脂肪族ポリエステル樹脂フィルムにおいてラップフィルムとしての使い易さを追求したものではないか、もしくはラップフィルムを目的とするものであっても、密着性や柔軟性の追究に留まり、引出性について配慮したものではないのに対して、本発明は密着性と引出性のバランスをとることでラップフィルムとしての使い易さを追求したものである点である。

すなわち、本発明者らは、密着性と引出性のバランスに着目して検討を進めた結果、脂肪族ポリエステル樹脂を用いたラップフィルムにおいて、両者がバランスよく併存する範囲を見つけ出すと共に、密着性と引出性をそのような範囲にするためには、ラップフィルムの少なくとも一つの表面層の組成、及びフィルムの表面粗度の厳密なコントロールが重要である点を見出した。

更には、密着性と引出性のバランスの良さを中心として、耐熱性、透明性、フィルムのカット性、手触り感の良さ、被包装物の形状に対する追従性などに配慮し、脂肪族ポリエステル樹脂、特にポリ乳酸樹脂を使用することで生分解性を有すると考えられるラップフィルムを提供することに成功したものである。

また、該フィルムの物性を発揮させる好適な技術として、製造工程中におけるこれら構成成分からなる溶融樹脂の特定の押出成形条件、延伸ゾーンにおける特定の縦横延伸比率および特定の延伸温度条件、熱処理ゾーンにおける特定の加熱温度、加熱時間などの特定の熱処理条件などが挙げられる。このうち、特定の熱処理条件は可塑剤の添加によって、組成物のガラス転移温度が低くなっている場合に発生する、フィルムのブロッキングを防止するための技術として、及び、後述するが本発明の表面粗度の必要な範囲を得るた

めに重要である。ブロッキングが発生すると巻取フィルムからフィルムを引出し難くなる。公知技術ではブロッキング防止のために、無機質粉末状のブロッキング防止剤や結晶核剤を添加することも提案されている。しかしながら、この方法ではフィルム表面にこれらの物質が存在することにより、フィルム  
5 の密着性を阻害する傾向にあり、必ずしも有効ではない。本発明においては、このようなブロッキング防止剤や結晶核剤を添加することなく、後述の熱処理工程を特定の条件で実施することが好ましい。

本発明のフィルムは、脂肪族ポリエステル樹脂（A）100質量部と液状添加剤（B）5～40質量部を含有する樹脂組成物（C）層を含む。

10 本発明で用いる脂肪族ポリエステル樹脂（A）としては、例えば乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2,2ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸等のヒドロキシカルボン酸類を1種又は  
15 2種以上重合して得られる重合体やこれらと他の単量体との共重合体が挙げられる。重合の方法や共重合比率、構造などに特に制限はない。また、本発明の目的を逸脱しない範囲で、これらの重合物を2種類以上ブレンドして用いてもよい。好ましい脂肪族ポリエステル樹脂は、耐熱性、透明性の点から、乳酸の重合体であるポリ乳酸樹脂等の乳酸系の脂肪族ポリエステルであり、特に好適には当該ポリ乳酸樹脂を脂肪族ポリエステル樹脂全体に対して90  
20 質量%以上を含むものである。

重合させる単量体はL体、D体、DL体といった光学異性体を含有するために、ポリ乳酸樹脂は、重合体において、L体とD体の構成比やその結合順序、構造などの違いから、形態が多様化する。最も大きな物性上の違いは、結晶性である。L体が多数を占める重合体中ではD体含量、D体が多数を占  
25 める重合体中ではL体含量により結晶性が左右される。本発明においては、後述する耐熱性を確保する意味から、結晶性のポリ乳酸樹脂を用いることがより好ましく、そのためには、例えばL体が多数を占める重合体中のD体含量（D体単量体に由来する繰り返し単位）は8質量%以下であることがより好ましい。ここで、D体含量は、HPLC分析法（高速液体クロマトグラフ

イー法)により測定される値である。このようなポリ乳酸樹脂としては、例えば、カーギルダウ社の「Natureworks」(商品名)シリーズが挙げられる。

脂肪族ポリエステル樹脂(A)は、フィルムの耐熱性の点から、融点が1  
5 30℃以上であることが好ましい。ここで、融点は、DSC(示差走査型熱量分析)法における結晶融解ピーク温度により定められるものである。融点の上限も特に制限はないが、一般に230℃以下であることが好ましい。また、脂肪族ポリエステル樹脂(A)は、フィルムの耐熱性、高温での寸法安定性、製膜後の物性経時変化抑制の点から、結晶性であることが好ましい。

10 樹脂組成物(C)層における脂肪族ポリエステル樹脂(A)の含有量は、得られるフィルムの、耐熱性、密着性と引出性のバランス、高温での寸法安定性、製膜後のフィルムのブロッキング防止の点から、60~95質量%が好ましく、更には70~91質量%であることが好ましい。

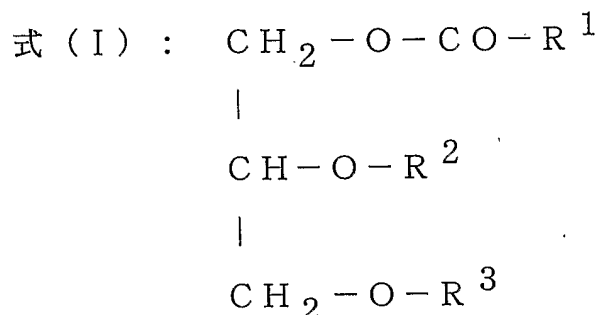
本発明のフィルムにおいては、樹脂組成物層(C)が液状添加剤(B)を  
15 含有する。本発明において、液状添加剤(B)は、主としてフィルムの密着性、柔軟性を改善する目的の他、引出力を調節するために添加される。脂肪族ポリエステル樹脂(A)のみで構成したフィルムは、表面における密着性が不十分であるため、密着性改善は特に重要である。

液状添加剤(B)とは、液状化する温度が45℃以下の添加剤をいう。液  
20 状添加剤(B)は、本発明の目的を阻害しない範囲(例えば、著しく透明性や耐熱性を損なうことがない、等)であれば公知の添加剤の中から適宜選択できるが、食品包装用途を考慮する際には、例えばグリセリン脂肪酸エステルやポリブテン等の食品添加物、或いはエポキシ化植物油、アセチル化クエン酸脂肪酸エステル等の食品への接触が認められる間接食品添加物の如き添  
25 加剤がより好ましい。また、脂肪族ポリエステル樹脂(A)が生分解性を示すと考えられることから、さらに好ましくは生分解性を有すると考えられる添加剤を使用する。これらは、本発明の目的を逸脱しない範囲で、単独で使用しても2種類以上を同時に用いてもよい。

ラップフィルムの密着性、引出性の点から、上記液状添加剤(B)の中で、

特に好ましいのは、グリセリン脂肪酸エステルである。グリセリン脂肪酸エステルは、特に制限されないが、例えば、モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライド、アセチル化モノグリセライドの他、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリンなどのポリグリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。中でもアセチル化モノグリセライドは、脂肪族ポリエステル樹脂への良好な相溶性、高い可塑化能力の点から、特により好ましく選択される。

このアセチル化モノグリセライドは、下記式 (I)



のような分子構造を有する。上記式 (I) 中で、 $\text{R}^1$  はアルキル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は各々アセチル基または水素を示す。これらアルキル基の炭素数は特に制限はなく、密着性及び柔軟性の改善という目的が達成されるように、組合せる脂肪族ポリエステル樹脂の性質によって適宜選択されるが、一般には、6~20であることが好ましい。

液状添加剤 (B) は、グリセリン脂肪酸エステルを70質量%以上含有することが好ましい。すなわち、脂肪族ポリエステル樹脂との相溶性やラップフィルムの透明性の点から、樹脂組成物 (C) 層において、グリセリン脂肪酸エステルの合計質量が、液状添加剤 (B) の合計質量に対して、70%以上であることが好ましい。

樹脂組成物 (C) 層において、液状添加剤 (B) の含有量は、フィルムの密着性、引出性の点から、脂肪族ポリエステル樹脂 (A) 100質量部に対して、5~40質量部であり、好ましくは10~35質量部である。

樹脂組成物 (C) 層には、脂肪族ポリエステル樹脂 (A) と液状添加剤 (B) 以外に、公知の添加剤や樹脂を配合してもよいが、押出工程で熔融せずにそのまま押出されるような材料、例えば無機物質の粉末などが、フィルム表面

にそのまま存在すると、フィルムの密着性、表面粗度の平滑さを損なう可能性があるため、無機物質の粉末は脂肪族ポリエステル樹脂100質量部に対して2.0質量部以下とすることが好ましく、1.5質量部以下、更には0.5質量部以下の含有量とすることが好ましく、更には含有しないことが最も好ましい。

樹脂組成物(C)層は、フィルムの耐熱性の点から、融点が130℃以上であることが好ましい。ここで、融点は、DSC法における結晶融解ピーク温度により定められるものである。融点の上限に特に制限はないが、一般に230℃以下であることが好ましい。

- 10 本発明のラップフィルムの表面粗度は、密着性の点から、4nm以下であることが必要であり、3.5nm以下、更には2.5nm以下であることが好ましい。4nmを超える場合は表面の平滑性に欠け、フィルム表面と被着物との間で、液状添加剤(B)などの密着性物質を介した相互作用を阻害するためか、密着仕事量に影響が見られ、本発明の範囲を得ることができない。
- 15 ここで、表面粗度は、原子間力顕微鏡(通常AFMと称される)でフィルム表面の2 $\mu$ m角の視野で凹凸像を観察し、その面内で測定した線粗度を算出したものである。表面粗度の下限值は0.5nmである。高分子フィルムではいかに平滑性を向上させたとしても、凹凸が全くないという形態は実質的に存在しないと考えられる。ここでは本発明における製法を実施した場合の
- 20 実質的な数値として0.5nmを規定する。

本発明フィルムの引張弾性率の範囲は400~1500MPaであり、好ましくは500~1000MPaである。引張弾性率はフィルムの柔らかさやフィルムを扱ったときのハリ・コシ感の指標であり、また密着性や引出性、カット性にも影響を与える物性値である。400MPa未満では、フィルムが柔らかすぎて使いにくく、切断する場合にも、柔らかすぎて刃にまとわりついたり、きれいに切断されずに伸びたりして切りにくく、カット性が悪い。また紙管等に巻回する場合、フィルムの引出力が大きくなる傾向がある。1500MPaを超える場合はフィルムが硬くなりすぎて被包装物への形状追従性が悪く、密着性が不十分となる。

本発明のフィルムは、電子レンジ等での使用のし易さの点から、後述の方法により測定される耐熱温度が130℃以上、好ましくは135℃以上である。上限値は用いる脂肪族ポリエステル樹脂およびこれに添加する液状添加剤、さらには層構成によって自ずと決定される数値である。高すぎる耐熱温度の設定は、その他の物性、例えばフィルムが硬くなりすぎて被包装物への形状追従性や密着性を損なったり、手触り感が悪化したりする恐れがある。このような観点から上限値は一般に230℃程度が好ましく、より好ましくは220℃程度である。

密着性は、測定の詳細は後述するが、フィルム面同士を当接させて剥がす際に要したエネルギーを測定してこれを密着仕事量（密着力）と称し、その数値により評価する。本発明のラップフィルムは、密着仕事量の範囲は0.5～2.5mJ、好ましくは0.7～2.2mJである。0.5mJ未満の場合は包装した際に容器などへの十分な密着性を得ることが出来ない。その為、食品などを包装して保存するとフィルムが剥がれて、食品が露出してしまふという問題が発生する。2.5mJを超える場合は、引出力が高くなる傾向にあり、またフィルム同士がくっつきすぎて本来の包装を行う前にフィルム同士がくっついて皺が入ったり、くしゃくしゃになったりし、これを元に戻すのも密着仕事量が高いだけに困難となるなど使いにくいフィルムになってしまう。密着性は密着ぐあいの良さ、使い易いラップフィルムとしての密着仕事量の適切さを意図しているので、高すぎる密着仕事量でも密着性は悪い評価となる。

本発明のフィルムは、紙製、生分解性樹脂を含む樹脂製等の芯部材に巻回した場合に、後述の方法により測定される引出力が所定範囲内であることが好ましい。すなわち、僅かな衝撃でフィルムが回転し、展開して収納箱内部で折りたたまれ互いにくっつきあうようなことが起こりにくく、使いやすい点から、本発明のフィルムの引出力は、5cN以上であることが好ましく、手で引っ張る際に巻回フィルムが収納箱から飛び出すこともなく、飛び出す際にフィルムが刃等に接触して傷がついて、破れや裂けの原因となることもなく、使いやすい点から、引出力が100cN以下であることが好ましい。引

出力のより好ましい範囲は、8～80 cNである。

このようにして、密着仕事量と引出力を特定の範囲とすることで、密着性良好でありながら、紙管等に巻回して使用する場合に、フィルムを軽く引き出せるという、使い易さを追求したフィルムを得ることができる。なお、前述したようにここでいう密着性良好とは、単に密着仕事量が高いことをいうのではなく、適切な範囲にあることを意図しており、引出性良好とは、単に引出力が低いことではなく、適切な範囲にあることを意図している。それぞれの範囲を逸脱した場合にフィルムとしては使い易さを損なう傾向があることは、前述の通りである。

10 本発明は、樹脂組成物（C）層を表層の少なくとも1層に配したフィルムである。従って、本発明のフィルムは、（C）層のみからなる単層フィルム、及び（C）層と他の層からなる多層フィルムを包含する。

多層フィルムの場合には、（C）層は表層の両方に用いても、片方にのみ用いてもよい。また、層構成は、対称でも、非対称でもよい。このとき、（C）層の割合はフィルムの密着性の点から、フィルム全体の厚みに対して20%以上であることが好ましい。（C）層に組合せる他層としては、例えばポリ乳酸樹脂の単体、脂肪族ポリエステル樹脂に上記液状添加剤（B）や公知の添加剤を配合したものなど、多様な形態があるが、フィルムの生分解性の点から、より好ましくは脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂組成物を用いる。

20 また、フィルム全体の厚みはラップフィルムとしての使い易さを考えたとき、5～15  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。厚みが5  $\mu\text{m}$ 未満ではフィルムの強度が十分でなくなるためか、角張った物品を包装する際に破れる場合がある。また、厚みが15  $\mu\text{m}$ を超える場合には、厚すぎる為か複雑な形状の被包装物に対するフィルムの形状追従性が悪くなり、うまく包装することができない場合がある。また、フィルムが厚くなるとたくさんの原材量を必要とすることになるので、製品価格の上昇を招き好ましくない。

25 本発明のラップ製品は、上記のラップフィルムを紙管等の芯部材に巻回し、これを収納箱に収納したものである。箱に付属する、フィルムをカットする

ための刃は、製品全体を生分解性材料により構成する目的で、デンプン樹脂や、ポリ乳酸樹脂などの植物由来の樹脂製であるがより好ましい。植物由来の樹脂としては、トウモロコシやサツマイモ、ジャガイモ等の野菜果物類の他、植物の根、葉、茎、果実などから得たデンプンを使用したデンプン樹脂

5 や、ポリ乳酸樹脂などが挙げられる。また、同様の目的で紙製刃を用いてもよい。紙製の箱に、これらの刃を付属する場合、収納箱全体が紙製となり、廃棄、焼却などの際に分別作業の省略が期待出来るという利点がある。

次に、本発明のラップフィルム及びラップ製品の製造方法の好ましい態様について述べる。

10 本発明のラップフィルムを製膜する際には、密着性、引出性、耐熱性、表面粗度、柔軟性の好適な範囲を実現するべく、特定の組成と併せて特定の製造条件を選択するのが好ましい。その特定条件は主として押出成形工程、延伸工程、熱処理工程において、設定条件の範囲や操作法に関するものである。概略としてはTダイ成形法により単層ないし多層の熔融押出シートを冷却

15 ールによって冷却固化した後、逐次二軸延伸もしくは同時二軸延伸によりフィルムを得るフラット延伸法、環状スリットダイより筒状の押出フィルムを押し、これを例えば、空冷ないし水冷にて冷却固化した後、バブルを形成して多軸延伸してフィルムを得るチューブラー延伸法等の延伸法による製膜方法を選択することが好ましい。これらの製膜方法は、得られるフィルムの

20 カット性や耐熱性の点から、延伸工程を含まず、延伸配向に伴う結晶成長がない製膜法、例えばTダイより押し出した熔融物をそのまま、キャストイングロールなどで引き取りながら薄いフィルムとする方法よりも好ましい。

本発明において、原料を熔融して添加剤を混練し、冷却、成形する押出成形工程では、脂肪族ポリエステル樹脂(A)と液状添加剤(B)は別々に押

25 出機内に供給するのが好ましい。その為、使用する押出機は液状物を熔融樹脂に添加するための注入装置が付属するものが好ましく、より好ましくは二軸押出機、更に好ましくは噛合型二軸押出機である。ここでは、得られるフィルムの密着仕事量や引出力、表面粗度の点から、(A)と(B)をよく混練して均一に混ぜ合わせることが好ましい。なお、(A)に(B)を事前に

別の押出機などでペレット化して、これを成形用の押出機に供給する方法もあるが、ペレット表面に滲み出る液状物質のためか、押出機内のスクリーで滑る傾向があり安定して押出を行うことができない場合もある。従って

(A) を押出機内で熔融させる際に (B) を添加して、得られた組成物をそのままダイなどにより成形し、次の工程に進むという連続的な方法が好ましい。

5 また二軸押出機は単軸押出機に比べてスクリーにおける樹脂の搬送性に優れ、また混練性にも優れるので樹脂と添加剤を均一に混ぜるために適している。

多層構成においては、樹脂組成物 (C) 層を少なくとも一つの表層として用いるが、他層の熔融押出の為に、例えば各層に対応した押出機、及び各層の合流用部品などを用いてダイなどに供給することや層状合流部をもつダイ内で直接層状に合流させてもよい。

10

Tダイや環状スリットダイなどにより、所定の形状に押出した樹脂組成物 (C) は、冷水に浸漬するか冷却したキャストイングロールなどに接触させるなどの方法で結晶が成長しない程度に急冷する。例えば、ポリ乳酸樹脂 (L 体-D 体のコポリマーで D 体の含量が 4 質量% の場合) 100 質量部にアセチル化モノグリセライドを 20 質量部添加した系ではこの急冷の為にキャストイングロールなどの温度は 25℃ 以下である。この温度は樹脂組成物 (C) のガラス転移温度などを参考に、得られるフィルムの表面粗度が本発明の範

15

20 囲内となるように、また、前述のように結晶成長を防止するように決定される。ここで冷却の温度が高い場合には、結晶が成長しその為に後の延伸工程で、破れや裂けなどの原因となり延伸を困難にする傾向が見られる他、結晶成長の為に原因は明確ではないが、得られるフィルムの表面粗度が本発明の範囲から逸脱する傾向が見られる。

25 延伸工程は、チューブラー延伸法や逐次二軸延伸法などの方法で行われるが、その際、延伸倍率の縦横比は縦/横で 1.0 以下が好ましい。これは収納箱に付属した刃によるフィルムのカット性を良好に保つ為に行われる。延伸倍率の縦横比が 1.0 以下であれば縦方向の配向の影響が出にくい為か、フィルムがカットする際に意図した方向とは異なる方向、例えばカット方向

に対して斜めや垂直に裂けにくくなる。また延伸温度は、樹脂組成物（C）のガラス転移温度以上で、DSCでの昇温時に見られる結晶化ピーク温度よりも低い。この温度範囲であれば、温度不足で延伸することに伴う表面荒れ、表面粗度の悪化や高すぎる温度による破れ、裂けなどが起こりにくい。

- 5     なお、逐次二軸延伸法でフィルムをロール式縦延伸機で縦延伸し、その後、横延伸工程に導入する場合には、縦延伸により縦配向に沿った結晶化が進行することにより次の横延伸工程時に縦裂けが発生するのを抑制するため、及び、フィルムの表面粗度の点から、フィルムを縦延伸後直ちにガラス転移温度以下に冷却することが好ましい。
- 10    延伸したフィルムは、連続的に熱処理工程に送り、樹脂組成物（C）の融点～融点より40℃低い温度の範囲で、5～15秒の間加熱することが好ましい。フィルムをこのような特定条件で加熱することは、延伸工程で発生した延伸配向結晶化をある程度促進助長するために好ましい。この結晶化促進により、物性変化の抑制と本発明で必要な密着仕事量、引出力、引張弾性率、
- 15    表面粗度の範囲への調整、耐ブロッキング性の改善を行っている。上記条件での熱処理は、特に、無機質粉末状のブロッキング防止剤や結晶核剤を用いることなく、あるいはそれらの使用量を削減しながら、ブロッキングを防止できる点で、好ましい。

- 20    上記熱処理工程において上記範囲に比べて、加熱時間が短いときや加熱温度が低いときなど、加熱が充分でないときには、十分な物性の固定が行われず、製造後も物性変化が起こりやすくなる。これは結晶化度の増大が熱処理工程後も極めて緩やかに進行するためであると考えられる。特に紙管等の芯部材に巻回した後の巻締まりを誘発し、引出性を悪化させ、さらに悪い場合には硬くブロッキングしてフィルムを引出すことが困難になる場合がある。
- 25    引出性が悪化したもの、つまり引出力が非常に大きいものはブロッキング気味のフィルム同士の癒着状態部分をなかば破壊しながら強制的に剥がして引出していることになり、このような状態で引出されたフィルムの表面粗度は、本発明の範囲を逸脱する傾向がある。その結果として、密着仕事量の値も本発明の範囲外となりやすい。また、結晶生成が不十分なためか耐熱性に欠け

る傾向も見られる。

上記熱処理工程において、上記範囲に比べて、加熱時間が長いときや加熱温度が高いときなど、加熱が過剰なときには、ブロッキングを防止するという利点は認められるが、密着仕事量が低下し、本発明の必要な範囲を逸脱する傾向にある。また、場合によってはフィルムの破れ、裂けが発生し安定してフィルムを得ることができない場合がある。なお、融点より40℃以上低い温度で加熱時間を長くしても、破れや裂けは起きない場合があるが、このような条件で得られたフィルムを例えば電子レンジ加熱時などの高温状態に曝すと、寸法安定性が悪く容易に収縮して穴が開いたり、破れたりしやすい。

- 5
- 10 この熱処理工程はフィルムの表面粗度にも影響を与えており、例えば熱処理を全く行わないと、本発明の範囲の表面粗度が得られにくい場合がある。熱処理工程はフィルム表面の凹凸をある程度均質化し、いわば凹凸を均すような効果があると考えられる。しかし、長時間の熱処理を行った場合などは、粗大な結晶を生成させるためか表面粗度が本発明の範囲を逸脱してしまう場合がある。
- 15

また、この熱処理工程では、加熱時に縦および横方向にフィルムの収縮応力に見合った範囲で応力緩和操作を行うことについては特に制限はない。この応力緩和操作は実際には延伸直後のフィルム幅よりもやや狭い幅にフィルム幅を固定（例えばテンター装置の熱処理加熱ゾーンで、延伸後のフィルム幅よりも狭い幅にフィルム両端を固定する）することにより行うのが好ましい。しかし、フィルムの収縮応力の範囲を超えるような応力緩和操作を設定するとフィルムが収縮しきらず、本発明の範囲の表面粗度が得られにくばかりでなく、厚み斑や物性のバラツキなどが発生し良好なフィルムが得られにくい場合がある。

- 20
- 25 熱処理工程の後、フィルムは巻取機などで皺などの入らない様にロール状に巻き取られる。熱処理工程ではフィルムの結晶化を進行させているので、この結晶化が進行している状態のまま巻取ると、フィルム同士がブロッキングを起こし癒着状態となってしまう場合がある。この状態では前述のように、引出力や密着仕事量が本発明の範囲を外れる場合があるので、これを防

5 ぐ為にフィルムの冷却を行うことが好ましい。この冷却は通常、フィルムを室温付近の空気流に曝すことが行われるが、好ましくはガラス転移温度以下の冷風を吹付けて、十分にフィルムを冷却してから、連続的に巻取ることが好ましい。このようにすると、結晶化の進行をほぼ停止あるいは著しく緩慢

得られたフィルムを所望の幅にスリットし、紙管等の芯材に所望の長さが巻きつけて巻回フィルムとする。これを収納箱に収納してラップ製品とする。

10 本発明のフィルムは、密着性と引出性のバランスに優れており、使い易いラップフィルムとして有用である。さらに本発明のフィルムは、耐熱性、カット性、被包装物への形状追従性を発揮する柔軟性、透明性に優れ、ラップフィルムを触った際の手触り感の良さなど、ラップフィルムとして優れた特徴を兼ね備える。また、これを収納する箱に付属するカット刃として植物由来の樹脂製の刃を用いることによってラップ製品全体を生分解性材料とする

15 ことが可能である。

### 実施例

以下、本発明の実施例、比較例を説明する。なお、測定および評価項目については下記の説明のほか、表1にまとめる。また、実施例、比較例の組成と主要製造条件を表2～6に、またその測定結果を表7、8にそれぞれまとめる。

#### (1) 表面粗度

25 本発明における表面粗度は、デジタルインスツルメント社製NanoScope IIIa原子間力顕微鏡（通常AFMと称される）のタッピングモードでフィルム表面の形状を観察することにより測定する。観察条件はカンチレバーNCH（ばね定数0.07-0.58N/m）、Scanrateは1Hz、観察視野角2 $\mu$ m、Scanlineは256 $\times$ 256および512 $\times$ 512である。得られた観察像について湾曲や傾きを補正し、明らかな傷や表面付着物によって凹凸のある箇所を除いた平均的な箇所について観察

面内にX、Y方向にそれぞれ5点の算術平均線粗度 $R_a$ の平均値をその面の粗度とし、同様の測定を別の観察面でも行い合計5点分の観察面の平均値を採用する。こうして得られる表面粗度はフィルムの表面平滑性を示すパラメータであり、表面粗度の数値の小さいものほど表面平滑性は良好である。表1にまとめる通り、表面粗度値0.5nm以上2.5nm以下を◎、次いで2.5nmを超え4nm以下を○とし、4nmを超えるものは×とする。

#### (2) 引張弾性率

引張弾性率はASTM-D882に準拠した方法で測定される。フィルムの押出時の流れ方向に対して、2%伸長時の応力値をサンプルフィルムの厚みに換算した値の平均値を算出し、5点のサンプルの平均値を採用する。引張弾性率は柔軟性の指標であり、数値の低いものほどフィルムは柔らかくなる。表1にまとめる通り、この弾性率の範囲が500~1000MPaの場合、フィルムの手触り感やカット性、被包装物への形状追従性が最も良好であるので◎、次いで400以上500MPa未満及び1000を超え1500MPa以下では○、これ以外に関しては、手触り感、カット性、被包装物への形状追従性が悪化し、密着性、引出性が低下するため×とする。

#### (3) 耐熱性

耐熱温度は東京都消費生活条例第11条に基づき、該フィルムの押出時の流れ方向に対して、平行及び垂直幅方向におけるサンプルをそれぞれ5点準備し、10gの荷重を1時間かけた状態で、フィルムが切断しない最高温度を耐熱温度とする。表1にまとめる通り、この耐熱温度が140℃以上を最も良好である◎、130℃以上140℃未満を○、130℃未満で耐熱性に欠けるものを×とする。

#### (4) 密着仕事量（密着性）

密着仕事量は次の方法により測定される。まず、底面全面にろ紙を貼り付けた底面積が $25\text{cm}^2$ の円筒状測定治具を2つ準備する。底面にフィルムを皺が入らないように被せ、緊張状態で固定する。次にフィルム面同士が当接するように円筒状測定治具を上下に合せ、上側の治具に500gの重りを載せて1分間、フィルム当接面に荷重をかける。その後、静かに重りを除去

しフィルムを当接面に垂直方向に引張試験機で5 mm/分の引張速度で引き剥がす際に、発生するエネルギーを密着仕事量とする。測定は23℃50%の恒温恒湿下で行われる。測定回数は10回で、その平均値を採用する。この密着仕事量は密着性の指標で、フィルム同士やフィルムが陶器やガラス器などにくっつく力を測定するものであり、値が高いほどくっつく力が高いことを示す。表1にまとめる通り、良好な密着性を示し使い易さに寄与する0.7 mJ以上2.2 mJ以下の範囲を◎、0.5 mJ以上0.7 mJ未満及び2.2 mJを超え2.5 mJ以下を○、くっつきが悪いかもしくは過剰にくっつきすぎてフィルムが使いにくくなる傾向のあるそれ以外の範囲を×とする。

#### (5) 引出力

引出力は次の方法により測定される。フィルム幅30 cmに調製した紙管巻ラップフィルムをごく僅かな力で容易に回転するロール状治具にセットし、フィルムの端を引張試験機のロードセルに直結する幅330 cmの治具に固定する。次いで、1000 mm/分の速度でフィルムを引出した際に発生する応力の平均値を測定する。測定は23℃50%の恒温恒湿下で行われる。この測定は10回行い、その平均値を採用する。

引出力は引出性の指標であり、数値が低いほど軽い力でフィルムを引出することができる。表1にまとめる通り、引出力が8 cN~80 cNで最も良好な範囲にあるものを◎、次いで5 cN以上8 cN未満及び80 cNを超え100 cN以下のものを○、それ以外の範囲で引出力が軽すぎるかもしくは高すぎて引出にくいものについては×とする。

#### (6) 手触り性

日常的にラップフィルムを使用している主婦100人を無作為に抽出し、フィルムを触ってもらった際に、手触り性が良いと答えた人数が90人以上の場合◎、75人以上90人未満の場合○、75人未満の場合×とする。

#### (7) 透明性

ASTM-D-103記載の方法に準拠してNDH-300A（日本電色製）を用いて、得られたフィルムの曇り度（HAZE）を測定し、その測定

値が1.0未満を◎、1.0以上2.5未満を○、2.5以上を×とする。

[実施例1]

脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、乳酸モノマーL体及びD体の共重  
5 合体であり、D体含量が4質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂(融点:約150℃)、  
カーギル・ダウ社製「Natureworks」(商品名)100質量部を  
同方向回転完全噛合型二軸押出機を用いて溶融押出する際、液状添加剤(B)  
として、理研ビタミン製「リケマールPL019」(商品名、アセチル化モ  
10 ノグリセライド)25質量部を該押出機のシリンダーに設けられた液注入部  
より、定量送液ポンプを利用して注入した。これらを押出機の混練部分の樹  
脂温度約190℃で十分に溶融混練したのち、押出機先端に設けたTダイか  
ら樹脂組成物(C)としてシート状に押出した。このとき、以降の工程にお  
ける延伸倍率やキャストロール回転速度などのフィルム厚みに影響を及ぼす  
製造条件を勘案して、最終のフィルム厚みが8 $\mu$ mとなるように、Tダイの  
15 溶融樹脂吐出部分に設けられたダイリップの隙間幅等を調整した。

次いで鏡面仕上げした平滑な表面を持ち、Tダイのダイリップから3mm  
以内の位置にロール表面が存在するように設置された表面温度15℃のキャ  
ストロール上に、押出シートを導き該ロール表面に均一に接触させることで  
これを急速に冷却した。ここで該ロールの回転速度と押出速度、押出量等の  
20 関係によっては、ネックイン現象によりロール上での押出シート幅がダイリ  
ップ横幅よりも狭くなるが、本実施例では押出シート幅が最大でかつ安定し  
て得られるように、ロール速度、押出量、Tダイリップとロール間の距離な  
どを調節した。

十分冷却された押出シートを、ロール式縦延伸機に導入した。延伸ゾーン  
25 のロール表面温度は50℃であり、延伸ゾーンに配置された上流側のロール  
と下流側のロールの回転速度差により、押し出しシートを、縦方向に2.5倍  
に延伸した。縦延伸後の延伸フィルムをすぐに表面温度15℃の冷却ロール  
に導き、ガラス転移温度以下に速やかに冷却した。

その後、延伸フィルムをテンター式横延伸機に導入し、延伸温度55℃で

横方向に5倍に延伸した後、続いて連続的に熱処理工程に送った。この熱処理工程は縦横方向に緊張したフィルムを雰囲気温度130～135℃のゾーンに約8秒間通過させて行うもので、この処理により延伸による配向結晶化を促進してフィルムの結晶化度を上げ、巻取後の巻締まり防止、ブロッキング防止及び物性の安定、製膜工程における最終的な表面粗度の調整を実現させる。熱処理工程を出たフィルムを、15℃の冷風を吹付けて冷却しながら連続的に巻取機で巻き取り、フィルムを得た。得られたフィルムの厚みは8μmであった。このフィルムは幅30cmにスリットし、家庭用ラップフィルム用の紙管に巻きつけ、フィルムカット用の刃を付属させた収納箱に収納してラップ製品とした。

このラップフィルムについて、表面粗度、引張弾性率、耐熱温度、密着仕事量、引出力、手触り感、透明性を評価したところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

#### 15 [実施例2]

脂肪族エステル樹脂(A)100質量部に対して、液状添加剤(B)として、「リケマールPL019」を25質量部と日本油脂(株)製「ニューサイザー510R」(商品名、エポキシ化大豆油)の3質量部との混合物を用いる他は、実施例1と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

#### [実施例3]

脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、93.5質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂(D体含量4質量%、融点:約150℃)、カーギル・ダウ社製「Natureworks」(商品名)と6.5質量%のBASF社製「エコフレックス」(商品名、ポリブチレンアジペート-ブチレンテレフタレート共重合体樹脂)からなる混合物を用いる他は実施例2と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、

表7に示すように良好な結果が得られた。

[実施例4]

脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、90質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂  
5 (D体含量4質量%、融点:約150℃)、カーギル・ダウ社製「Natur  
e w o r k s」(商品名)と5質量%の非結晶性ポリ乳酸樹脂(D体含量  
13質量%)及び5質量%のBASF社製「エコフレックス」(商品名、ポ  
リブチレンアジペート-ブチレンテレフタレート共重合体樹脂)からなる混  
合物を用いる他は、実施例2と同様の方法でラップ製品を得た。このラップ  
10 フィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように  
良好な結果が得られた。

[実施例5]

脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、97.5質量%の結晶性ポリ乳酸  
15 樹脂(D体含量4質量%、融点:約150℃)、カーギル・ダウ社製「N a  
t u r e w o r k s」(商品名)と2.5質量%のダイセル化学工業(株)  
製「セルグリーンPH7」(商品名、ポリカプロラク톤樹脂)とからなる  
混合物を用い、液状添加剤(B)として、「リケマールPL019」(商品  
名)が22.5質量部と「ニューサイザー510R」(商品名)が2.5質  
20 量部との混合物を用いる他は、実施例2と同様の方法でラップ製品を得た。  
このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に  
示すように良好な結果が得られた。

[実施例6]

25 脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、90質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂  
(D体含量8質量%、融点:約130℃)と10質量%の昭和高分子(株)  
製「ピオノーレ#3001」(商品名、ポリブチレンサクシネートアジペー  
ト樹脂)とからなる混合物を用い、液状添加剤(B)として「リケマールP  
L019」(商品名)5質量部を用いること、製造工程のうち、熱処理工程

における130～135℃の雰囲気を通過する時間を15秒とすることを除き、実施例1と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

5

## [実施例7]

脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、90質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂(D体含量8質量%、融点:約130℃)と10質量%のBASF社製「エコフレックス」(商品名、ポリブチレンアジペート-ブチレンテレフタレート共重合体樹脂)とからなる混合物を用い、液状添加剤(B)として、「リケマールPL019」(商品名)が15質量部と「ニューサイザー510R」(商品名)が2.5質量部とからなる混合物を用いる他は、実施例6と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

15

## [実施例8]

脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、D体含量が3質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂(融点:約155℃)を用い、脂肪酸エステル樹脂(A)100質量部に対して、液状添加剤(B)として、35質量部の「リケマールPL019」(商品名)と、5質量部の「ニューサイザー510R」(商品名)とからなる混合物を用いる他は、実施例1と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

25

## [実施例9]

製造工程のうち延伸工程における延伸倍率を縦方向に2.0倍、横方向に6.0倍に変更した他は、実施例3と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

## [実施例 10]

製造工程のうち延伸工程における延伸倍率を縦方向に 3.7 倍、横方向に 3.7 倍に変更した他は実施例 3 と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例 1 と同様な評価を行ったところ、表 7 に示すように良好な結果が得られた。

## [実施例 11]

脂肪族ポリエステル樹脂 (A) として、95 質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂 (D 体含量 2.5 質量%、融点: 約 158℃) と 5 質量%の「エコフレックス」(商品名) とからなる混合物を用い、脂肪酸エステル樹脂 (A) 100 質量部に対して、液状添加剤 (B) として 25 質量部の「リケマール PL019」(商品名) と 5 質量部の「ニューサイザー 510R」(商品名) との混合物を用いること、製造工程のうち、熱処理工程における 130~135℃ の雰囲気を通過する時間を 5 秒とすることを除き、実施例 1 と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例 1 と同様な評価を行ったところ、表 7 に示すように良好な結果が得られた。

## [実施例 12]

樹脂組成物 (C) を押出す二軸押出機を、多層フィルムの両表層用に使用し、これと並列に内層用として別の二軸押出機により結晶性ポリ乳酸樹脂 (D 体含量 4 質量%)、カーギル・ダウ社製「Natureworks」(商品名) 100 質量部と、15 質量部の「リケマール PL019」(商品名) とを十分に混練し、両押出機からの熔融状態の組成物を層形成部品により積層して T ダイより押出した。このとき、各層の厚み比は全体を 10 としたとき 4/2/4 であり、(C) からなる層の全層に対する割合は 80% であった。その他の製造条件については実施例 3 と同様とし、ラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例 1 と同様な評価を行ったところ、表 7 に示すように良好な結果が得られた。

## [実施例 13]

内層用の押出機に供給する樹脂組成物として、90質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂（D体含量4質量%）、カーギル・ダウ社製「Natureworks」（商品名）と10質量%の「エコフレックス」（商品名）とからなる混合物100質量部に「リケマールPL019」（商品名）を25質量部、混合したものに変更して用いた他は、実施例12と同様の方法でラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

## 10 [実施例 14]

内層用の押出機に供給する樹脂を90質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂（D体含量4質量%）、カーギル・ダウ社製「Natureworks」（商品名）と5質量%の非結晶性ポリ乳酸樹脂（D体含量13質量%）及び5質量%の「エコフレックス」（商品名）からなる混合物100質量部に「リケマールPL019」（商品名）を25質量部及び3質量部の「ニューサイザー510R」（商品名）を混合したものに変更して用いる他は、実施例12と同様の方法で、ラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

## 20 [実施例 15]

樹脂組成物（C）を押出す二軸押出機を、多層フィルムの両表層用に使用し、これと並列に内層用として別の二軸押出機によりポリ乳酸樹脂（D体含量4質量%）、カーギル・ダウ社製「Natureworks」（商品名）90質量%に「エコフレックス」（商品名）を10質量%混ぜたもの100質量部と、35質量部のPL019と5質量部の「ニューサイザー510R」（商品名）とを十分に混練し、両押出機からの熔融状態の組成物を層形成部品により積層してTダイより押出した。このとき、各層の厚み比は全体を10としたとき1/8/1であり、（C）からなる層の全層に対する割合は20%であった。その他の製造条件は実施例3と同様にし、ラップ製品を得た。

このラップフィルムについて実施例 1 と同様な評価を行ったところ、表 7 に示すように良好な結果が得られた。

[実施例 16]

5 実施例 3 で用いた脂肪族ポリエステル樹脂 (A) および、液状添加剤 (B) を、液注入部が設けられている同方向回転完全嚙合型二軸押出機 (実施例 1 で用いたものと同じ) により押出機の混練部分の樹脂温度約 190℃ で十分に熔融混練したのち、押出機先端に設けた環状スリットダイから樹脂組成物 (C) の筒状熔融パリソンとして押出した。このとき、以降の工程における  
10 延伸倍率や冷水による冷却工程中の引取速度などのフィルム厚みに影響を及ぼす製造条件を勘案して、最終のフィルム厚みが 8 μm となるように、環状スリットダイのスリット部分の隙間幅を決定した。

筒状の熔融パリソンをスリットダイ直近に設けられた水冷リングを通し、該リングから放出される 20℃ の冷却水によって急速に冷却し引取った。このときの引取速度は、パリソンの直径が最大かつ安定して得られるように調節した。  
15

十分に冷却されたパリソンを、次にインフレーションバブル式延伸工程に導入した。このときの延伸温度は 60℃ であった。縦方向の延伸比は、バブル形成部より上流側のパリソン流れ速度と下流側の延伸フィルム流れ速度の  
20 比で計算され、ここでは 2.5 倍であり、横方向の延伸比はバブル形成部より上流側のパリソンの横幅と下流側の延伸フィルムの横幅の比によって計算され、ここでは 5.0 倍であった。バブルはデフレータにより 2 枚重ねの状態  
25 状態で重ねた。その際、結晶化の進行に伴うブロッキングなどによりくっつくのを防止するため、20℃ の冷風により冷却した。次いで、2 枚重ね状態の幅方向の両端を切断して 1 枚ずつに分離した。

得られた延伸フィルムを、熱処理工程に送った。該工程は、縦横方向にフィルムを緊張した状態で雰囲気温度 130~135℃ のゾーンに約 8 秒間通過させて行うもので、これにより延伸による配向結晶化を促進して結晶化度を上げ、物性の安定を実現させる。熱処理工程を出たフィルムを、15℃ の

冷風を吹付けて冷却しながら連続的に巻取機で巻き取った。得られたフィルムの厚みは8  $\mu$ mであった。このフィルムを幅30cmにスリットし、家庭用ラップ用の紙管に巻きつけ、フィルムカット用の刃を付属させた収納箱に収納してラップ製品とした。このラップフィルムについて、表面粗度、引張  
5 弾性率、耐熱温度、密着仕事量、引出力、手触り感、透明性を評価したところ、表7に示すように良好な結果が得られた。

#### [実施例17]

実施例16において、樹脂組成物(C)を押出す二軸押出機を多層フィルムの表層用に使用し、これと並列に内層用として別の二軸押出機により90  
10 質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂(D体含量4質量%)、カーギル・ダウ社製「Natureworks」(商品名)と10質量%の「エコフレックス」(商品名)とからなる混合物100質量部に「リケマールPL019」(商品名)を25質量部、混合したものに變更し、これを十分に混練し、両押出機から  
15 の熔融状態の組成物を層形成部品により積層して環状スリットダイより押出した。このとき、各層の厚み比は全体を10としたとき4/2/4であり、(C)からなる層の全層に対する割合は80%であった。その他の方法については実施例16と同様に行いラップ製品を得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったが、表7に示すように良好な結果が得ら  
20 れた。

#### [比較例1]

実施例1において、脂肪族ポリエステル樹脂(A)として、90質量%の結晶性ポリ乳酸樹脂(D体含量4質量%、融点:約150℃)、カーギル・  
25 ダウ社製「Natureworks」(商品名)と10質量%のBASF社製「エコフレックス」(商品名、ポリブチレンアジペート-ブチレンテレフタレート共重合体樹脂)からなる混合物を用い、液状添加剤(B)として「リケマールPL019」を3質量部とする他は、実施例1と同じ方法で収納箱に入った紙管巻ラップフィルムを得た。このラップフィルムについて実施例

1と同様な評価を行ったところ、表8に示すように良好な結果が得られなかった。

[比較例2]

5 液状添加剤(B)として用いる「リケマールPL019」(商品名)を、脂肪酸エステル樹脂(A)100質量部に対して3質量部とし、「ニューサイザー510R」(商品名)は用いない他は、実施例7と同じ方法で、収納箱に入った紙管巻ラップフィルムを得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表8に示すように良好な結果が得られなかった。

[比較例3]

15 脂肪族ポリエステル樹脂(A)100質量部に対して、液状添加剤(B)として、40質量部の「リケマールPL019」(商品名)と5質量部の「ニューサイザー510R」(商品名)とからなる混合物とする他は、実施例8と同じ方法で収納箱に入った紙管巻ラップフィルムを得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったところ、表8に示すように良好な結果が得られなかった。

[比較例4]

20 実施例16と同様の脂肪族ポリエステル樹脂(A)及び液状添加剤(B)を用い、製造工程のうち筒状の溶融パリソンを環状スリットダイより押出すまでは実施例16と同様の方法を行い、筒状の溶融パリソンを得た。この筒状の溶融パリソンの内部に直接空気を吹き込んで、溶融状態ないし半溶融状態のままパリソンを膨張させつつ冷却してフィルム状に成形した。膨張比は、膨張前のパリソンの直径と膨張後のフィルムの直径の比で5.0であり、このときのフィルム厚みは8 $\mu$ mであった。なお、膨張比が5.0となるゾーンの雰囲気温度は30 $^{\circ}$ Cであった。筒状の膨張フィルムをデフレータにより畳んだ後、2枚重ね状態の幅方向の両端を切断して1枚ずつに分離して巻

取機などで巻き取った。得られたフィルムの厚みは8  $\mu$ mであった。その後、実施例16と同じ方法で収納箱に入った紙管巻ラップフィルムを得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を試みたが、ブロッキングもしくは巻締まりの為か紙管巻フィルムを引出すことが出来ず測定ができなかつた。

[比較例5]

比較例4で2枚重ね膨張フィルムを1枚ずつに分離した後、フィルムを縦横方向に弛みのない程度に緊張した状態で、雰囲気温度120 $^{\circ}$ C、通過時間15秒の熱処理工程に導入した。熱処理工程から出たフィルムに、15 $^{\circ}$ Cの冷風を吹付て冷却し、巻取機で巻取った。得られたフィルムの厚みは8  $\mu$ mであった。その後は比較例4と同じ方法で収納箱に入った紙管巻ラップフィルムを得た。このラップフィルムについて実施例1と同様な評価を行ったが、表8に示すように、密着仕事量は本発明内であるが、表面粗度、引張弾性率、耐熱温度が本発明外となり、密着性と透明性を除き、良好な結果が得られなかつた。

表 1

評価項目 [ 単位 ]	◎	○	×
表面粗度 [ nm ]	0.5以上2.5以下	2.5超え4.0以下	4.0超え
引張弾性率 [ MPa ]	500以上1000以下	400 以上500未満 1000超え1500以下	左記以外
耐熱温度 [ $^{\circ}$ C ]	140以上	130以上140未満	130未満
密着仕事量 [ mJ ]	0.7以上2.2以下	0.5以上0.7未満 2.2超え2.5以下	左記以外
引出力 [ cN ]	8以上80以下	5超え8未満 80以上100未満	左記以外
手触り性 [ 人数 ]	90以上	75以上90未満	75未満
透明性(HAZE) [ % ]	1.5以下	1.5超え3.0以下	3.0超え

表 2

	樹脂組成物(C)層		内層	製造法	溶融樹脂 の冷却方 法と温度	延伸倍率 縦×横	延伸比 縦／横	熱処理条件 温度[℃] ×時間[秒]
	脂肪族ポリエステ ル樹脂(A)(質量 部)	液状添加剤(B) (質量部)						
実施例 1	D4PLA (100)	PL019 (25)	なし (単層)	Tダイー逐次 二軸延伸法	15℃キヤス トロール	2.5×5.0	0.5	(130-135)× 8
実施例 2	同上	PL019 (25) ESO(3)	同上	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 3	D4PLA (93.5) Ecoflex (6.5)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 4	D4PLA (90) D13PLA (5) Ecoflex (5)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 5	D4PLA (97.5) PH7 (2.5)	PL019(22.5) ESO (2.5)	同上	同上	同上	同上	同上	同上

表中の標記の説明:

DnPLA(nは数字)=D体含量がn質量%のポリ乳酸樹脂、Ecoflex=エコフレックス、PH7=セルグリーンPH7、  
# 3001=ピオノール# 3001、PL019=リケマールPL019、ESO=ニューサイザー510R

表3

	樹脂組成物(C)層		内層	製造法	熔融樹脂の冷却方法と温度	延伸倍率 縦×横	延伸比 縦/横	熱処理条件 (温度[℃] ×時間[秒])
	脂肪族ポリエスチル樹脂(A)(質量部)	液状添加剤(B)(質量部)						
実施例 6	D8PLA (90) # 3001 (10)	PL019 (5)	なし (単層)	Tダイー逐次 二軸延伸法	15℃キヤストロール	2.5×5.0	0.5	(130-135)× 15
実施例 7	D8PLA (90) Ecoflex (10)	PL019 (15) ESO (2.5)	同上	同上	同上	同上	同上	同上
実施例 8	D3PLA (100)	PL019 (35) ESO (5)	同上	同上	同上	同上	同上	(130-135)× 8
実施例 9	D4PLA (93.5) Ecoflex (6.5)	PL019 (25) ESO (3)	同上	同上	同上	2.0×6.0	0.33	同上
実施例 10	同上	同上	同上	同上	同上	3.7×3.7	1.0	同上
実施例 11	D2.5PLA (95) Ecoflex (5)	PL019 (25) ESO (3)	同上	同上	同上	2.5×5.0	0.5	(130-135)× 5

表中の標記の説明:

DnPLA(nは数字)=D体含量がn質量%のポリ乳酸樹脂、Ecoflex=エコフレックス、PH7=セルグリーンPH7、

# 3001=ビオノーレ# 3001、PL019=リケマールPL019、ESO=ニューサイザー510R

表4

	樹脂組成物(C)層		内層の組成 (質量部)	製造法	熔融樹脂の冷却方法と温度	延伸倍率 縦×横	延伸比 縦/横	熱処理条件 [°C]×時間[秒]
	脂肪族ポリエスチル樹脂(A)(質量部)	液状添加剤(B)(質量部)						
実施例12	D4PLA (93.5) Ecoflex (6.5)	PL019 (25) ESO (3)	D4PLA (100) PL019 (15)	多層 Tダイ-逐次二軸延伸法、表層/内層/表層=4/2/4	15°Cキヤストロール	2.5×5.0	0.5	(130-135)×8
実施例13	同上	同上	D4PLA 90% + Ecoflex 10% (100)、 PL019 (25)	同上	同上	同上	同上	同上
実施例14	同上	同上	D4PLA 90% + D13PLA5% + Ecoflex 5% (100)、 PL019 (25)、 ESO (3)	同上	同上	同上	同上	同上

表中の標記の説明:DnPLA(nは数字)=D体比率がn質量%のポリ乳酸樹脂、Ecoflex=エコフレックス、PH7=セルグリーンPH7、

# 3001=ビオノーレ# 3001、PL019=リケマールPL019、ESO=ニューサイザー510R、内層の%=質量%

表5

	樹脂組成物(C)層		内層の組成 (質量部)	製造法	溶融樹脂の冷却方法と温度	延伸倍率 縦×横	延伸比 縦/横	熱処理条件 (温度[℃] ×時間[秒])
	脂肪族ポリエステル樹脂(A)(質量部)	液状添加剤(B)(質量部)						
実施例15	D4PLA (93.5) Ecoflex (6.5)	PL019 (25)、 ESO (3)	D4PLA 90% + Ecoflex 10% 0% (100)、 PL019 (35) ESO (5)	多層 Tダイ-逐次二軸延伸法 表層/内層/表層=1/8/1	15℃キヤストロール	2.5 × 5.0	0.5	(130-135) × 8
実施例16	D4PLA(93.5) Ecoflex(6.5)	PL019(25) ESO(3)	なし	インフレーション バブル延伸法	20℃冷水冷却 水冷却 ダグ	同上	同上	同上
実施例17	同上	同上	D4PLA 90% + Ecoflex 10% 0% (100)、 PL019(25)	多層 インフレーション バブル延伸法 表層/内層/表層=4/2/4	同上	同上	同上	同上

表中の標記の説明:DnPLA(nは数字)=D体比率がn質量%のポリ乳酸樹脂、Ecoflex=エコフレックス、PH7=セルグリーンPH7、  
# 3001=ビオノール# 3001、PL019=リケマールPL019、ESO=ニューサイザー510R、内層の%=質量%

表 6

	樹脂組成物 (C) 層		内層	製造法	熔融樹脂の冷却方法と温度	延伸倍率 縦×横	延伸比 縦／横	熱処理条件 (温度 [°C] × 時間 [秒])
	脂肪族ポリエスチル樹脂 (A) (質量部)	液状添加剤 (B) : 質量部						
比較例 1	D4PLA (90) Ecoflex (10)	PL019 (3)	なし (単層)	Tダイー逐次二軸延伸法	15°Cキヤストロール	2.5×5.0	0.5	(130-135)×8
比較例 2	D8PLA (90) Ecoflex (10)	PL019 (3)	同上	同上	同上	同上	同上	(130-135)×15
比較例 3	D3PLA (100)	PL019 (40) ESO (5)	同上	同上	同上	同上	同上	(130-135)×8
比較例 4	D4PLA (93.5) Ecoflex (6.5)	PL019 (25) ESO (3)	同上	インフレーションバブル法 (ダイより直接膨張)	空冷	膨張比 5.0	-	-
比較例 5	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	120×15

表中の標記の説明:

DnPLA (nは数字) = D体比率がn質量%のポリ乳酸樹脂、Ecoflex = エコフレックス、PH7 = セルグリンPH7、  
# 3001 = ビオノーレ # 3001、PL019 = リケマールPL019、ESO = ニューサイザー510R、内層の% = 質量%

表7

	表面粗度 [nm]	引張弾性率 [MPa]	耐熱温度 [°C]	密着仕事量 [mJ]	引出力 [cN]	手触り性	透明性 [%]
実施例1	◎(1.0)	○(1300)	◎(145)	◎(1.0)	◎(20)	○	◎(0.2)
実施例2	◎(1.1)	○(1300)	◎(145)	◎(1.3)	◎(25)	○	◎(0.2)
実施例3	◎(2.0)	○(1100)	◎(145)	◎(1.2)	◎(30)	◎	◎(0.4)
実施例4	◎(2.3)	◎(800)	○(135)	◎(1.5)	◎(30)	◎	◎(0.5)
実施例5	○(2.8)	○(1100)	◎(145)	◎(1.7)	○(85)	○	◎(0.5)
実施例6	○(3.3)	○(1300)	○(135)	◎(1.2)	○(90)	◎	○(1.7)
実施例7	◎(2.3)	◎(600)	○(130)	◎(1.1)	◎(60)	◎	◎(1.0)
実施例8	◎(1.3)	◎(900)	◎(140)	○(0.6)	◎(15)	○	◎(0.2)
実施例9	◎(1.6)	○(1400)	◎(145)	◎(1.2)	◎(25)	◎	◎(0.5)
実施例10	◎(1.5)	○(1100)	◎(145)	◎(1.2)	◎(25)	◎	◎(0.3)
実施例11	◎(2.0)	◎(900)	◎(145)	◎(0.8)	◎(15)	◎	◎(0.4)
実施例12	◎(2.0)	○(1300)	◎(145)	◎(1.0)	◎(20)	○	◎(0.4)
実施例13	○(2.6)	◎(750)	◎(140)	◎(1.2)	◎(25)	◎	◎(0.7)
実施例14	◎(2.4)	◎(550)	◎(140)	◎(1.3)	◎(30)	◎	◎(0.9)
実施例15	○(2.8)	◎(500)	○(130)	◎(1.1)	◎(60)	◎	○(1.2)
実施例16	◎(2.1)	◎(1000)	◎(140)	◎(1.2)	◎(40)	◎	◎(0.6)
実施例17	◎(2.3)	◎(800)	○(135)	◎(1.3)	◎(50)	◎	◎(0.8)

表8

	表面粗度 [nm]	引張弾性率 [MPa]	耐熱温度 [°C]	密着仕事量 [mJ]	引出力 [cN]	手触り性	透明性 [%]
比較例1	○(3.3)	×(2000)	◎(145)	×(0.3)	◎(15)	×	◎(0.7)
比較例2	○(3.5)	×(1700)	◎(140)	×(0.4)	◎(25)	×	◎(1.4)
比較例3	○(2.7)	○(450)	×(125)	×(0.4)	×(105)	○	◎(0.4)
比較例4	評価不能	同左	同左	同左	引き出せない	評価不能	同左
比較例5	×(4.5)	×(300)	評価不能*	◎(0.9)	×(200)	×	○(1.6)

\* 熱の為、重りをつけたフィルムが原型を留めないほど著しく伸びて、評価できなかった。

産業上の利用可能性

本発明のラップフィルム及びラップ製品は、フィルムが優れた密着性と引出性を有しており、食品包装材等として有用である。

## 請求の範囲

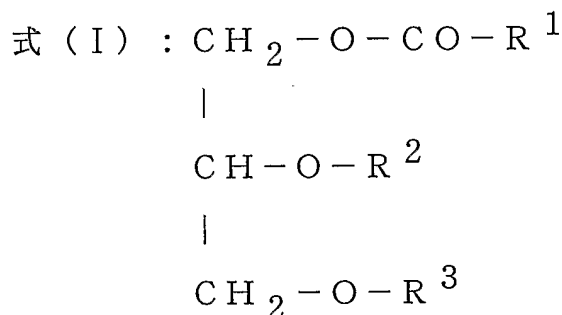
1. 脂肪族ポリエステル樹脂 (A) 100質量部と液状添加剤 (B) 5～40質量部を含有する樹脂組成物 (C) 層を少なくとも一つの表層として含有するフィルムであって、表面粗度が0.5～4.0nm、引張弾性率が400～1500MPa、耐熱温度が130℃以上、密着仕事量が0.5～2.5mJであることを特徴とするラップフィルム。

2. 芯材と該芯材に巻回した請求項1記載のラップフィルムからなる巻回ラップフィルムであり、該ラップフィルムの、該芯材からの引出力が5～1000cNである、巻回ラップフィルム。

3. 脂肪族ポリエステル樹脂 (A) が、D体含量が8質量%以下のポリ乳酸樹脂を90質量%以上含有する、請求項1記載のラップフィルム。

4. 液状添加剤 (B) が、グリセリン脂肪酸エステルを70質量%以上含有する、請求項1記載のラップフィルム。

5. グリセリン脂肪酸エステルが下記式 (I) で表される請求項4記載のラップフィルム。



(但し、 $\text{R}^1$  はアルキル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はアセチル基または水素を示す。)

6. 芯材と、該芯材に巻回した請求項1、3～5の何れかに記載のラップフィルムと、これを収納する箱からなり、該箱に付属するカッター刃が植物由来樹脂製又は紙製の刃であるラップ製品。

7. 請求項2記載の巻回ラップフィルムと、これを収納する箱からなり、該箱に付属するカッター刃が植物由来樹脂製又は紙製の刃であるラップ製品。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/08515

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, B32B27/36, B65D65/40, B65D65/46, B65D83/08 // C08L67:04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, B32B27/36, B65D65/40, B65D65/46, B65D83/08, C08L67/04</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE</p>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></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>X Y</td> <td>JP 11-323113 A (Shimadzu Corp.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; pages 3 to 4, Par. No. [0017]; page 4, Par. No. [0027] to page 5, Par. No. [0030]; page 7, table 4; examples 7 to 9 (Family: none)</td> <td>1-5 6, 7</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2000-026623 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; page 5, Par. No. [0018] to page 6, Par. No. [0026]; page 7, Par. No. [0034] (Family: none)</td> <td>1-5 6, 7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 11-323113 A (Shimadzu Corp.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; pages 3 to 4, Par. No. [0017]; page 4, Par. No. [0027] to page 5, Par. No. [0030]; page 7, table 4; examples 7 to 9 (Family: none)	1-5 6, 7	X Y	JP 2000-026623 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; page 5, Par. No. [0018] to page 6, Par. No. [0026]; page 7, Par. No. [0034] (Family: none)	1-5 6, 7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y	JP 11-323113 A (Shimadzu Corp.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; pages 3 to 4, Par. No. [0017]; page 4, Par. No. [0027] to page 5, Par. No. [0030]; page 7, table 4; examples 7 to 9 (Family: none)	1-5 6, 7									
X Y	JP 2000-026623 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; page 5, Par. No. [0018] to page 6, Par. No. [0026]; page 7, Par. No. [0034] (Family: none)	1-5 6, 7									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* 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 document 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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>											
<p>Date of the actual completion of the international search 08 August, 2003 (08.08.03)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 26 August, 2003 (26.08.03)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08515

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1029890 A2 (Mitsui Chemicals Inc.), 23 August, 2000 (23.08.00), Claims; page 3, Par. Nos. [0012] to [013]; page 4, Par. No. [0016]; pages 4 to 5, Par. Nos. [0023] to [0025]; page 5 to 6, Par. Nos. [0033] to [0037]; page 7, Par. Nos. [0047] to [0048] & JP 2000-302956 A Pages 3 to 4, Par. Nos. [0013] to [0014]; page 4, Par. No. [0017]; page 5, Par. Nos. [0024] to [0026]; page 6, Par. Nos. [0034] to [0038]; page 7, Par. Nos. [0046] to [0047] & KR 200058110 A	1-5 6,7
X Y	JP 2001-106806 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims; page 3, Par. No. [0008]; page 5, Par. No. [0018]; page 6, Par. Nos. [0020] to [0023]; page 7, Par. Nos. [0028] to [0031] (Family: none)	1-5 6,7
Y	JP 01-294429 A (Isao NAKAMURA), 28 November, 1989 (28.11.89), Claims; page 6; Fig. 1	6,7
Y	JP 05-162747 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 June, 1993 (29.06.93), Claims; page 4; Fig. 1 (Family: none)	6,7
Y	JP 10-001143 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims; page 2, Par. Nos. [0006] to [0007]; page 4; Fig. 1 (Family: none)	6,7
A	JP 07-257660 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims; page 4, Par. No. [0020] (Family: none)	1-7
A	JP 10-036650 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2002-001890 A (Asahi Kasei Corp.), 08 January, 2002 (08.01.02), Claims; page 8, Par. No. [0034] (Family: none)	1-7


## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08515

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-059524 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2002-080703 A (Riken Vitamin Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08J5/18 B32B27/36 B65D65/40 B65D65/46 B65D83/08 // C08L67:04		
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 <sup>7</sup> C08J5/18 B32B27/36 B65D65/40 B65D65/46 B65D83/08 C08L67/04		
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	1926-1996年	
日本国公開実用新案公報	1971-2003年	
日本国実用新案登録公報	1996-2003年	
日本国登録実用新案公報	1994-2003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)		
CAS ONLINE		
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 Y	JP 11-323113 A (株式会社島津製作所) 1999. 1 1. 26, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0017】, 第4頁【0 027】-第5頁【0030】, 第7頁表4実施例7-9 (ファミ リーなし)	1-5 6, 7
X Y	JP 2000-026623 A (旭化成工業株式会社) 200 0. 01. 25, 特許請求の範囲, 第5頁【0018】-第6頁 【0026】, 第7頁【0034】 (ファミリーなし)	1-5 6, 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input 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	「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	08. 08. 03	国際調査報告の発送日
		26.08.03
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J   9272
日本国特許庁 (ISA/JP)	天野 宏樹	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3456	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 1029890 A2 (Mitsui Chemicals, Inc.) 2000. 08. 23, 特許請求の範囲, 第3頁 [0012] - [0013], 第4頁 [0016], 第4-5頁 [0023] - [0025], 第5-6頁 [0033] - [0037], 第7頁 [0047] - [0048] & JP 2000-302956 A, 第3-4頁 [0013] - [0014], 第4頁 [0017], 第5頁 [0024] - [0026], 第6頁 [0034] - [0038], 第7頁 [0046] - [0047] & KR 2000058110 A	1-5 6, 7
X Y	JP 2001-106806 A (旭化成工業株式会社) 2001. 04. 17, 特許請求の範囲, 第3頁 [0008], 第5頁 [0018], 第6頁 [0020] - [0023], 第7頁 [0028] - [0031] (ファミリーなし)	1-5 6, 7
Y	JP 01-294429 A (中村 功) 1989. 11. 28, 特許請求の範囲, 第6頁第1図 (ファミリーなし)	6, 7
Y	JP 05-162747 A (大日本印刷株式会社) 1993. 06. 29, 特許請求の範囲, 第4頁図1 (ファミリーなし)	6, 7
Y	JP 10-001143 A (三井東圧化学株式会社) 1998. 01. 06, 特許請求の範囲, 第2頁 [0006] - [0007], 第4頁図1 (ファミリーなし)	6, 7
A	JP 07-257660 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 10. 09, 特許請求の範囲, 第4頁 [0020] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-036650 A (三井東圧化学株式会社) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-001890 A (旭化成株式会社) 2002. 01. 08, 特許請求の範囲, 第8頁 [0034] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-059524 A (三井化学株式会社) 2002. 02. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-080703 A (理研ビタミン株式会社) 2002. 03. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7