

(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
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/012012 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 25/04 (2006.01) *B65D 1/26* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065538
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 12 日(12.06.2014)
- (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 2013-154567 2013 年 7 月 25 日(25.07.2013) JP
- (71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤里 正(SAWASATO Tadashi); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 中里 利勝(NAKAZATO Toshikatsu); 〒3700426 群馬県太田市世良田町 3 0 1 5 番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場 (太田) 内 Gunma (JP). 廣川 裕志(HIROKAWA Yasushi); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 武井 淳(TAKEI Atsushi); 〒2478510 神奈川県鎌倉市台二丁目 1 3 番 1 号 電気化学工業株式会社 大船工場内 Kanagawa (JP). 長野 利生(NAGANO Toshi-
io); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1
- 番 1 号 日本橋三井タワー 電気化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 園田 吉隆, 外(SONODA Yoshitaka et al.); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 新宿三井ビル 3 4 階 園田・小林特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN SHEET, AND CONTAINER PRODUCED FROM SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂シートおよびその容器

(57) Abstract: Provided are: a thermoplastic resin sheet which keeps good moldability, practical strength and seal strength to a lid material, has a good water vapor barrier property and excellent notch cracking performance that is applicable to various notch forms, and has an excellent interlayer adhesion property; and a container produced from the thermoplastic resin sheet. A thermoplastic resin sheet which contains a mixed resin layer containing a styrene resin and an olefin resin as resin components, wherein the contents of the styrene resin and the olefin resin in the thermoplastic resin sheet are 70 to 95 mass% and 30 to 5 mass%, respectively, and the styrene resin in the mixed resin layer contains polystyrene having a mass average molecular weight of 270000 to 370000.

(57) 要約: 良好な成形加工性、実用強度、蓋材とのシール強度を確保しながら、さらに良好な水蒸気バリア性に加え、様々なノッチ形式にも対応可能な優れたノッチ割れ性能を実現した、層間密着性に優れる熱可塑性樹脂シート及びその容器を提供する。 スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを樹脂成分として含む混合樹脂層を含む熱可塑性樹脂シートであって、前記熱可塑性樹脂シート中のスチレン系樹脂が 70～95 質量%であり、オレフィン系樹脂が 30～5 質量%であり、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が質量平均分子量 270000～370000 であるポリスチレンを含む熱可塑性樹脂シートとする。



WO 2015/012012 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂シートおよびその容器

技術分野

[0001] 本発明は熱可塑性樹脂シートおよびその容器に関する。

背景技術

[0002] 食品容器、飲料容器、工業用容器（各種トレーを含む）、ブリスターパック等の各種包材用途に、ポリスチレン系シートが幅広く用いられている。この中で、油性スナック食品、乳製品といった食品容器は水蒸気バリア性を必要とする。スチレン系樹脂層を両外層として、その内部に接着層を介してポリプロピレン等のオレフィン系樹脂層を設けて水蒸気バリア性を付与し、内容物の吸湿等による品質低下を抑えた多層樹脂シートや風味保存性を付与する為に内層にポリエステル樹脂層を有する多層樹脂シートが特許文献１～４に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０００－３５１１８６号公報

特許文献２：特開２０００－２６３７２９号公報

特許文献３：特開平１１－１３８７０５号公報

特許文献４：特開平１１－５８６３２号公報

[0004] 前述の多層樹脂シートはスチレン系樹脂層と水蒸気バリア層を積層させるべく、これらの間に接着層を設ける必要がある。しかし、総じて接着層の原料は高価な為、優れた汎用性を実現するには接着層を設けず、良好な水蒸気バリア性およびスチレン系樹脂層との層間密着性を実現することが望ましい。一方、水蒸気バリア層に用いる樹脂として汎用性が高いものの一つにポリオレフィン系樹脂が挙げられる。しかし、ポリオレフィン系樹脂は高い靱性を有するため、ポリオレフィン系樹脂を含む多層シートは、ポーション容器等のノッチ導入部で容易に割れる性能（以下、ノッチ割れ性能と略す）を必

要とする食品容器には適用が困難になる。

[0005] この問題を解決すべく、シートのノッチ形成面側のスチレン樹脂層近傍にポリオレフィン系樹脂層を偏らせて配置させ、ノッチを入れると同時に層を完全に断ち切ることで、ノッチ割れ性能を確保する手段がある。しかしながら、ノッチの入り方は様々であり、直線状にノッチが入る形式と、破線状にノッチが入る形式（この形式は、ノッチによる切れ込みが入る部分と、切れ込みが入らない部分が共存する形式を示す）等がある。破線状にノッチが入る場合、オレフィン系樹脂層が完全に断ち切られない領域が存在する為、前述の手法では、良好なノッチ割れ性の発現が困難になる。この問題に対し、オレフィン系樹脂層を適度に脆化させる手段があるが、これまで、ノッチ割れ性能、層間密着性、実用強度、水蒸気バリア性の両立が困難だった。

発明の概要

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、良好な成形加工性、実用強度、蓋材とのシール強度を確保しながら、さらに良好な水蒸気バリア性を有する熱可塑性樹脂シートを提供することを目的とする。また、接着層を介して水蒸気バリア性樹脂層を配した従来の多層シートと比較して安価に製造でき、様々なノッチ形式にも対応可能な優れたノッチ割れ性能を有する層間密着性に優れた熱可塑性樹脂シートを提供することを目的とする。更に、上記熱可塑性樹脂シートを用いて形成される容器を提供することも目的とする。

[0007] すなわち、本発明者は、上記課題を解決すべく様々な樹脂を用いて鋭意研究した結果、スチレン系樹脂にオレフィン系樹脂を分散混合させた混合樹脂を用い、スチレン系樹脂に含まれるポリスチレンの質量平均分子量を270000～370000とすると、異なる種類の樹脂の接着層を介在させなくとも十分な層間接着性を達成することができ、しかも水蒸気バリア性にも優れる上に、様々なノッチ形式にも対応可能な優れたノッチ割れ性能を実現した熱可塑性樹脂シートを得ることが可能になることを知見し、本発明を完成するに至った。

[0008] よって、本発明によれば、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを樹脂成

分として含む混合樹脂層を含む熱可塑性樹脂シートであって、前記熱可塑性樹脂シート中のスチレン系樹脂が70～95質量%であり、オレフィン系樹脂が30～5質量%であり、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が質量平均分子量270000～370000であるポリスチレンを含む熱可塑性樹脂シートが提供される。

[0009] 上記において、好ましい実施態様では、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が、前記ポリスチレンの他にハイインパクトポリスチレンとスチレン系熱可塑性エラストマーとを更に含む。また、好ましい実施態様では、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が、樹脂成分として10～70質量%の前記ポリスチレンと、5～70質量%のハイインパクトポリスチレンと、1～10質量%のスチレン系熱可塑性エラストマーとを含む。また、好ましい実施態様では、スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレンとブタジエンの共重合体の水添物、スチレンとイソプレンの共重合体の水添物、スチレンとブタジエンとイソプレンの共重合体の水添物、スチレンービニルイソペン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上である。また、好ましい実施態様では、オレフィン系樹脂がポリプロピレンである。

[0010] 本発明の一実施態様では、スチレン系樹脂を含むスチレン樹脂層を前記混合樹脂層に積層してなる。

[0011] 上記において、好ましい実施態様では、スチレン樹脂層に含まれるスチレン系樹脂が、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上の樹脂である。

[0012] 本発明の一実施態様では、混合樹脂層とスチレン樹脂層の間に中間層が介在され、該中間層がポリスチレンとハイインパクトポリスチレンとスチレン系熱可塑性エラストマーとを含むスチレン系樹脂と、オレフィン系樹脂とを更に含み、前記中間層のオレフィン系樹脂が3～15質量%である。

[0013] 上記において、好ましい実施態様では、混合樹脂層と中間層とスチレン樹脂層の厚みの比（混合樹脂層/中間層/スチレン樹脂層）が、50～90%/5～25%/5～25%である。また、好ましい実施態様では、シートの厚

みが0. 2 mm～3 mmである。

[0014] 本発明の他の態様によれば、上記の熱可塑性樹脂シートを成形してなる成形容器が提供される。

[0015] 本発明の熱可塑性樹脂シートを用いることにより、層間剥離せずに良好な成形加工性、実用強度、蓋材とのシール強度を実現しつつ、良好な水蒸気バリア性と様々なノッチ形式にも対応可能な優れたノッチ割れ性の両立を実現することが可能となる。また、本発明の熱可塑性樹脂多層シートを用いた容器においても、前記特性を実現することから、水蒸気バリア性、ノッチ割れ性を必要とする各種用途に好適に利用することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明に係る熱可塑性樹脂シートは、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを含む混合樹脂層を必須に含むが、別の層を含むか否か、別の層を含む場合には如何なる層を含むかによって、様々な実施形態を取る。以下、熱可塑性樹脂シートの種々の実施形態を説明し、ついで熱可塑性樹脂シートの製造及び容器について説明するが、一実施形態について説明した特定の説明が他の実施形態についても当てはまる場合には、他の実施形態においてはその説明を省略している。

[0017] [第一実施形態]

本発明の第一実施形態に係る熱可塑性樹脂シートは、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを樹脂成分として含む混合樹脂層のみからなる単層の熱可塑性樹脂シートであって、前記熱可塑性樹脂シート中のスチレン系樹脂が70～95質量%であり、オレフィン系樹脂が30～5質量%であり、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が質量平均分子量270000～370000であるポリスチレンを含む熱可塑性樹脂シートである。

[0018] <混合樹脂層>

混合樹脂層は、水蒸気バリア性をシートに付与するために重要な層で、基本的には、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂の樹脂混合物から形成される。混合樹脂層は、単層または多層であり得る。

- [0019] スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンとアクリル酸エステルとの共重合体、スチレンとメタクリル酸エステルの共重合体の他、スチレンとブタジエンの共重合体またはその水添物、スチレンとイソプレンの共重合体またはその水添物、スチレンとブタジエンとイソプレンの共重合体またはその水添物、スチレン-ビニルイソプレンの共重合体またはその水添物等のスチレン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。
- [0020] なかでも、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。
- [0021] オレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリ α -オレフィン、ターポリマー（三元共重合体）等が挙げられる。特に使用を限定するものではないが、水蒸気バリア性、成形加工性、剛性等のバランスに優れるホモポリプロピレンの使用が好ましい。
- [0022] 本発明の熱可塑性樹脂シートの混合樹脂層に用いられるスチレン系樹脂は、質量平均分子量が270000～370000の範囲を満たすポリスチレンを含有する。270000を下回ると、流動性が高すぎてしまい、混合時におけるオレフィン系樹脂の分散・混合性が低下しノッチ割れ性が悪化する為、好ましくない。370000を上回ると、流動性が低下しすぎてしまい、成形加工性が悪化する為、好ましくない。より好ましい範囲は、280000～350000である。
- [0023] 本発明の熱可塑性樹脂シートで、スチレン系樹脂のシート全体における含有比率は、70～95質量%である事が好ましい。スチレン系樹脂の含有比率が95質量%を上回ると、水蒸気バリア性が悪化し、スチレン系樹脂の含有比率が70質量%を下回ると、ノッチ割れ性能が悪化する為、好ましくない。スチレン系樹脂の含有比率のより好ましい範囲は、75～92質量%である。

[0024] 本発明の熱可塑性樹脂シートで、オレフィン系樹脂のシート全体における含有比率は、5～30質量%である事が好ましい。オレフィン系樹脂の含有比率が30質量%を上回るとノッチ割れ性が悪化し、オレフィン系樹脂の含有比率が5質量%を下回ると水蒸気バリア性が悪化する為、好ましくない。オレフィン系樹脂の含有比率のより好ましい範囲は、8～25質量%である。

[0025] 前述の混合樹脂層に用いられるスチレン系樹脂の使用形態として、ポリスチレンとハイインパクトポリスチレンと熱可塑性エラストマーとを主成分とする事が好ましく、さらに好ましくは、混合樹脂層に占めるスチレン系樹脂100質量%とした場合、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレン系熱可塑性エラストマーをそれぞれ10～70質量%、5～70質量%、1～10質量%の範囲を同時に満たしながら含有することが好ましい。スチレン系熱可塑性エラストマーの含有比率が1質量%未満では、オレフィン系樹脂の分散性が低下し、ノッチ割れ性能の悪化に繋がる。10質量%を上回るとシートが軟質化しすぎてしまい、剛性の悪化、ノッチ割れ性能の悪化に繋がる為、好ましくない。

[0026] 本発明の熱可塑性樹脂シートで使用される熱可塑性エラストマーは、前述するオレフィン系樹脂の分散性を向上させる目的で、スチレンとブタジエン共重合体の水添物、スチレンとイソプレン共重合体の水添物、スチレンとブタジエンとイソプレン共重合体の水添物、スチレン-ビニルイソプレン共重合体より選ばれる少なくとも1種類以上であることが好ましい。

[0027] 混合樹脂層は、その目的と用途に応じ、実用物性を損なわない範囲で、酸化防止材、紫外線吸収剤、滑剤等の添加剤の他、樹脂ビーズ、シリカビーズ、石英ビーズ、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック等の充填剤、顔料等を添加することができる。特に添加量を限定するものではないが、混合樹脂層100質量%中に対し、10質量%以内である事が好ましい。

[0028] [第二実施形態]

本発明の熱可塑性樹脂シートは、前述の混合樹脂層のみで構成される単層シートとしても使用することが可能だが、当該シートを使用した容器と蓋材との良好なシール強度を実現する上で、前述の混合樹脂層の両面にスチレン系樹脂を主体とするスチレン樹脂層を付与することが好ましい。

[0029] すなわち、本発明の第二実施形態に係る熱可塑性樹脂シートは、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを樹脂成分として含む混合樹脂層を含み、スチレン系樹脂を含むスチレン樹脂層を前記混合樹脂層に積層してなる熱可塑性樹脂シートであって、前記熱可塑性樹脂シート中のスチレン系樹脂が70～95質量%であり、オレフィン系樹脂が30～5質量%であり、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が質量平均分子量270000～370000であるポリスチレンを含む熱可塑性樹脂シートである。

[0030] <スチレン樹脂層>

スチレン樹脂層に用いるスチレン系樹脂としては、前述の混合樹脂層に用いることが可能なスチレン系樹脂より選ばれる少なくとも1種類以上の樹脂を同様に使用する事が可能であり、成形加工性、シート外観、ノッチ割れ性能を損なわない範囲で使用する事ができる。より好ましくは、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンとブタジエンの共重合体より選ばれる少なくとも1種類以上の樹脂であり、より好ましくは、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンとブタジエンの共重合体より選ばれる少なくとも1種類以上の樹脂を均一化した上で、使用することが好ましい。

[0031] スチレン樹脂層は、その目的と用途に応じ、実用物性を損なわない範囲で、酸化防止材、紫外線吸収剤、滑剤等の添加剤の他、樹脂ビーズ、シリカビーズ、石英ビーズ、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック等の充填剤、顔料等を添加することができる。特に添加量を限定するものではないが、スチレン樹脂層100質量%中に対し、10質量%以内である事が好ましい。

[0032] [第三実施形態]

スチレン系樹脂を主体とするスチレン樹脂層を用いる場合、混合樹脂層と

の層間密着性を向上させる目的で、混合樹脂層とスチレン樹脂層の間に中間層を付与することができる。中間層に用いるスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂共に、前述の混合樹脂層に用いることができるスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂を同様に使用する事が可能であり、成形加工性、シート外観、強度、剛性、ノッチ割れ性能を損なわない範囲で使用する事ができる。

[0033] すなわち、本発明の第三実施形態に係る熱可塑性樹脂シートは、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを樹脂成分として含む混合樹脂層を含み、スチレン系樹脂を含むスチレン樹脂層を前記混合樹脂層に積層してなり、混合樹脂層とスチレン樹脂層の間にスチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを含む中間層が介在される熱可塑性樹脂シートであって、前記熱可塑性樹脂シート中のスチレン系樹脂が70～95質量%であり、オレフィン系樹脂が30～5質量%であり、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が質量平均分子量270000～370000であるポリスチレンを含む熱可塑性樹脂シートである。

[0034] <中間層>

中間層に用いるオレフィン系樹脂の含有比率としては、中間層100質量%に対し3～15質量%である事が好ましい。3質量%未満では、中間層と混合樹脂層との層間密着性が低下し、15質量%を上回ると中間層とスチレン樹脂層との層間密着性が低下する為、好ましくない。

[0035] 第三の実施形態において、混合樹脂層と中間層とスチレン樹脂層の厚みの比（混合樹脂層／中間層／スチレン樹脂層）は、シートの全厚にも依るが、50～90％／5～25％／5～25％である事が好ましい。混合樹脂層の厚みが50％を下回ると、水蒸気バリア性とノッチ割れ性が十分に得られず、90％を超えると中間層、スチレン樹脂層が薄くなり過ぎてしまい、メルトフラクチャー等によるシート外観の不良を生じ易くなる為、好ましくない。より好ましい混合樹脂層と中間層とスチレン樹脂層の厚みの比は、50～86％／7～25％／7～25％であり、さらに好ましくは、54～86％／7～23％／7～23％である。

[0036] 中間層は、その目的と用途に応じ、実用物性を損なわない範囲で、酸化防止材、紫外線吸収剤、滑剤等の添加剤の他、樹脂ビーズ、シリカビーズ、石英ビーズ、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック等の充填剤、顔料等を添加することができる。特に添加量を限定するものではないが、中間層100質量%中に対し、10質量%以内である事が好ましい。

[0037] [熱可塑性樹脂シート]

本発明の熱可塑性樹脂シートは、押出機を用いて熔融した樹脂を各種シート状に押出成形するTダイ製膜法、環状のダイより押出成形するインフレーション製膜法（チューブラー法）、カレンダー製膜法等の各種シート製造法で好適に製造する事ができる。さらに、前述するシートは、必要に応じロール速度差、テンター延伸機等を用いた縦延伸（※生産方向への延伸）、横延伸（縦延伸と直交する方向の延伸）を実施することも可能である。本発明の熱可塑性樹脂シートの好適な厚みは、0.2mm～3mmであり、より好ましくは0.2mm～2mmである。0.2mm未満では、十分な水蒸気バリア性、剛性が得られず、3mmを上回ると、真空成形等の容器成形時の成形加工性が悪化する為、好ましくない。

[0038] 本発明の熱可塑性樹脂シートは、好ましくは、実用上、剥離せず、より好ましくは、意図的に剥離操作を試みても容易に剥離しない層間密着性を有する。本発明の熱可塑性樹脂シートの引張弾性率の好ましい範囲としては、1400MPa以上、2000MPa未満である。1400MPa未満では剛性が低下しすぎてしまい、成形容器がつぶれ易くなる等の問題が発生し易くなる。2000MPa以上では、強度が低下しすぎてしまい、成形容器が破損し易くなる等の問題が発生し易くなる。本発明の熱可塑性樹脂シートの引張伸度の好ましい範囲としては、50%以上、150%未満である。50%未満では強度が低下しすぎてしまい、成形容器が破損し易くなる等の問題が発生し易くなる。150%以上では、剛性が低下しすぎてしまい、成形容器がつぶれ易くなる等の問題が発生し易くなる他、ノッチ割れ性能の低下にも繋がる為、好ましくない。本発明の熱可塑性樹脂シートのデュポン衝撃強度

の好ましい範囲としては、 1.0 J 以上である。 1.0 J 未満では、耐衝撃性が低下し過ぎてしまい、成形容器が破損し易くなる等の問題が発生し易くなる。本発明の熱可塑性樹脂シートの水蒸気透過率の好ましい範囲としては、 $6.0\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満であり、より好ましくは $4.0\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満である。 $6.0\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以上では、水蒸気を透過しすぎてしまい、該シートを使用した容器に内包する成分の水分量変化が顕著になる為、好ましくない。本発明の熱可塑性樹脂シートに対する蓋材のシール強度における好ましい範囲としては、 3.0 N 以上、 4.0 N 未満である。 3.0 N 未満では、該シートを使用した容器に対し、シールした蓋材がはがれ易くなる為好ましくない。 4.0 N 以上では、該シートを使用した容器に対し、シールした蓋材が剥がれ難くなる為好ましくない。本発明の熱可塑性樹脂シートのノッチ割れ性能は、実線状にノッチを入れた場合、破線状にノッチを入れた場合のいずれにおいても、ノッチ部での1回の折り曲げ回数で、シートが破断する事が好ましい。

[0039] [成形容器]

本発明の熱可塑性樹脂シートは、真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プレス成形法、熱板成形法等、公知の熱成形法等により各種容器にすることができる。本発明の熱可塑性樹脂シートを使用した容器は、食品容器、飲料容器、医薬品容器、日用品容器等、各種容器に好適に使用することができる。

実施例

[0040] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0041] 実施例等で使用した原料を以下にまとめる。

[0042] [ポリスチレン]

・東洋スチレン株式会社製 “トーヨースチロール HRM18” (質量平均分子量： 290000)

・東洋スチレン株式会社製 “トーヨースチロール HRM23” (質量平均分子量： 290000)

子量：340000)

・東洋スチレン株式会社製“トーヨースチロール G200C”(質量平均

分子量：260000)

・東洋スチレン株式会社製“トーヨースチロール HRM48N”(質量平均

分子量：380000)

・東洋スチレン株式会社製“トーヨースチロール HRM40”(質量平均

分子量：360000)

[ハイインパクトポリスチレン]

・東洋スチレン株式会社製“トーヨースチロール E640N”

・東洋スチレン株式会社製“トーヨースチロール H850N”

[スチレン系熱可塑性エラストマー]

・旭化成ケミカルズ株式会社製“タフテック P2000 (スチレンとブタジエンの共重合体の水添物)”

・JSR株式会社製“TR2000 (スチレンとブタジエンの共重合体)”

・クラレ株式会社製“ハイブラー7350 (スチレンとイソプレンの共重合体の水添物)”

・クラレ株式会社製“セプトンS2104 (スチレンとイソプレンの共重合体の水添物)”

[0043] <実施例1 (第一実施形態の構成)>

φ65mm単軸押出機を使用し、フィードブロック法により、コートハンガー方式のTダイ(幅550mm)を用いて、混合樹脂層を有する熱可塑性樹脂シートを得た。

[0044] ここで、混合樹脂層には、H850N、HRM23、P2000及びF107DJとをペレット状態で十分混合したものをを用いた。

<実施例2 (第二実施形態の構成)>

φ65mm単軸押出機と40mm単軸押出機を使用し、フィードブロック法により、コートハンガー方式のTダイ(幅550mm)を用いて、スチレン樹脂層/混合樹脂層/スチレン樹脂層の層構成を有する熱可塑性樹脂シートを

得た。

[0045] ここで、混合樹脂層には、E 6 4 0 N、H R M 1 8、P 2 0 0 0 及び F 1 0 7 D J とをペレット状態で十分混合したものを用い、スチレン樹脂層には、H R M 2 3 及び E 6 4 0 N を用いた。

<実施例 3 ～ 8（第三実施形態の構成）>

φ 6 5 mm 単軸押出機と 2 台の φ 4 0 mm 単軸押出機を使用し、フィードブロック法により、コートハンガー方式の T ダイ（幅 5 5 0 mm）を用いて、スチレン樹脂層／中間層／混合樹脂層／中間層／スチレン樹脂層の層構成を有する熱可塑性樹脂シートを得た。表 1 および表 2 に、熱可塑性樹脂シートの各層における原料配合比、層比、厚み等の特徴をまとめた。

[0046] ここで、混合樹脂層には、H 8 5 0 N または E 6 4 0 N、H R M 2 3、H R M 1 8 または H R M 4 0、# 7 3 5 0、P 2 0 0 0 または S 2 1 0 4 及び F 1 0 7 D J とをペレット状態で十分混合したものを用い、中間層には、H 8 5 0 N または E 6 4 0 N、H R M 2 3、H R M 1 8 または G 2 0 0 C、# 7 3 5 0、P 2 0 0 0 または S 2 1 0 4 及び F 1 0 7 D J とをペレット状態で十分混合したものを用い、スチレン樹脂層には、H R M 1 8 または G 2 0 0 C 及び H 8 5 0 N または E 6 4 0 N 及び 7 3 0 L を用いた。

[0047] <比較例 1 ～ 6>

実施例の製法を参考に、熱可塑性樹脂シートを作製した。各シートにおける各層の原料配合比、層比、厚み等、構造上の特徴を表 3 および表 4 にまとめた。

[0048]

[表1]

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
熱可塑性 シート の構造	混合樹脂層(A)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂	H850N … 45 HRM23 … 30 P2000 … 7 F107DJ … 18	E640N … 41 HRM18 … 30 P2000 … 9 F107DJ … 20	H850N … 12 HRM23 … 55 #7350 … 8 F107DJ … 25	H850N … 67 HRM18 … 20 P2000 … 3 F107DJ … 10
	中間層(B)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂			H850N … 42 HRM23 … 40 #7350 … 6 F107DJ … 12	H850N … 60 HRM18 … 32 P2000 … 3 F107DJ … 5
	スチレン層(C)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン-ブタジエン共重合体		E640N … 80 HRM23 … 20	H850N … 100	H850N … 50 HRM18 … 40 730L … 10
	各層の厚みの比(混合樹脂層/中間層/スチレン樹脂層) [%]		100/0/0	80/0/20	60/20/20	80/10/10
	シートの厚み [mm]		0.7	0.5	0.55	1.5
	シート100質量%中におけるオレフィン系樹脂の含有比率 [質量%]		18	16	17.4	8.5
	シート100質量%中におけるスチレン系樹脂の含有比率 [質量%]		82	84	82.6	91.5
	混合樹脂層のスチレン系樹脂中に含まれるポリスチレンの質量平均分子量 [g/mol]		340000	290000	340000	290000
	層間密着性 [-]		-	可	可	良
	引張弾性率(MD) [MPa]		1620	1550	1780	1650
熱可塑性 シート の物性	引張弾性率(TD) [MPa]		1530	1480	1670	1500
	引張伸度(MD) [%]		70	90	60	60
	引張伸度(TD) [%]		70	110	80	80
	デュボン衝撃強度 [J]		2.1	1.6	1.0	2.9
	水蒸気バリア性	水蒸気透過率 [g/m ² ·day]	3.4	3.8	2.9	3.0
		判定	良	良	良	良
	シール性	シール強度 [N]	3.1	3.6	3.3	3.9
		判定	良	良	良	良
	ノッチ割れ性	実線状ノッチに対するノッチ割れ性	良	良	良	良
		破線状ノッチに対するノッチ割れ性	良	良	良	良
			良	良	良	良
			良	良	良	良
			良	良	良	良

[表2]

【表2】

			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
熱可塑性 シート の構造	混合樹脂層(A)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂	H850N … 35 HRM18 … 40 P2000 … 5 F107DJ … 20	H850N … 20 HRM23 … 50 #7350 … 5 F107DJ … 25	E640N … 35 HRM18 … 40 P2000 … 5 F107DJ … 20	H850N … 5 HRM40 … 70 S2104 … 5 F107DJ … 20
	中間層(B)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂	H850N … 45 HRM18 … 40 P2000 … 5 F107DJ … 10	H850N … 42 HRM23 … 40 #7350 … 5 F107DJ … 13	E640N … 55 HRM18 … 30 P2000 … 5 F107DJ … 10	H850N … 10 G200C … 75 S2104 … 5 F107DJ … 10
	スチレン層(C)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン-ブタジエン共重合体	H850N … 75 G200C … 25	H850N … 75 G200C … 25	E640N … 60 G200C … 30	H850N … 10 G200C … 90
	各層の厚みの比(混合樹脂層/中間層/スチレン樹脂層) [%]		70/15/15	84/8/8	60/20/20	70/15/15
	シートの厚み [mm]		0.6	0.9	0.55	0.68
	シート100質量%中におけるオレフィン系樹脂の含有比率 [質量%]		15.5	22	14	15.5
	シート100質量%中におけるスチレン系樹脂の含有比率 [質量%]		84.5	78	86	84.5
	混合樹脂層のスチレン系樹脂中に含まれるポリスチレンの質量平均分子量 [g/mol]		290000	340000	290000	360000
	層間密着性 [-]		良	可	良	可
	引張弾性率(MD) [MPa]		1740	1750	1730	1950
熱可塑性 シート の物性	引張弾性率(TD) [MPa]		1580	1610	1600	1910
	引張伸度(MD) [%]		70	50	80	50
	引張伸度(TD) [%]		90	60	90	50
	デュボン衝撃強度 [J]		1.7	2.5	1.6	1.7
	水蒸気バリア性	水蒸気透過率 [g/m ² ·day]	3.8	2.3	3.9	3.5
		判定	良	良	良	良
	シール性	シール強度 [N]	3.7	3.7	3.6	3.2
		判定	良	良	良	良
	ノッチ割れ性	実線状ノッチに対するノッチ割れ性	良	良	良	良
		破線状ノッチに対するノッチ割れ性	良	良	良	良
			良	良	良	良
			良	良	良	良
			良	良	良	良

[0049]

[表3]

【表3】

			比較例1	比較例2	比較例3
熱可塑性 シート の構造	混合樹脂層(A)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハイインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂	H850N … 40 G200C … 35 P2000 … 5 F107DJ … 20	H850N … 10 HRM18 … 30 P2000 … 10 F107DJ … 40	H850N … 35 HRM48N … 45 P2000 … 5 F107DJ … 15
	中間層(B)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハイインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂	H850N … 45 G200C … 40 P2000 … 5 F107DJ … 10	H850N … 30 HRM18 … 45 P2000 … 5 F107DJ … 20	H850N … 60 G200C … 30 P2000 … 3 F107DJ … 7
	スチレン樹脂層(C)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハイインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン-ブタジエン共重合体	H850N … 75 G200C … 20	H850N … 75 G200C … 20	H850N … 60 G200C … 30 730L … 10
	各層の厚みの比(混合樹脂層/中間層/スチレン樹脂層) [%]		40/30/30	80/10/10	70/15/15
	シートの厚み [mm]		0.9	1.0	0.6
	シート100質量%におけるオレフィン系樹脂の含有比率 [質量%]		11	34	11.5
	シート100質量%におけるスチレン系樹脂の含有比率 [質量%]		89	66	88.5
	混合樹脂層のスチレン系樹脂中に含まれるポリスチレンの質量平均分子量 [g/mol]		260000	290000	380000
熱可塑性 シート の物性	層間密着性 [-]		良	不良	押出不可
	引張弾性率(MD) [MPa]		1750	1660	
	引張弾性率(TD) [MPa]		1650	1510	
	引張伸度(MD) [%]		50	30	
	引張伸度(TD) [%]		60	10	
	デュボン衝撃強度 [J]		2.2	0.9	
	水蒸気バリア性	水蒸気透過率 [g/m ² ·day]	4.0	0.15	
	判定		可	良	
	シール性	シール強度 [N]	3.8	4.3	
	判定		良	不良	
	ノッチ割れ性	実線状ノッチに対するノッチ割れ性	不良	不良	
		破線状ノッチに対するノッチ割れ性	不良	不良	

[表4]

【表4】

			比較例4	比較例5	比較例6
熱可塑性 シート の構造	混合樹脂層(A)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハイインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂	H850N … 80 F107DJ … 20	G200C … 75 TR2000 … 5 F107DJ … 20	E640N … 70 HRM23 … 30
	中間層(B)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハイインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン系熱可塑性エラストマー オレフィン系樹脂			
	スチレン樹脂層(C)の配合 (使用原料 … 含有比率 [質量%])	ハイインバクトポリスチレン ポリスチレン スチレン-ブタジエン共重合体		H850N … 75 G200C … 20	
	各層の厚みの比(混合樹脂層/中間層/スチレン樹脂層) [%]		100/0/0	80/0/20	100/0/0
	シートの厚み [mm]		0.15	0.6	0.75
	シート100質量%におけるオレフィン系樹脂の含有比率 [質量%]		20	16	0
	シート100質量%におけるスチレン系樹脂の含有比率 [質量%]		80	84	100
	混合樹脂層のスチレン系樹脂中に含まれるポリスチレンの質量平均分子量 [g/mol]		-	260000	340000
熱可塑性 シート の物性	層間密着性 [-]		—	不良	—
	引張弾性率(MD) [MPa]		1600	1890	1700
	引張弾性率(TD) [MPa]		1480	1790	1610
	引張伸度(MD) [%]		30	10	60
	引張伸度(TD) [%]		40	10	70
	デュボン衝撃強度 [J]		測定不可	0.6	2.0
	水蒸気バリア性	水蒸気透過率 [g/m ² ·day]	4.0	3.7	8.5
	判定		可	良	不良
	シール性	シール強度 [N]	4.6	2.4	3.1
	判定		不良	不良	良
	ノッチ割れ性	実線状ノッチに対するノッチ割れ性	不良	不良	良
		破線状ノッチに対するノッチ割れ性	不良	不良	良

[0050] [質量平均分子量の測定]

ポリスチレンの分子量は下記のGPC測定装置、及び条件で測定した。

装置名：高速GPC装置 HLC-8220（東ソー株式会社製）

カラム：P L g e l M I X E D - B を 3 本 直 列

温度：4 0 °C

検出：示差屈折率

溶媒：テトラヒドロフラン

濃度：2 w t %

検量線：標準ポリスチレン（P L 社製）を用いて作製し、ポリスチレン換算値で質量平均分子量を測定した。

[0051] [層間密着性の評価]

シートの意図的な剥離操作を実施し、以下の基準に従い、優劣を判定した。

良：容易に剥離しない。

可：層界面を示唆する剥離界面の存在を認めるが、広域に剥離が伝播しない。

不良：層間剥離が、広域に及ぶ。

[0052] [引張弾性率、引張伸度の測定]

引張弾性率、引張伸度は、シートの生産方向（以後、M D と略す）と、生産方向と直交する方向（以後、T D と略す）のそれぞれの方向について、東洋精機社製ストログラフ V E 1 D を使用し、J I S K 7 1 2 7 に従い、引張速度 5 m m / m i n で測定した。

[0053] [デュポン衝撃強度]

デュポン衝撃強度は、東洋精機社製デュポン衝撃機を使用し、突端半径 7 . 9 m m の撃芯を使用し、A S T M D 2 7 9 4 に従い、測定した。

[0054] [水蒸気透過率の測定]

水蒸気透過率は、S y s t e c h I n s t r u m e n t s 社製 L 8 0 - 5 0 0 0 型水蒸気透過度計を使用し、J I S K 7 1 2 9 に従い、温度 4 0 °C 、湿度 9 0 % の条件下で測定した。測定値は、以下の基準に従い優劣を判定した。

[0055] 良：水蒸気透過率が 4 . 0 [g / m ² · d a y] 未満である。

可：水蒸気透過率が $4.0[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}]$ 以上、 $6.0[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}]$ 未満である。

不良：水蒸気透過率が $6.0[\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}]$ 以上である。

[0056] [シール性の評価]

市販のポーションミルク用蓋材を使用し、シールコテ（コテ幅 1.0mm ）を用い、シール温度 225°C 、シール圧力（ゲージ圧力） 3.6MPa で蓋材をシートに熱シールした。シールしたサンプルは、東洋精機社製ストログラフVE1Dを使用し、 23°C 環境下、引張速度 $200\text{mm}/\text{min}$ で、 180° 方向の剥離を行い、剥離荷重（剥離強度）が安定している際の平均値を測定値とした。測定値は、以下の基準に従い優劣を判定した。

[0057] 良：剥離強度の最大値が $3.0[\text{N}]$ 以上、 $4.0[\text{N}]$ 未満である。

不良：前記“良”の範囲外

[0058] [ノッチ割れ性能の評価]

（１）シートから、MD長さ 2cm 、TD長さ 2cm の正方形試料片を採取し、カッター刃でシートの厚みの 50% 深さのノッチを試料片の対角線上（斜め）に実線状に入れた後、ノッチを入れた面と逆側に折り曲げ、ノッチ割れ性能を以下の基準に従い、優劣を判定した。

（２）シートから、MD長さ 2cm 、TD長さ 2cm の正方形試料片を採取し、カッター刃でシートの厚みの 50% 深さのノッチを試料片の対角線上（斜め）に破線状に入れた後、ノッチを入れた面と逆側に折り曲げ、ノッチ割れ性能を以下の基準に従い、優劣を判定した。

[0059] 良：１回目の折り曲げで、試料片がノッチ部で破断する。

不良：１回目の折り曲げで、試料片がノッチ部で破断しない。

[0060] 前述したシートの引張弾性率、引張伸度、デュポン衝撃強度、水蒸気バリア性、シール性、ノッチ割れ性能の測定結果を、併せて表１～４にまとめた。

[0061] 表１～４の結果から、本発明の熱可塑性樹脂シートを使用することにより、優れた強度、剛性を有しながら、良好な水蒸気バリア性、蓋材とのシール

性、層間密着性、様々なノッチ形式にも対応可能なノッチ割れ性能を実現することができ、ポーション容器をはじめとする水蒸気バリア性が要求される各種容器に好適に使用することが可能になる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の熱可塑性樹脂シートは、食品容器、飲料容器、工業用容器（※各種トレーを含む）等の各種包材用途に使用することができ、特に油性スナック食品、乳製品等の水蒸気バリア性、ノッチ割れ性を必要とする食品容器に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とを樹脂成分として含む混合樹脂層を含む熱可塑性樹脂シートであって、前記熱可塑性樹脂シート中のスチレン系樹脂が70～95質量%であり、オレフィン系樹脂が30～5質量%であり、前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が質量平均分子量270000～370000であるポリスチレンを含む熱可塑性樹脂シート。
- [請求項2] 前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が、前記ポリスチレンの他にハイインパクトポリスチレンとスチレン系熱可塑性エラストマーとを更に含む請求項1に記載の熱可塑性樹脂シート。
- [請求項3] 前記混合樹脂層のスチレン系樹脂が、樹脂成分として10～70質量%の前記ポリスチレンと、5～70質量%のハイインパクトポリスチレンと、1～10質量%のスチレン系熱可塑性エラストマーとを含む請求項2に記載の熱可塑性樹脂シート。
- [請求項4] 前記スチレン系熱可塑性エラストマーが、スチレンとブタジエンの共重合体の水添物、スチレンとイソプレンの共重合体の水添物、スチレンとブタジエンとイソプレンの共重合体の水添物、スチレンービニルイソペン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上である請求項2又は3に記載の熱可塑性樹脂シート。
- [請求項5] 前記オレフィン系樹脂がポリプロピレンである請求項1～4の何れか一項に記載の熱可塑性樹脂シート。
- [請求項6] スチレン系樹脂を含むスチレン樹脂層を前記混合樹脂層に積層してなる請求項1～5の何れか一項に記載の熱可塑性樹脂シート。
- [請求項7] 前記スチレン樹脂層に含まれるスチレン系樹脂が、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上の樹脂である請求項6に記載の熱可塑性樹脂シート。
- [請求項8] 混合樹脂層とスチレン樹脂層の間に中間層が介在され、該中間層が

ポリスチレンとハイインパクトポリスチレンとスチレン系熱可塑性エラストマーとを含むスチレン系樹脂と、オレフィン系樹脂とを更に含み、前記中間層のオレフィン系樹脂が3～15質量%である請求項6又は7に記載の熱可塑性樹脂シート。

[請求項9] 混合樹脂層と中間層とスチレン樹脂層の厚みの比（混合樹脂層/中間層/スチレン樹脂層）が、50～90%/5～25%/5～25%である請求項8に記載の熱可塑性樹脂シート。

[請求項10] シートの厚みが0.2mm～3mmである請求項1～9の何れか一項に記載の熱可塑性樹脂シート。

[請求項11] 請求項1～10の何れか一項に記載の熱可塑性樹脂シートを成形してなる成形容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L25/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, B65D1/26(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i

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)

C08L25/04, B32B27/30, B65D1/00, B65D1/26, C08J5/18, C08L23/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2000-204210 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 July 2000 (25.07.2000), claims; paragraphs [0052], [0078]; examples (Family: none)	1-11 1-11
X Y	JP 2000-159282 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; paragraphs [0013], [0021]; examples (Family: none)	1-11 1-11
X Y	JP 6-025487 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 01 February 1994 (01.02.1994), claims; paragraph [0010]; examples (Family: none)	1-11 1-11

☒ 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
15 August, 2014 (15.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065538

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	JP 2000-136251 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 16 May 2000 (16.05.2000), claims; paragraph [0022]; examples (Family: none)	1-11 1-11
X Y	JP 2009-292504 A (Japan Wavelock Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; examples (Family: none)	1-11 1-11
X	JP 2011-026580 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-11
X	JP 2011-026581 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-11
X	JP 2012-077161 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L25/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, B65D1/26(2006.01)i,
C08J5/18(2006.01)i, C08L23/00(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（I P C））

Int.Cl. C08L25/04, B32B27/30, B65D1/00, B65D1/26, C08J5/18, C08L23/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	JP 2000-204210 A（ダイセル化学工業株式会社）2000.07.25, 特許請求の範囲、【0052】、【0078】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
X Y	JP 2000-159282 A（ダイセル化学工業株式会社）2000.06.13, 特許請求の範囲、【0013】、【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 6-025487 A (昭和電工株式会社) 1994. 02. 01, 特許請求の範囲、【0010】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
X Y	JP 2000-136251 A (ダイセル化学工業株式会社) 2000. 05. 16, 特許請求の範囲、【0022】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
X Y	JP 2009-292504 A (日本ウェーブブロック株式会社) 2009. 12. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
X	JP 2011-026580 A (積水化成品工業株式会社) 2011. 02. 10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
X	JP 2011-026581 A (積水化成品工業株式会社) 2011. 02. 10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
X	JP 2012-077161 A (積水化成品工業株式会社) 2012. 04. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1