

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6841001号  
(P6841001)

(45) 発行日 令和3年3月10日 (2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月22日 (2021.2.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 123/08 (2006.01)

C O 9 J 123/08

C O 9 J 131/04 (2006.01)

C O 9 J 131/04

C O 9 J 11/08 (2006.01)

C O 9 J 11/08

C O 9 J 7/30 (2018.01)

C O 9 J 7/30

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D 65/40

D

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-217279 (P2016-217279)

(22) 出願日 平成28年11月7日 (2016.11.7)

(65) 公開番号 特開2018-76398 (P2018-76398A)

(43) 公開日 平成30年5月17日 (2018.5.17)

審査請求日 令和1年10月21日 (2019.10.21)

(73) 特許権者 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(72) 発明者 森下 功

三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株  
式会社 四日市事業所内

審査官 上坊寺 宏枝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シーラント用接着剤及び蓋材用フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酢酸ビニル含量が3～15重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体(A)10～50重量部、酢酸ビニル含量8～25重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体(B)10～50重量部、および粘着付与剤樹脂(C)5～40重量部((A)、(B)及び(C)の合計は100重量部)を含み、エチレン-酢酸ビニル共重合体(A)の酢酸ビニル含量とエチレン-酢酸ビニル共重合体(B)の酢酸ビニル含量の差が3～20重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体(A)の酢酸ビニル含量はエチレン-酢酸ビニル共重合体(B)の酢酸ビニル含量より小さいものであり、(A)、(B)及び(C)の合計100重量部に対し、さらに

J I S K 6 9 2 2 - 1 ( 1 9 9 8 年 ) で測定した密度が860～910 kg / m<sup>3</sup> の範囲にあるエチレン・ - オレフィン共重合体(D)を10～50重量部

又はビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体(E)0.5～5重量部の少なくともいずれか

を配合することを特徴とする容器の蓋材シーラント用接着剤。

【請求項2】

エチレン・ - オレフィン共重合体(D)及び

ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体(E)の両方を配合することを特徴とする請求項1に記載の容器の蓋材シーラント用接着剤。

【請求項3】

10

20

エチレン・ - オレフィン共重合体 ( D ) が、下記の ( a ) ~ ( c ) の要件を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の容器の蓋材シーラント用接着剤。

( a ) 重量平均分子量 ( M w ) と数平均分子量 ( M n ) の比 ( M w / M n ) が 3 以下

( b ) 示差走査型熱量計による昇温測定において得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 ( T m ( ) ) と赤外線吸収スペクトルの測定から求められる炭素数 1 0 0 0 個当りの短鎖分岐数 ( S C B ) とが ( 1 ) 式の関係を満たす

$$T m < - 1 . 8 \times S C B + 1 4 0 \quad ( 1 )$$

( c ) - オレフィンの炭素数が 3 以上 1 2 以下

【請求項 4】

ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 ( E ) が、水素添加スチレン - ブタジエン - ジブロック共重合体と水素添加スチレン - ブタジエン - スチレン - トリブロック共重合体の混合物であり、その混合比が 5 / 5 ~ 9 / 1 であり、かつスチレン含量が 2 0 ~ 5 0 重量 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の容器の蓋材シーラント用接着剤。

【請求項 5】

粘着付与剤樹脂 ( C ) が、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂及び共重合系石油樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類を 5 0 ~ 9 0 % 部分水添したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の容器の蓋材シーラント用接着剤。

【請求項 6】

容器がポリエチレンテレフタレートを主成分とすることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の容器の蓋材シーラント用接着剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の容器の蓋材シーラント用接着剤からなる層、及び支持基材層の少なくとも 2 層を含む構成からなる容器の蓋材用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は容器の蓋材に用いられるフィルムに関し、より詳細には、成形加工性に優れ、高い封緘強度と接着強度が得られ、耐熱性に優れた非晶性ポリエチレンテレフタレート ( 以下 A - P E T ) 製容器の蓋材に用いられるシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムに関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

従来から、飲食品、医薬品、工業用部品などの包装にはポリエチレンやポリプロピレン、ポリスチレンなどのプラスチック容器や紙を主体とした紙製容器が使用されており、その蓋材には内容物の保護性のための安定した接着強度、且つ剥離時には適度な強度にて開封可能な易剥離性能を持つ易剥離性フィルムが使用されている。これまで、ポリプロピレンやポリスチレンなどの容器に対しては既に多くの材料が知られているが、近年、安価で透明性と耐寒性に優れる A - P E T 製容器に対しては、実用上優れた易剥離性フィルムは見出されていない。従来の易剥離性フィルムは、A - P E T 製容器の蓋材に用いた場合、接着強度が弱い為輸送や保管時の振動や落下により蓋が開いてしまう問題や、高い接着強度を得ようとしてヒートシール温度を高く設定せざるを得ないため、容器が変形して密封性が低下する問題があった。また、接着後に低温環境にて保管すると、シール強度が低下するという欠点もあり、実用上使用するには問題があった。一般に、蓋材シーラント用接着剤としては、ポリエチレンやエチレン - 酢酸ビニル共重合体と粘着付与剤とからなる混合物が知られているが、このような材料では A - P E T 製容器に対して十分な接着強度が得られない。また、エチレン・ - オレフィン共重合体とオレフィン系エラストマー及び / 又はスチレン系エラストマーと粘着付与剤からなる樹脂組成物 ( 例えば特許文献 1 参照。 )、エチレン・ - オレフィン共重合体とエチレン・極性モノマー共重合体、A - B -

10

20

30

40

50

A型ブロック共重合体、粘着付与剤からなるシール材料（例えば特許文献2参照。）が使用されているが、成形加工性、封緘強度と接着強度の全てを満足できるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開1999-269319号公報

【特許文献2】特許第4438108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

しかし、上記のいずれの方法も、成形加工性、A-PET製容器に対する封緘強度、接着強度を十分に満足できるものではなかった。

【0005】

本発明は、成形加工性に優れ、A-PET製容器に対する封緘強度、接着強度を満足するA-PET容器の蓋材に用いられるシーラント用接着剤及び蓋材用フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題に対し鋭意検討した結果、特定の2種類のエチレン-酢酸ビニル共重合体、粘着付与剤を含むシーラント用接着剤が成形加工性に優れ、A-PET製容器に対する封緘強度や接着強度に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

即ち、本発明は、酢酸ビニル含量が3～15重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体（A）10～50重量部、酢酸ビニル含量8～25重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）10～50重量部、および粘着付与剤樹脂（C）5～40重量部（（A）、（B）及び（C）の合計は100重量部）を含み、エチレン-酢酸ビニル共重合体（A）の酢酸ビニル含量とエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）の酢酸ビニル含量の差が3～20重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体（A）の酢酸ビニル含量はエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）の酢酸ビニル含量より小さいものであることを特徴とする容器の蓋材シーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムに関するものである。

30

【0007】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】

本発明の容器の蓋材シーラント用接着剤は、酢酸ビニル含量が3～15重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体（A）10～50重量部、酢酸ビニル含量8～25重量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）10～50重量部、および粘着付与剤樹脂（C）5～40重量部（（A）、（B）及び（C）の合計は100重量部）を含み、エチレン-酢酸ビニル共重合体（A）の酢酸ビニル含量とエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）の酢酸ビニル含量の差が3～20重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体（A）の酢酸ビニル含量はエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）の酢酸ビニル含量より小さいものであるものである。

40

【0009】

該エチレン-酢酸ビニル共重合体（A）は、酢酸ビニル含量が3～15重量%、好ましくは5～10重量%からなるものである。酢酸ビニル含量が3重量%未満の場合、得られるシーラント用接着剤は低温ヒートシール性に劣るため好ましくない。一方、酢酸ビニル含量が15重量%を超える場合、得られるシーラント用接着剤は成形加工性に劣るため好ましくない。なお、エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含量は、JIS K 6924-1に準拠し測定した方法により測定することができる。

【0010】

また、該エチレン-酢酸ビニル共重合体（A）は、JIS K 6924-1に準拠し

50

て温度190、荷重21.18Nで測定したメルトフローレイトが1~30g/10分の範囲にあるものが好ましく、特に3~15g/10分であることが好ましい。メルトフローレイトが1g/10分以上の場合、得られるシーラント用接着剤は、成形加工性と接着強度が優れるため好ましい。一方、メルトフローレイトが30g/10分以下の場合、得られるシーラント用接着剤は、成形加工安定性に優れるため好ましい。

【0011】

該エチレン-酢酸ビニル共重合体(A)は、公知の製造方法により得ることができ、また市販されているものを用いてもよい。具体的例示としては、例えば(商品名)ウルトラセン515、ウルトラセン537、ウルトラセン540、ウルトラセン541(東ソー株式会社製)等を挙げることができる。

10

【0012】

該エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)は、酢酸ビニル含量が8~25重量%、好ましくは、10~20重量%からなるものである。酢酸ビニル含量が8重量%未満の場合、得られるシーラント用接着剤は低温ヒートシール性、接着強度に劣るため好ましくない。一方、酢酸ビニル含量が25重量%を超える場合、得られるシーラント用接着剤は成形加工性、ブロッキング性に劣るため好ましくない。なお、エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含量は、JIS K 6924-1に準拠し測定した方法により測定することができる。

【0013】

また、該エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)は、JIS K 6924-1に準拠して温度190、荷重21.18Nで測定したメルトフローレイトが1~30g/10分の範囲にあるものが好ましく、特に3~20g/10分であることが好ましい。メルトフローレイトが1g/10分以上の場合、得られるシーラント用接着剤は、成形加工性と接着強度が優れるため好ましい。一方、メルトフローレイトが30g/10分以下の場合、得られるシーラント用接着剤は、成形加工安定性に優れるため好ましい。

20

【0014】

該エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)は、公知の製造方法により得ることができ、また市販されているものを用いてもよい。具体的例示としては、例えば(商品名)ウルトラセン541、ウルトラセン626、ウルトラセン625、ウルトラセン633(東ソー株式会社製)等を挙げることができる。

30

【0015】

本発明を構成するエチレン-酢酸ビニル共重合体(A)の酢酸ビニル含量とエチレン-酢酸ビニル共重合体(B)の酢酸ビニル含量の差が3~20重量%であるもの、好ましくは3~15重量%であるものである。酢酸ビニル含量の差が3重量%未満の場合、得られるシーラント用接着剤の接着強度が劣るため好ましくない。一方、20重量%を超える場合、得られるシーラント用接着剤は、成形加工安定性が劣るため好ましくない。

【0016】

本発明を構成する粘着付与剤(C)は、粘着付与剤の範疇に属するものであれば如何なるものを用いることも可能であり、例えば合成石油樹脂系粘着付与剤である石油樹脂系、クマロン樹脂系、スチレン系などや、天然樹脂系粘着付与剤であるロジン系樹脂、メチルエステル系樹脂、グリセリンエステル系樹脂、ペンタエリストールエステル系樹脂、テルペン系樹脂及びそれらの変性物、などが挙げられる。これらの粘着付与剤のうち、合成石油樹脂系粘着付与剤には脂肪族系石油樹脂、脂肪族系水添石油樹脂、芳香族系石油樹脂、芳香族系水添石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂、共重合系水添石油樹脂などがある。これらの中では、芳香族系水添石油樹脂や脂環族系水添石油樹脂の使用が好ましい。特に、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂及び共重合系石油樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種類を50~90%部分水添したものが、封緘強度と接着強度に優れるために好ましい。これらは、単独、又は2種以上を併用して使用できる。

40

【0017】

50

該粘着付与剤（Ｃ）は、環球法で測定した軟化点が９０～１４０の範囲にあるものが好ましく、特に１００～１３５であることが好ましい。軟化点が９０未満の場合は、耐ブロッキング性が劣り、１４０を超える場合は、低温環境下での接着強度保持性が劣る。

#### 【００１８】

該粘着付与剤（Ｃ）は、市販されているものが用いられる。具体的例示としては、例えば（商品名）アルコンＭ９０、アルコンＭ１１５、アルコンＭ１３５、アルコンＰ１００、アルコンＰ１２５、アイマープＳ１１０、アイマープＰ１２５、Ｔ－ＲＥＺ ＲＣ１１５、Ｔ－ＲＥＺ ＨＡ１２５、パインクリスタルＫＥ－３１１、ＹＳレジンＰＸ１１５０、ＹＳレジンＰＸ１１５０Ｎ等を挙げることができる。

10

#### 【００１９】

エチレン－酢酸ビニル共重合体（Ａ）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（Ｂ）及び粘着付与剤（Ｃ）の配合量は、以下のとおりであり、（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計は１００重量部である。

#### 【００２０】

エチレン－酢酸ビニル共重合体（Ａ）の配合割合は、１０～５０重量部、特に接着強度、成形加工性のバランスに優れたシーラント用接着剤となることから２０～４０重量部であることが好ましい。１０重量部未満の場合、得られるシーラント用接着剤の成形加工安定性が劣るため好ましくない。一方、５０重量部を超える場合、得られるシーラント用接着剤は、接着強度が不十分となるため好ましくない。

20

#### 【００２１】

エチレン－酢酸ビニル共重合体（Ｂ）の配合割合は、１０～５０重量部、特に接着強度、成形加工性のバランスに優れたシーラント用接着剤となることから２０～４０重量部であることが好ましい。１０重量部未満の場合、得られるシーラント用接着剤の接着強度が劣るため好ましくない。一方、５０重量部を超える場合、得られるシーラント用接着剤は、成形加工安定性が劣り、ブロッキング性にも劣るため好ましくない。

#### 【００２２】

該粘着付与剤（Ｃ）の配合量は、５～４０重量部、特に１５～３０重量部であることが好ましい。５重量部未満の場合、得られるシーラント用接着剤は封緘強度と接着強度が劣るため好ましくない。一方、４０重量部を超える場合、成形加工時のロールリリース性が劣り、また巻ブロッキングが発生するものとなるため好ましくない。

30

#### 【００２３】

本発明のシーラント用接着剤は、特に低温シール性と封緘強度に優れるものとなることから、ＪＩＳ Ｋ６９２２－１（１９９８年）で測定した密度が８６０～９１０ｋｇ／ｍ<sup>3</sup>の範囲にあるエチレン・－オレフィン共重合体（Ｄ）を配合したものであることが好ましい。そして、その際の配合量としては、該エチレン－酢酸ビニル共重合体（Ａ）、該エチレン－酢酸ビニル共重合体（Ｂ）、該粘着付与剤樹脂（Ｃ）の合計量１００重量部に對し、該エチレン・－オレフィン共重合体（Ｄ）１０～５０重量部が好ましく、特に２０～４０重量部であることが好ましい。

#### 【００２４】

40

該エチレン・－オレフィン共重合体（Ｄ）としては、一般にエチレン・－オレフィン共重合体と称される範疇に属するものであれば如何なるものを用いることも可能である。－オレフィンとしては特に限定はないものの、炭素数３～１２のプロペン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデカン等が例示できる。これらのエチレン・－オレフィン共重合体（Ｄ）はチーグラー系触媒またはクロム系触媒、メタロセン触媒を使用して、エチレンと－オレフィンを共重合することにより、好適に製造することができる。重合方法としては、溶液重合法、高圧重合法、気相重合法等が挙げられる。さらに、このエチレン・－オレフィン共重合体（Ｄ）は、ゲル浸透クロマトグラフィを用いて、以下に示す条件下で、単分散ポリスチレンでユニバーサルな検量線を測定し、直鎖のポリエチレンの分子量として計算

50

した重量平均分子量 (  $M_w$  ) と数平均分子量 (  $M_n$  ) の比 (  $M_w / M_n$  ) が 3 以下であることが、低温ヒートシール性と封緘強度に優れるため好ましい。

【 0 0 2 5 】

機種：ウォーターズ社製 150C ALC / GPC

溶媒：1, 2, 4 - トリクロロベンゼン

流速：1 ml / min

温度：140

測定濃度：30 mg / 30 ml

注入量：100  $\mu$  l

カラム：東ソー (株) 製 TSK gel GMH HR - H 3本

10

また、このエチレン・ - オレフィン共重合体 ( D ) は、示差走査型熱量計による昇温測定において得られる吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 (  $T_m$  ( ) ) と赤外線吸収スペクトルの測定から求められる炭素数 1000 個当りの短鎖分岐数 ( SCB ) とが ( 1 ) 式の関係を満たすものであると、エチレン・ - オレフィン共重合体の組成分布が狭く、低温ヒートシール性を悪化させる低密度 ( 高短鎖分岐数 ) 成分が少なく、好ましい。これは、エチレン・ - オレフィン共重合体は炭素数 1000 個当りの短鎖分岐数 ( SCB ) が多いほど密度が低くなり融点が低くなる関係がある。融点を低くするために短鎖分岐数を増しても、低分子量の部分に短鎖分岐数が多く導入され、低密度 ( 高短鎖分岐数 ) を多く含むエチレン・ - オレフィン共重合体の融点は高いものとなる。一方、同じ短鎖分岐数のエチレン・ - オレフィン共重合体であっても、低分子量から高分子量分まで均一に短鎖分岐を導入したものは、低密度 ( 高短鎖分岐数 ) を多く含むエチレン・ - オレフィン共重合体と比較し融点が低いものとなる。

20

【 0 0 2 6 】

$$T_m < - 1.8 \times SCB + 140 \quad (1)$$

このようなエチレン・ - オレフィン共重合体 ( D ) は、例えば、以下に例示するような公報に開示されている方法によって製造することができる。

【 0 0 2 7 】

特開昭 60 - 35006 号公報、特開昭 60 - 35007 号公報、特開昭 60 - 35008 号公報、特開平 3 - 163088 号公報、特開昭 61 - 296008 号公報、特開昭 63 - 22804 号公報、特開昭 58 - 19309 号公報、特開昭 63 - 61010 号公報、特開昭 63 - 152608 号公報、特開昭 63 - 264606 号公報、特開昭 63 - 280703 号公報、特開昭 64 - 6003 号公報、特開平 1 - 95110 号公報、特開平 3 - 62806 号公報、特開平 1 - 259004 号公報、特開昭 64 - 45406 号公報、特開昭 60 - 106808 号公報、特開昭 60 - 137911 号公報、特開昭 61 - 296008 号公報、特許公表 63 - 501369 号公報、特開昭 61 - 221207 号公報、特開平 2 - 22307 号公報、特開平 2 - 173110 号公報、特開平 2 - 302410 号公報、特開平 1 - 129003 号公報、特開平 1 - 210404 号公報、特開平 3 - 66710 号公報、特開平 3 - 70710 号公報、特開平 1 - 207248 号公報、特開昭 63 - 222177 号公報、特開昭 63 - 222178 号公報、特開昭 63 - 222179 号公報、特開平 1 - 12407 号公報、特開平 1 - 301704 号公報、特開平 1 - 319489 号公報、特開平 3 - 74412 号公報、特開昭 61 - 264010 号公報、特開平 1 - 275609 号公報、特開昭 63 - 251405 号公報、特開昭 64 - 74202 号公報、特開平 2 - 41303 号公報、特開平 1 - 31488 号公報、特開平 3 - 56508 号公報、特開平 3 - 70708 号公報、特開平 3 - 70709 号公報などが挙げられる。

30

40

また、該エチレン・ - オレフィン共重合体 ( D ) は、市販品であっても良い。

【 0 0 2 8 】

本発明のシーラント用接着剤は、特に封緘強度と接着強度に優れるものとなることから、ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 ( E ) を配合したものであることが好ましい。そして、その際の配合量としては、該エチレ

50

ン - 酢酸ビニル共重合体 (A)、該エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B)、該粘着付与剤樹脂 (C) の合計量 100 重量部、又は該エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A)、該エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B)、該粘着付与剤樹脂 (C) の合計量 100 重量部に該エチレン・ - オレフィン共重合体 (D) を配合したものに対し、該ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) 0.5 ~ 5 重量部であることが好ましく、特に 1 ~ 4 重量部であることが好ましい。

#### 【0029】

本発明を構成するビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) は、一般式  $(A - B)_n$ 、 $(A - B)_n - A'$  または  $(A - B)_m - X$  (但し、式中 A および A' はビニル芳香族炭化水素重合体ブロック、B はオレフィン又はジオレフィン重合体ブロック、n は 1 ~ 5 の整数、m は 2 ~ 7 の整数、X は m 価の多官能性化合物を表す。) で表される直鎖構造、放射構造または分岐構造からなる少なくとも片末端がビニル芳香族炭化水素重合体ブロックであるブロック構造を有する重合体であり、その水添物であっても良い。ここで用いられるビニル芳香族炭化水素の例として、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、p - t e r t - ブチルスチレン、ビニルキシレン、エチルビニルキシレン、ビニルナフタレンおよびこれらの混合物等が挙げられる。これらのうちではスチレンが特に好ましい。一方、オレフィンの例としてはエチレン、プロピレン、1 - ブテン等の - オレフィン等、ジオレフィンの例としては、ブタジエン、イソブレン等の共役ジオレフィンが挙げられる。また、該ビニル芳香族炭化水素とジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) として、共役ジオレフィンを重合した重合体ブロックに水素添加したものを用いてもよく、更に、ブロック B はオレフィン単位が優勢である限り、共役ジオレフィンとビニル芳香族炭化水素との共重合体を用いてもよい。これらのうち本発明においては両末端にビニル芳香族炭化水素重合体ブロックを有するビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体为好ましく、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレンブロック共重合体の水素添加物 (スチレン - エチレン / ブチレン - スチレントリブロック共重合体、以下 S E B S) が熱安定性の向上の点から特に好ましく用いられる。

#### 【0030】

また、該ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) は、200、5.0 kg 荷重におけるメルトフローレートが 10 ~ 70 g / 10 分の範囲にあるものが好ましく、特に 12 ~ 65 g / 10 分であることが好ましい。

#### 【0031】

また、該ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) は、成形加工性と接着強度に優れたシーラント用接着剤となることから、水素添加スチレン - ブタジエン - ジブロック共重合体と水素添加スチレン - ブタジエン - スチレン - トリブロック共重合体の混合物であり、その混合比が 5 / 5 ~ 9 / 1 であることが好ましく、スチレン含量が 20 ~ 50 重量%であることが好ましい。

#### 【0032】

該ビニル芳香族炭化水素とオレフィン又はジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) は、市販されているものが用いられる。具体的例示としては、例えば (商品名) クレイトン (K r a t o n) G 1 7 2 6 M S (クレイトンポリマー株式会社製) 等を挙げることができる。

#### 【0033】

本発明のシーラント用接着剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂やゴム、及び光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、滑剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、流動性改良剤、離型剤、難燃剤、着色剤、無機系中和剤、塩酸吸収剤、充填剤導電剤等が用いられても良い。

#### 【0034】

本発明のシーラント用接着剤の調製方法としては、シーラント用接着剤の調製が可能で

10

20

30

40

50

あれば如何なる方法であってもよく、例えば該エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A)、該エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B)、該粘着付与剤樹脂 (C) を同時にヘンシェルミキサー又はタンブラー等の混合機により予備ブレンドしておき、単軸又は二軸の押出機で熔融混練する方法が挙げられる。

【0035】

本発明のシーラント用接着剤は容器の蓋材シーラント用接着剤として用いられる。容器としては、ポリエチレンテレフタレートを主成分であるものに適している。

【0036】

本発明の蓋材用フィルムは、支持基材層と上記シーラント用接着剤層の少なくとも2層を含む構成からなる。支持基材層を構成する支持基材としては、自己支持性を有するものであれば良く、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - 酸共重合樹脂などのオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂で構成されたプラスチックフィルム、和紙、複合紙などの紙、アルミニウムなどの金属で構成された金属箔、これらの単独又は積層体などが挙げられる。支持基材層の厚みは、機械的強度、作業性などが損なわれない範囲で用途に応じて選択できるが、一般的には5 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは10 ~ 50  $\mu\text{m}$  である。

【0037】

シーラント用接着剤層の厚みは、接着性、作業性などが損なわれない範囲で用途に応じて選択できるが、一般的には5 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは15 ~ 30  $\mu\text{m}$  である。

【0038】

本発明では、前記支持基材層とシーラント用接着剤層との間に、両層の密着性を高めるため、中間層を設けることもできる。この中間層は、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーなどの成分で構成でき、これらの成分は単独又は2種以上混合して使用できる。例えば、ポリオレフィンとしては、ポリエチレンやエチレン共重合体 (エチレン・ - オレフィン共重合体、プロピレン - エチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体など) やその変性物などが挙げられる。中間層には、本発明の効果を損なわない範囲で、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、導電剤、アンチブロッキング剤、粘着付与剤等が用いられても良い。

【0039】

中間層の厚みは、作業性などが損なわれない範囲で用途に応じて選択できるが、一般的には5 ~ 30  $\mu\text{m}$  程度である。

【0040】

本発明では、前記支持基材層とシーラント用接着剤層との間、又は上記支持基材層と中間層との間に、両層の密着性を高めるためポリウレタン等のアンカーコート層を設けることもできる。

【0041】

本発明の蓋材用フィルムは、A - P E T用容器の蓋材として好適であり、封緘性と易剥離性を有する。

【0042】

該蓋材用フィルムの製造方法としては、特に限定はしないが、シーラント用接着剤と支持基材層をラミネートする方法、シーラント用接着剤と支持基材層を共押出する方法などが挙げられる。ラミネートする方法としては、例えば、(1) 支持基材層にアンカーコート剤を塗布し、接着剤層を熔融押出する押出ラミネート方法、(2) 支持基材層にアンカーコート剤を塗布し、中間層を熔融押出した後、その上にシーラント用接着剤層を熔融押出する押出ラミネート方法、(3) 支持基材層に、支持基材との接着性に優れた中間層を熔融押出した後、その上にシーラント用接着剤層を熔融押出する押出ラミネート方法、(4) 支持基材層にアンカーコート剤を塗布し、中間層と接着剤層を同時に熔融押出する共押出ラミネート方法、(5) 予めインフレーション成形法やキャスト成形法によりシーラ

ント接着剤を少なくとも1層含むフィルムを成形し、アンカーコート剤を塗布した支持基材層と貼り合わせるドライラミネート法、(6)アンカーコート剤を塗布した支持基材層とシーラント接着剤を少なくとも1層含むフィルムを押出ラミネートを用いて中間層を熔融押出すことにより積層する押出ラミネート方法などが挙げられる。一方、共押出する方法としては、共押出インフレーション法や共押出Tダイ法などを例示することができる。

【発明の効果】

【0043】

本発明の容器の蓋材シーラント用接着剤は、成形加工性に優れ、高い封緘強度と接着強度が得られ、耐熱性に優れたA-PET製容器の蓋材に用いられ、蓋材用フィルムとして有用である。

10

【実施例】

【0044】

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】

～メルトフローレート(MFR)～

エチレン-酢酸ビニル共重合体(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)のMFRは、JIS K6924-1に準拠して測定した。

【0046】

実施例により得られたシーラント用接着剤について以下に示す方法にて、成形加工性を評価した。

20

【0047】

～成形加工安定性～

押出ラミネーター(プラコー(株)社製 スクリュー径25mm)を用い、本接着剤ペレットを加工温度230で押出ラミネーションしシーラント用接着剤層厚み25μmのフィルムを採取した。判定は、ラミネート加工後のフィルム厚みに3μm以上の偏差がないもの(、及び)を良好とした。

【0048】

：溶融膜の脈動や横揺れが無く、厚み偏差3μm未満、：溶融膜の脈動や横揺れはあるが、厚み偏差3μm未満、x：溶融膜の脈動や横揺れがあり、厚み偏差5μm以上

30

～ロールリリース性～

押出ラミネーター(プラコー(株)社製 スクリュー径25mm)を用い、本接着剤ペレットを加工温度230でシーラント用接着剤層厚み25μmとなるように押出ラミネーションし、冷却用マットロールとのリリース性を評価した。判定は、フィルム表面にロールと剥離した際の剥離痕が無いもの( )を良好とした。

【0049】

：剥離痕なし、x：剥離痕あり

実施例により得られた蓋材用フィルムについて以下に示す方法にて、封緘強度、接着強度を測定した。

40

【0050】

～封緘強度の測定～

フィルムの接着剤面とA-PETカップ(容量215ml)とを重ね合わせカップシール機(サニーカップ社製、型式UF-500型)を用いて160、40Kgf/カップ、1秒の条件で加圧加熱接着した。放冷後に、シールテスター(サン化学社製、型式FKT-100J)を用いて空気注入量0.8L/分の条件にて破裂強度を測定した。判定は25kPa以上を良好とした。

【0051】

：25kPa以上、x：25kPa未満

～接着強度の測定～

50

フィルムの接着剤面とA - P E Tシート（ポリテック社製）とを重ね合わせヒートシー  
ルテスター（テスター産業社製、T P - 7 0 1 型）を用いて1 6 0 、 0 . 2 M P a、1  
秒の条件で加圧加熱接着した。放冷後に、剥離角度1 8 0 度、剥離速度3 0 0 m m / 分の  
条件にてシール強度を測定した。判定は、1 0 N / 1 5 m m 幅以上を良好とした。

【 0 0 5 2 】

： 1 0 N / 1 5 m m 以上、 x ： 1 0 N / 1 5 m m 未満

#### 参考例

エチレン - 酢酸ビニル共重合体（ A ）として、酢酸ビニル含量 6 %、メルトマスフロー  
レイトが 8 . 5 g / 1 0 分である樹脂（ A 1 ）（東ソー（株）製 商品名ウルトラセン 5  
3 7 ） 4 0 重量部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体（ B ）として、酢酸ビニル含量 1 5 %  
、メルトマスフローレイトが 3 . 0 g / 1 0 分である樹脂（ B 1 ）（東ソー（株）製 商  
品名ウルトラセン 6 2 6 ） 4 0 重量部、粘着付与剤樹脂（ C ）として、部分水添石油樹脂  
（ C 1 ）（荒川化学（株）社製 商品名アルコン M 1 1 5 ； 軟化温度 1 1 5 、水添率  
約 6 0 %（ N M R 法 ） 2 0 重量部をタンブラー混合機で予備ブレンドした後、二軸押出  
機を用い 1 8 0 で熔融混練しシーラント用接着剤のペレットを得た。エチレン - 酢酸ビ  
ニル共重合体（ A 1 ）の酢酸ビニル含量とエチレン - 酢酸ビニル共重合体（ B 1 ）の酢酸  
ビニル含量の差は 9 重量 % である。尚、シーラント用接着剤には、熱安定性を考慮し、フ  
ェノール系酸化防止剤（ B A S F（株）社製、商品名イルガノックス 1 0 1 0 ）をシーラ  
ント用接着剤 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 5 重量部、スリップ剤（ライオンアクゾ（株）社  
製、製品名アーマワックス E ）を 0 . 2 重量部添加した。  
得られたシーラント用接着剤の M F R は、 1 5 g / 1 0 分であった。

【 0 0 5 3 】

その後、予め支持基材層である二軸延伸ポリエステルフィルム（ 1 2 μ m 厚み ）に中間  
層である低密度ポリエチレン（ 2 5 μ m 厚み、東ソー（株）社製 商品名ペトロセン 2 0  
3 ）を押出ラミネートした多層フィルムの低密度ポリエチレン表面に、押出ラミネーター  
（プラコー（株）社製 スクリュー径 2 5 m m ）を用い、本接着剤ペレットを加工温度  
2 3 0 で押出ラミネーションしシーラント用接着剤層厚み 2 5 μ m の蓋材用フィルムを  
得た。

【 0 0 5 4 】

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 5 】

#### 実施例 2

エチレン - 酢酸ビニル共重合体（ A 1 ） 4 0 重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル  
共重合体（ A 1 ） 3 5 重量部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体（ B 1 ） 4 0 重量部の代わ  
りにエチレン - 酢酸ビニル共重合体（ B 1 ） 3 5 重量部、粘着付与剤樹脂（ C ）として、  
部分水添石油樹脂（ C 1 ） 2 0 重量部の代わりに、完全水添石油樹脂（ C 2 ）（荒川化学  
（株）社製 商品名アルコン P 1 2 5 ； 軟化温度 1 2 5 、水添率約 9 5 %（ N M R 法  
） 3 0 重量部、エチレン・ - オレフィン共重合体（ D ）として、密度が 8 6 0 k g /  
m<sup>3</sup> であるエチレン・ - オレフィン共重合体（ D 1 ）（三井化学（株）社製、商品名タ  
フマー P - 0 3 7 5 ） 4 0 重量部とした以外は、参考例と同様にしてシーラント用接着剤  
、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン - 酢酸ビニル共重合体（ A 1 ）の酢酸ビニル含量  
とエチレン - 酢酸ビニル共重合体（ B 1 ）の酢酸ビニル含量の差は 9 重量 % である。

【 0 0 5 6 】

接着剤配合を表 1 に示す。得られたシーラント用接着剤の M F R は、 9 g / 1 0 分であ  
った。

【 0 0 5 7 】

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 8 】

#### 実施例 3

エチレン - 酢酸ビニル共重合体（ B 1 ） 3 5 重量部の代わりに、酢酸ビニル含量 1 0 部

、メルトマスフローレイトが  $9.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B2) (東ソー (株) 製 商品名ウルトラセン541) 35重量部、粘着付与剤樹脂 (C) として、完全水添石油樹脂 (C2) 30重量部の代わりに、部分水添石油樹脂 (C1) 30重量部、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D1) 40重量部の代わりに、密度が  $885 \text{ kg} / \text{m}^3$  であるエチレン・ - オレフィン共重合体 (D2) (東ソー (株) 社製、商品名LUMITAC BF300R) 40重量部、とした以外は、実施例2と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A1) の酢酸ビニル含量とエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B1) の酢酸ビニル含量の差は4重量%である。

【0059】

10

接着剤配合を表1に示す。得られたシーラント用接着剤のMFRは、 $13 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  であった。

【0060】

得られた蓋材用フィルムの評価結果を表3に示す。

【0061】

実施例4

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A1) 35重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A1) 40重量部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B2) 35重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B2) 40重量部、粘着付与剤樹脂 (C) として、部分水添石油樹脂 (C1) 30重量部の代わりに、部分水添石油樹脂 (C3) (荒川化学 (株) 社製 商品名アルコンM135; 軟化温度  $135$ 、水添率約  $60\%$  (NMR法)) 20重量部、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D2) 40重量部の代わりに、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D2) 20重量部、とした以外は、実施例3と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A1) の酢酸ビニル含量とエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B1) の酢酸ビニル含量の差は4重量%である。

20

【0062】

接着剤配合を表1に示す。得られたシーラント用接着剤のMFRは、 $10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  であった。

【0063】

30

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表3に示す。

【0064】

実施例5

粘着付与剤樹脂 (C) として、部分水添石油樹脂 (C3) 20重量部の代わりに、部分水添石油樹脂 (C1) 20重量部、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D2) 20重量部の代わりに、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D2) 0重量部、ビニル芳香族炭化水素とジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E) として、 $200$ 、 $5.0 \text{ kg}$  荷重におけるメルトフローレイトが  $65 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、水素添加スチレン - ブタジエン - ジブロック共重合体と水素添加スチレン - ブタジエン - スチレン - トリブロック共重合体の混合比が  $7 / 3$  であり、スチレン含量が30重量%であるビニル芳香族炭化水素とジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E1) (Kraton G1726MS) 5重量部とした以外は、実施例4と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A1) の酢酸ビニル含量とエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B1) の酢酸ビニル含量の差は4重量%である。

40

【0065】

接着剤配合を表1に示す。得られたシーラント用接着剤のMFRは、 $24 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  であった。

【0066】

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表3に示す。

【0067】

50

## 実施例 6

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) 40 重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) 35 重量部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 2) 40 重量部の代わりにエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 2) 35 重量部、部分水添石油樹脂 (C 1) 20 重量部の代わりに、部分水添石油樹脂 (C 1) 30 重量部、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D 2) 0 重量部の代わりに、エチレン・ - オレフィン共重合体 (D 2) 40 重量部、ビニル芳香族炭化水素とジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E 1) 5 重量部の代わりにビニル芳香族炭化水素とジオレフィンとの熱可塑性ブロック共重合体 (E 1) 2 重量部とした以外は、実施例 5 と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) の酢酸ビニル含量とエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 1) の酢酸ビニル含量の差は 4 重量%である。

10

## 【0068】

接着剤配合を表 1 に示す。得られたシーラント用接着剤の MFR は、13 g / 10 分であった。

## 【0069】

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表 3 に示す。

## 【0070】

## 比較例 1

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) 40 重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) 80 重量部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 1) 40 重量部の代わりにエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 1) 0 重量部とした以外は、参考例と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。

20

## 【0071】

接着剤配合を表 2 に示す。得られたシーラント用接着剤の MFR は、23 g / 10 分であった。

## 【0072】

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表 4 に示す。

## 【0073】

得られた蓋材用フィルムは、接着強度と封緘強度に劣るものであった。

## 【0074】

30

## 比較例 2

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 1) 35 重量部の代わりに、酢酸ビニル含量 28%、メルトマスフローレイトが 5.7 g / 10 分であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 2) (東ソー (株) 製 商品名ウルトラセン 751) 35 重量部とした以外は、実施例 2 と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) の酢酸ビニル含量とエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 1) の酢酸ビニル含量の差は 22 重量%である。

## 【0075】

接着剤配合を表 1 に示す。得られたシーラント用接着剤の MFR は、23 g / 10 分であった。

40

## 【0076】

得られたシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムの評価結果を表 4 に示す。

## 【0077】

得られた接着剤は、成形加工安定性が悪く、ロールリリース性にも劣ったため、蓋材用フィルムは得られなかった。

## 【0078】

## 比較例 3

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) 40 重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (A 1) 20 重量部、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 1) 40 重量部の代わりに、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (B 2) 20 重量部、部分水添石油樹脂 (C 1) 2

50

0重量部の代わりに、部分水添石油樹脂（C1）60重量部とした以外は、参考例と同様にしてシーラント用接着剤、及び蓋材用フィルムを得た。エチレン-酢酸ビニル共重合体（A1）の酢酸ビニル含量とエチレン-酢酸ビニル共重合体（B1）の酢酸ビニル含量の差は4重量%である。

【0079】

接着剤配合を表1に示す。得られたシーラント用接着剤のMFRは、70g/10分であった。

【0080】

得られた蓋材用フィルムの評価結果を表2に示す。

【0081】

得られた接着剤は、ロールリリース性が悪く、蓋材用フィルムは封緘強度が劣るものであった。

【0082】

【表1】

	参考例	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
エチレン-酢酸ビニル 共重合体（A）	（A1） 40	（A1） 35	（A1） 35	（A1） 40	（A1） 40	（A1） 35
エチレン-酢酸ビニル 共重合体（B）	（B1） 40	（B1） 35	（B2） 35	（B2） 40	（B2） 40	（B2） 35
粘着付与剤（C）	（C1） 20	（C2） 30	（C1） 30	（C3） 20	（C1） 20	（C1） 30
エチレン・ $\alpha$ -オレ フィン共重合体（D）	— 0	（D1） 40	（D2） 40	（D2） 20	— 0	（D2） 40
熱可塑性ブロック 共重合体（E）	— 0	— 0	— 0	— 0	（E1） 5	（E1） 2

【0083】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
エチレン-酢酸ビニル共 重合体（A）	（A1） 80	（A1） 35	（A1） 20
エチレン-酢酸ビニル共 重合体（B）	— 0	（B3） 35	（B2） 20
粘着付与剤（C）	（C1） 20	（C2） 30	（C1） 60
エチレン・ $\alpha$ -オレフィ ン共重合体（D）	— 0	（D1） 40	— 0
熱可塑性ブロック共重合 体（E）	— 0	— 0	— 0

【0084】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
メルトマスフローレイト (g/10分)	15	9	13	10	24	13
酢酸ビニル含量の差 (重量%)	9	9	4	4	4	4
成形加工安定性	○	△	○	○	○	○
ロールリリース性	○	○	○	○	○	○
接着強度 (N/15mm)	12 (○)	14 (○)	16 (○)	17 (○)	18 (○)	20 (○)
破裂強度 (kPa)	25 (○)	30 (○)	45 (○)	35 (○)	30 (○)	40 (○)

10

【0085】

【表 4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
メルトマスフローレイト (g/10分)	23	20	70
酢酸ビニル含量の差 (重量%)	0	22	4
成形加工安定性	○	×	△
ロールリリース性	○	×	×
接着強度 (N/15mm)	7 (×)	—	14 (○)
破裂強度 (kPa)	15 (×)	—	15 (×)

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 6 5 D 77/20 (2006.01) B 6 5 D 77/20 K

(56)参考文献 特開2014-025047(JP,A)  
特開2016-148003(JP,A)  
特開2015-150730(JP,A)  
特開平11-323278(JP,A)  
特開平08-003527(JP,A)  
特開平10-237405(JP,A)  
特開平08-003526(JP,A)  
特開2012-052100(JP,A)  
特開平06-049291(JP,A)  
特開平10-130436(JP,A)  
特開2011-162679(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
B 6 5 D 6 5 / 4 0、7 7 / 2 0