

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-69764

(P2010-69764A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 1 O 3	3 E 0 6 4
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E	3 E 0 8 6
B 6 5 D 30/02 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D	4 F 1 0 0
B 6 5 D 30/16 (2006.01)	B 6 5 D 30/02	
	B 6 5 D 30/16 C	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-240774 (P2008-240774)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成20年9月19日 (2008.9.19)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100111659
			弁理士 金山 聡
		(74) 代理人	100135954
			弁理士 深町 圭子
		(74) 代理人	100119057
			弁理士 伊藤 英生
		(74) 代理人	100122529
			弁理士 藤枿 裕実
		(74) 代理人	100131369
			弁理士 後藤 直樹

最終頁に続く

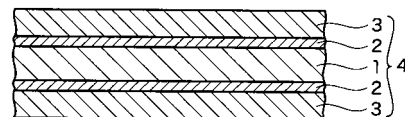
(54) 【発明の名称】 シーラントフィルム及び自立型包装容器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い腰の強さ・剛性と、強度を兼ね備え、しかも従来のポリエチレンシーラントフィルムより薄膜化することが可能なシーラントフィルム及びこのシーラントフィルムを用いた自立型包装容器を提供する。

【解決手段】シーラントフィルム4は、中芯層1とその両側面に層間接着層2を介してシーラント層3からなる。中芯層1は、メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂からなり、層間接着層2は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体からなり、シーラント層3は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又は低密度ポリエチレンの1種又は2種以上からなるポリエチレン系樹脂層からなる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中芯層とその両側面に層間接着層を介してシーラント層が積層されたシーラントフィルムにおいて、中芯層は、メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂からなり、層間接着層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン - α オレフィン共重合体からなり、シーラント層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン - α オレフィン共重合体、又は低密度ポリエチレンの 1 種又は 2 種以上からなるポリエチレン系樹脂層からなることを特徴とするシーラントフィルム。

【請求項 2】

メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン系樹脂が、メルトフローレート 1 ~ 10 g / 10 分、融点 120 ~ 140 を有することを特徴とする請求項 1 に記載のシーラントフィルム。

【請求項 3】

メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂に、ゴム成分を 5 ~ 30 % 添加することを特徴とする請求項 2 に記載のシーラントフィルム。

【請求項 4】

メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン - α オレフィン系樹脂が、メルトフローレート 1 ~ 10 g / 10 分、密度 0.905 ~ 0.940 g / cm³ を有し、更に重量平均分子量 50,000 ~ 10,000,000 を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載のシーラントフィルム。

【請求項 5】

メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン - α オレフィン系樹脂のクロス分別法による 0 以上 50 以下の温度における樹脂溶出量が、全ての前記エチレン - α オレフィン系樹脂の量の 15 重量% 以下であり、50 を超え 70 以下の温度における樹脂溶出量が全ての前記エチレン - α オレフィン系樹脂の量の 15 ~ 45 重量% であり、70 を超え 95 以下の温度における樹脂容量が全ての前記エチレン - α オレフィン系樹脂の量の 40 ~ 70 重量% であり、95 を超え 140 以下の温度における樹脂溶出量が全てのメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン - α オレフィン系樹脂の量の 0.1 ~ 10 重量% であることを特徴とする請求項 4 に記載のシーラントフィルム。

【請求項 6】

シーラント層のみに滑剤を 50 ~ 800 ppm 添加したことを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載のシーラントフィルム。

【請求項 7】

全体の厚さが 30 μ m ~ 150 μ m であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載のシーラントフィルム。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 の何れか一項に記載のシーラントフィルムとこのシーラントフィルムにラミネートした基材フィルムとからなる包装材料を用いてなる自立型包装容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シーラントフィルム及びこのシーラントフィルムを用いた包装容器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自立型包装容器に用いられてきたポリエチレンシーラントフィルムは、単層、或

10

20

30

40

50

いは共押出しによる積層体として構成されている。中でも共押出しによるポリエチレン積層体は、互いに相溶性の高い複数のポリエチレン系樹脂の層で構成されている。

しかし、ポリエチレンシーラントフィルムは、柔軟性やヒートシール性が優れている反面、腰の強さ・剛性が低く、又、強度的にも非常に弱いという難点を持っていた。このことが包装材料の減量化及び環境対応を阻害し、特に腰の強さを必要とする自立型包装容器に使用するシーラントフィルムの厚肉化（ $130\mu\text{m} \sim 170\mu\text{m}$ 厚）を避けられない状況及び問題を作ってきた。

この問題を解消するために、ポリエチレンシーラントフィルムに代えてポリプロピレンシーラントフィルムを用い、自立型包装容器（スタンドパウチ）の表側面のみをポリプロピレンシーラントフィルムの厚さを厚くして高剛性化し、それによって、コストの増大を抑え、又、内容物を絞り出すための適度な柔軟性を保持しつつ、自立性を持たせた自立型包装容器が提案されている（特許文献1参照）。しかし、この自立型包装容器には、その表裏の側面のポリプロピレンシーラントフィルムの厚さが異なることによる強度的デメリット及びポリプロピレンシーラントフィルムの採用によるシール熱量の上昇等の種々の問題がある。

また、スタンドパウチのシーラントフィルムとして密度 0.920 の直鎖低密度ポリエチレン $16\mu\text{m}$ / 直鎖低密度ポリエチレンよりも高密度の密度 0.928 のポリエチレン $32\mu\text{m}$ / 直鎖低密度ポリエチレンよりも高密度の密度 0.928 のポリエチレン $32\mu\text{m}$ の三層のポリエチレン系共押出しシーラントフィルムを用いることが提案されている（特許文献2参照）。しかし、このポリエチレン系共押出しシーラントフィルムは高い腰の強さ・剛性及び強度を兼ね備えたものではなく、このポリエチレン系シーラントフィルムを用いて構成した自立型包装容器は、十分な腰の強度・剛性を備えた自立型包装容器とはいえないものである。

【特許文献1】特開平9-150842号公報

【特許文献2】特開2001-233351号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

発明が解決しようとする課題は、高い腰の強さ・剛性と、強度を兼ね備え、しかも従来のポリエチレンシーラントフィルムより薄膜化することが可能なシーラントフィルム及びこのシーラントフィルムを用いた自立型包装容器を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、中芯層とその両側面に層間接着層を介してシーラント層が積層されたシーラントフィルムにおいて、中芯層は、メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂からなり、層間接着層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体からなり、シーラント層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又は低密度ポリエチレンの1種又は2種以上からなるポリエチレン系樹脂層からなることを特徴とするシーラントフィルムを要旨とする。

【0005】

本発明のシーラントフィルムは、メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂からなる中芯層と、その両側に積層されたメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体からなる層間接着層と、その外側に積層されたメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又は低密度ポリエチレンの1種又は2種以上からなるシーラント層からなり、このシーラントフィルムは、通常のポリエチレン系シーラントフィルムに比して高い腰の強さ・剛性を有し且つ最外層がメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又は低密度ポリエチレンの1種又は2種以上からなるので、基材フィルムと貼り合せるときの適度の接着強度を有し、しかも包装容器を作るときに

シーラントフィルム面同士を適度のヒートシール強度でシールすることができる。

【0006】

本発明において、中芯層を構成する材料として、融点が120 ~ 140 と一般のポリプロピレンよりも約20 低く、且つメルトフローレート(MFR)1 ~ 10 g / 10 分と低めのメタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂を用いることにより、通常のプロピレン樹脂では不可能とされていた、重力に逆らってブローする上吹空冷インフレーション製膜法が可能となる。又、通常のパリエチレン樹脂を用いたシーラントフィルムに比して高い腰の強さ・剛性を有するシーラントフィルムを構成することができる。

【0007】

又、このポリプロピレン系樹脂が、融点が低く、更にメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体と加工温度が非常に似ていることから、共押出し加工性が高く、更には結晶化温度が一般のポリプロピレンと比べてメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体に近いことから、中芯層のメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体からなる層間接着層との接着性が劇的に向上する。(中芯層の結晶化度が層間接着層の結晶化度が大きく異なると、各樹脂の結晶排出が発生し、両樹脂同士の接合点がなくなってしまうと考えられる。よって通常のパリエチレンとメタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂では共押出し加工による層間接着性は発現しづらい。)

【0008】

中芯層を構成するメタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂には、耐衝撃性を高めるために、ゴム成分を5 ~ 30 % 添加することが望ましい。ゴム成分の添加量が5 % よりも少ない時は、耐衝撃性を高める効果がなく、又、30 % よりも多い時は腰の強さの向上に障害を与えてしまう。

【0009】

本発明において、層間接着層は中芯層とシーラント層の間に介在して中芯層とシーラント層を接着する作用をするものである。この層間接着層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂からなり、好ましくMFR1 ~ 10 g / 10 分、密度0.905 ~ 0.940 g / cm³を有し、更に重量平均分子量=50,000 ~ 100,000を有する。

【0010】

本発明において、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂のクロス分別法による0 以上50 以下の温度における樹脂溶出量が、全ての前記エチレン- α オレフィン系樹脂の量の15重量%以下であり、50 を超え70 以下の温度における樹脂溶出量が全ての前記エチレン- α オレフィン系樹脂の量の15 ~ 45重量%であり、70 を超え95 以下の温度における樹脂容量が全ての前記エチレン- α オレフィン系樹脂の量の40 ~ 70重量%であり、95 を超え140 以下の温度における樹脂溶出量が全てのメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂の量の0.1 ~ 10重量%であることが好ましい。

【0011】

本発明において、シーラント層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又はメタロセン触媒以外の触媒、例えばマルチサイト触媒を用いて重合されたパリエチレンの1種又は2種以上からなるパリエチレン系樹脂層からなる。このシーラント層にはエルカ酸アミド等の滑剤を50 ~ 800 ppm 添加し、共押出し成形機械の表面と樹脂との間の潤滑性を高めることができる。又、遅効性滑剤としてエチレン・ビスオレイン酸を一部添加して樹脂の流動性を高めることもできる。滑剤の添加量が50 ppm よりも低いときは、共押出し加工時の表面滑りに影響し、又、800 ppm よりも多いと基材フィルムとラミネートするときの基材フィルムとのラミネート強度低下を生

10

20

30

40

50

ずる可能性がある。

又、シーラント層の引き裂き強度は、本発明のシーラントフィルムを用いて作製した自立型包装容器の開封性を左右するので、自立型包装容器を構成するシーラント層のヒートシール強度及び耐衝撃性と共に引き裂き強度も考慮しなければならない。開封容易な適度の引き裂き強度を得るために、シーラント層は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又はメタロセン触媒以外の触媒、例えばマルチサイト触媒を用いて重合されたポリエチレンの複合体を用いることが望ましい。

【0012】

本発明のシーラントフィルムは、高い腰の強さ・剛性と、強度を兼ね備え、しかも従来のポリエチレンシーラントフィルムより薄膜化することができ、全体の厚さを $30\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ とすることができる。

10

【0013】

本発明のシーラントフィルムに基材フィルムをラミネートした包装材料を用いて、高い腰の強さ・剛性を有し、高い耐衝撃強度及びシール強度を有する自立型包装容器を作製することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のシーラントフィルムは、メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂からなる中芯層と、その両側に積層されたメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体からなる層間接着層と、その外側に積層されたメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又は低密度ポリエチレンの1種又は2種以上からなるシーラント層からなるので、このシーラントフィルムは、通常のポリエチレン系シーラントフィルムに比して高い腰の強さ・剛性を有し、又、従来のシーラントフィルムよりも薄膜化することも可能である。このシーラントフィルムに基材フィルムをラミネートした包装材料を用いて、従来の自立型包装容器よりも高い腰の強さ・剛性と高い耐衝撃性及びヒートシール強度を備えるスタンドパウチ型、背貼りガセット型或いはスタウトパウチ型の自立型包装容器を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

30

図1は、本発明のシーラントフィルムの断面図を示す。

【0016】

本発明のシーラントフィルム4は、中芯層1とその両側面に層間接着層2を介して積層されたシーラント層3からなる。中芯層1は、メタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂からなり、層間接着層2は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体からなる。

シーラント層3は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体又は低密度ポリエチレンの1種又は2種以上からなるポリエチレン系樹脂層からなる。

40

【0017】

上記メタロセン触媒とは、(i)シクロペンタジエニル骨格を有す配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物(いわゆるメタロセン化合物)と、(ii)メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒と、必要に応じて(iii)有機アルミニウム化合物を含む触媒であり、公知のメタロセン触媒は何れも適用しうる。

【0018】

前記メタロセン化合物は、無機又は有機の化合物の担体に担持してもよい。この担体としては、無機又は有機化合物の多孔質化合物が好ましく、具体的にはイオン交換性層状珪酸塩、ゼオライト、 SiO_2 、 Al_2O_3 、シリカアルミナ、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等の無機化合物、多孔質のポリオレフィン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、オレフィンアクリル酸共重合体等からなる有機化

50

合物又はこれらの混合物が挙げられる。

【0019】

本発明において、ランダムコポリマープロピレンとして、好ましくは、粘度鉱物を担体兼助触媒とする粘土鉱物担持メタロセン触媒を用いて重合した、アイソタクチックなプロピレン-エチレンランダムコポリマーを用いることができる。

【0020】

本発明において、中芯層1を構成する材料として、融点が120 ~ 140 と一般のポリプロピレンよりも約20 低く、且つメルトフローレイト(MFR)1~10g/10分と低めのメタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂を用いることにより、通常のポリプロピレン樹脂では不可能とされていた、重力に逆らってブローする上吹空冷インフレーション製膜法が可能となる。又、通常のポリエチレン樹脂を用いたシーラントフィルムに比して高い腰の強さ・剛性を有するシーラントフィルム4を構成することができる。

10

【0021】

又、この中芯層1を構成するポリプロピレン系樹脂が、融点が低く、更にメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体と加工温度が非常に似ていることから、共押出し加工性が高く、更には結晶化温度が一般のポリプロピレンと比べてメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体に近いことから、中芯層1の層間接着層2との接着性が劇的に向上する。この場合、中芯層1の結晶化度が層間接着層2の結晶化度が大きく異なると、各樹脂の結晶排出が発生し、両樹脂同士の接合点がなくなってしまうと考えられる。

20

【0022】

中芯層1を構成するメタロセン触媒を用いて重合されたポリプロピレン、又はランダムコポリマーポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂には、耐衝撃性を高めるために、ゴム成分を5~30%添加することが望ましい。ゴム成分の添加量が5%よりも少ない時は、耐衝撃性を高める効果がなく、又、30%よりも多い時は腰の強さの向上に障害を与えてしまう。

前記ゴム成分としては、エチレン-プロピレン系ゴム、エチレン-ブテン系ゴム、エチレン-プロピレン-ブテン3元系ゴム、プロピレン-ブテン系ゴムを用いることができる。

30

【0023】

本発明において、層間接着層2は中芯層1とシーラント層3の間に介在して中芯層1とシーラント層3を接着する作用をするものである。この層間接着層3は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂からなり、好ましくMFR1~10g/10分、密度0.905~0.940g/cm³を有し、更に重量平均分子量=50,000~1000,000を有する。

【0024】

本発明において、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α オレフィン共重合体は、クロス分別法による樹脂溶出量から制限される。

メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂のクロス分別法による0 以上50 以下の温度における樹脂溶出量が、全ての前記エチレン- α オレフィン系樹脂の量の15重量%以下であり、50 超70 以下の温度における樹脂溶出量が全ての前記エチレン- α オレフィン系樹脂の量の15~45重量%であり、70 超95 以下の温度における樹脂溶出量が全ての前記エチレン- α オレフィン系樹脂の量の40~70重量%であり、95 超140 以下の温度における樹脂溶出量が全てのメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂の量の0.1~10重量%であることが好ましい。特に50 超70 における樹脂溶出量が45重量%を超えると樹脂が非常に柔軟になり、共押出し加工の加工適性に欠ける。又、50 超70 における樹脂溶出量が45重量%以下であっても95 超140 以下の温度における樹脂溶出量が全てのメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン系樹脂の量の0.1~10

40

50

重量%を超えるとときも樹脂が非常に柔軟になり、共押出し加工の加工適性に欠ける。

【0025】

次にクロス分別法による樹脂溶出量の測定法について説明する。

ポリオレフィン系樹脂を140の1,2-ジクロロベンゼンに溶解し、一定温度で冷却し、予め用意した不活性担体表面に薄いポリマー層を、結晶性の高い順番及び分子量の大きい順に生成する。次にこの生成したポリマー層を連続して又は段階的に昇温し、順次溶出した成分の濃度を検出し、その結晶性分布を測定する(温度上昇溶離分別)。同時に前記溶出した成分に対して、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の測定を行い、分子量及び分子量測定を行う。尚、クロス分別法による樹脂溶出量の測定装置として、温度上昇溶離分別部分と高温GPC(SEC=セクトイクスクルージョンクロマトグラフ)部分をシステムとして備えるクロス分別クロマトグラフィー[CFCT150B型:三菱化学(株)]を用いた。

10

【0026】

表1は、樹脂1)(株)プライムポリマー製メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン-ヘキセン共重合体、商品名:エボリュースP2020、樹脂2)(株)プライムポリマー製メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン-ヘキセン共重合体、商品名:エボリュースP2520、樹脂3)(株)プライムポリマー製メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン-ヘキセン共重合体、商品名:エボリュースP2040、樹脂4)DOW(株)製、メタロセン触媒を用いて重合された樹脂、商品名:アフィニティPF1140、樹脂5)DOW(株)製、メタロセン触媒を用いて重合された樹脂、商品名:アフィニティPF1180、樹脂6)プライムポリマー製マルチサイト触媒を用いて重合された樹脂、商品名:ウルトゼックス1520L及び樹脂7)プライムポリマー製マルチサイト触媒を用いて重合された樹脂、商品名:ウルトゼックス2022Lについてのクロス分別法による樹脂の溶出量の測定結果を示す。

20

【0027】

【表1】

	重量平均 分子量(Mw)	クロス分別法による樹脂溶出量(重量%)					密度 [g/cm ³]	MFR [g/10分]
		0~10℃	10~50℃	50~70℃	70~95℃	95~140℃		
樹脂1	1.13×10 ⁵	0	9.6	40.8	46.6	3.0	0.916	2.2
樹脂2	1.98×10 ⁵	0	12.6	21.4	56.1	9.9	0.925	1.9
樹脂3	8.72×10 ⁴	0	0.5	38.7	59.3	1.5	0.918	3.8
樹脂4	8.56×10 ⁴	0.1	31.0	68.9	0.0	0.0	0.899	1.6
樹脂5	9.12×10 ⁵	0	10.7	84.7	4.6	0.0	0.904	1.0
樹脂6	1.72×10 ⁶	0	9.9	29.8	38.1	22.2	0.914	2.3
樹脂7	8.34×10 ⁵	0	6.2	34.3	45.4	14.1	0.919	2.0

30

40

【0028】

樹脂1、樹脂2、樹脂3は、50超70以下の温度における樹脂溶出量が全ての前記エチレン-αオレフィン系樹脂の量の15~45重量%であり、70超95以下の温度における樹脂溶出量が全ての前記エチレン-αオレフィン系樹脂の量の40~70重量%であり、95超140以下の温度における樹脂溶出量が全てのメタロセン触媒を用いて重合されたエチレン-αオレフィン系樹脂の量の0.1~10重量%であり、これらの樹脂は、層間接着層の樹脂として用いることができる。これに対し樹脂4は、50超70以下の温度における樹脂溶出量が45重量%を超え、樹脂が非常に柔軟になり、共押出しの加工適性に欠ける。又、樹脂4及び樹脂5は50超70における樹脂溶出量

50

が45重量%以下であっても95 超140 以下の温度における樹脂溶出量が10重量%を超え、樹脂が非常に柔軟になり、共押出し加工の加工適性に欠ける。

【0029】

次にシーラント層3について説明する。シーラント層3は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又はメタロセン触媒以外の触媒、例えばマルチサイト触媒を用いて重合されたポリエチレンの1種又は2種以上からなるポリエチレン系樹脂層からなる。このシーラント層にはエルカ酸アミド等の滑剤を50~800ppm添加し、共押出し成形機械の表面と樹脂との間の潤滑性を高めることができる。又、遅効性滑剤としてエチレン・ビスオレイン酸を一部添加して樹脂の流動性を高めることもできる。滑剤の添加量が50ppmよりも低いときは、共押出し加工時の表面滑り性に影響し、又、800ppmよりも多いと基材フィルムとラミネートするときの基材フィルムとのラミネート強度低下を生ずる可能性がある。

10

【0030】

又、シーラント層3の引き裂き強度は、本発明のシーラントフィルムを用いて作製した自立型包装容器の開封性を左右するので、シーラント層3のヒートシール強度及び耐衝撃性と共に引き裂き強度も考慮しなければならない。

開封容易な適度の引き裂き強度を得るために、シーラント層3は、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン- α オレフィン共重合体、又はメタロセン触媒以外の触媒、例えばマルチサイト触媒を用いて重合されたポリエチレンの複合体を用いることが望ましい。

20

【0031】

本発明のシーラントフィルムは、高い腰の強さ・剛性と、強度を兼ね備え、しかも従来のポリエチレンシーラントフィルムより薄膜化することができ、全体の厚さを30 μ m~150 μ mとすることができる。

【0032】

図2は、本発明のシーラントフィルムに、基材フィルムを、ラミネート接着剤層を介して接着した包装材料を示す。

【0033】

基材フィルムとして、延伸ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、延伸ポリエチレン樹脂、延伸ポリプロピレン樹脂、延伸ポリカーボネート樹脂、延伸ポリアセタール樹脂等を適用しうる。基材フィルム6には、必要に応じて、文字、記号、絵柄、図形等の印刷模様層7を設けてもよい。

30

【0034】

ラミネート接着剤層用のラミネート用接着剤として、例えば、ポリ酢酸ビニル系接着剤、アクリル酸のエチル、ブチル、2-エチルヘキシルエステル等のホモポリマー、或いはこれらとメタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体からなるポリアクリル酸エステル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸等のモノマーとエチレン共重合体系接着剤、セルロース系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、尿素樹脂又はメラミン樹脂等からなるアミノ樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、反応型(メタ)アクリル系接着剤、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等からなるゴム系接着剤、シリコーン系接着剤、アルカリ金属シリケート、低融点ガラス等の無機系接着剤その他の接着剤を使用することができる。

40

上記ラミネート接着剤の組成は、水性型、溶液型、エマルジョン型、分散型等の何れの組成物形態でもよい。更に接着機構は化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等の何れの形態でもよい。

上記のラミネート用接着剤は、例えば、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法等のコート法、或いは印刷法によって施すことができる。コーティング量は、0.1~10g/m²位が望ましい。

【0035】

50

図3は、本発明のシーラントフィルムに、基材フィルムを、ラミネート接着剤層を介して接着した包装材料を用いて作製したスタンドパウチを示す。

図3において、このスタンドパウチ14は、従来のスタンドパウチと同様に、表裏2枚の側板9とその間に挟まれた二つ折りの底板10とからなる。側板9は本発明のシーラントフィルム4に基材フィルム6をラミネートした包装材料8からなり、底板10は包装材料8にシール可能なようにシーラント層を設けたポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド等の材料或いは包装材料8からなる。側板9の側縁11及び上縁12はシールされ、側板9の底縁13がシールされている。

本発明のシーラントフィルム4に基材フィルム6をラミネートした包装材料8を用いて、高い腰の強さ・剛性を有し、高い耐衝撃強度及びシール強度を有するスタンドパウチを提供することができる。

更にシーラントフィルム4に基材フィルム6をラミネートした包装材料8を用いて、背貼りガセット型、スパウト付パウチ型の自立型包装容器を提供することができる。

【実施例1】

【0036】

(1) 先ず、下記の(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)及び(ホ)の樹脂組成物を作成した。

(イ) 第一層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体(密度=0.920 g/cm³、MFR=2.0 g/10分)100重量部、エルカ酸アミド0.04重量部(約400 ppm)からなる樹脂組成物を調製した。

(ロ) 第二層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0以上10以下において、0重量%、10超50以下において、9.6重量%、50超70以下において、40.8重量%、70超95以下において、46.6重量%、95超140以下において、3.0重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体((株)プライムポリマー製、商品名:エボリュウ-SP2020、密度=0.916 g/cm³、MFR=2.2 g/10分、重量平均分子量=1.13×10⁵)100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ハ) 第三層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を用いて重合したランダム系ポリプロピレン(日本ポリプロ(株)製、商品名:WINTEC、密度=0.900 g/cm³、MFR=7.0 g/10分)100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ニ) 第四層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0以上10以下において、0重量%、10超50以下において、9.6重量%、50超70以下において、40.8重量%、70超95以下において、46.6重量%、95超140以下において、3.0重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体((株)プライムポリマー製、商品名:エボリュウ-SP2020、密度=0.916 g/cm³、MFR=2.2 g/10分、重量平均分子量=1.13×10⁵)100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ホ) 第五層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体(密度=0.920 g/cm³、MFR=2.0 g/10分)100重量部、エルカ酸アミド0.04重量部(約400 ppm)からなる樹脂組成物を調製した。

【0037】

(2) 3種5層の上吹き空冷インフレーション共押出し製膜機を用いて、(イ)第一層を構成する樹脂組成物20µm、(ロ)第二層を構成する樹脂組成物5µm、(ハ)第三層を構成する樹脂組成物50µm、(ニ)第四層を構成する樹脂組成物5µm、(ホ)第五層を構成する樹脂組成物20µmの5層からなる層厚100µmの積層フィルムを製造し

た。

得られた積層フィルムの第一層側へ2液硬化型ウレタン接着剤（主剤：ポリエステルポリオール、硬化剤：脂肪族イソシアネート）を塗布し、ポリエステルフィルム（東洋紡（株）製二軸延伸PETフィルム〔東洋紡エステルE5100〕 $12\mu\text{m}$ ）と貼り合せて包装材料を作製した。

【0038】

上記包装材料を用いてスタンドパウチ、背貼りガセット及びスパウト付パウチを作製した。それぞれの包装容器は、側板は高い腰の強さ・剛性を有するものであった。又、下記の実験例で示すように高い落下衝撃強度を有し、且つ強固にシールされ、適度な引き裂き強度で引き裂き開封できるものであった。

10

【実施例2】

【0039】

（1）先ず、下記の（イ）、（ロ）、（ハ）、（ニ）及び（ホ）の樹脂組成物を作成した。

（イ）第一層を構成する樹脂組成物

マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体（密度 $=0.924\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=0.9\text{ g/10分}$ ）40重量部、マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体（密度 $=0.919\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=2.0\text{ g/10分}$ ）40重量部、高圧法低密度ポリエチレン（密度 $=0.924\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=3.5\text{ g/10分}$ ）20重量部、エルカ酸アミド0.04重量部（約400ppm）からなる樹脂組成物を調製した。

20

（ロ）第二層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0以上10以下において、0重量%、10超50以下において、9.6重量%、50超70以下において、40.8重量%、70超95以下において、46.6重量%、95超140以下において、3.0重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体（（株）プライムポリマー製、商品名：エボリュウ-SP2020、密度 $=0.916\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=2.2\text{ g/10分}$ 、重量平均分子量 $=1.13\times 10^5$ ）100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

30

（ハ）第三層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を用いて重合したランダム系ポリプロピレン（日本ポリプロ（株）製、商品名：WINTEC、密度 $=0.900\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=7.0\text{ g/10分}$ 、融点 $=125$ ）100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

（ニ）第四層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0以上10以下において、0重量%、10超50以下において、9.6重量%、50超70以下において、40.8重量%、70超95以下において、46.6重量%、95超140以下において、3.0重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体（（株）プライムポリマー製、商品名：エボリュウ-SP2020、密度 $=0.916\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=2.2\text{ g/10分}$ 、重量平均分子量 $=1.13\times 10^5$ ）100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

40

（ホ）第五層を構成する樹脂組成物

マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体（密度 $=0.924\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=0.9\text{ g/10分}$ ）40重量部、マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体（密度 $=0.919\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=2.0\text{ g/10分}$ ）40重量部、高圧法低密度ポリエチレン（密度 $=0.924\text{ g/cm}^3$ 、MFR $=3.5\text{ g/10分}$ ）20重量部、エルカ酸アミド0.04重量部（約400ppm）からなる樹脂組成物を調製した。

【0040】

（2）3種5層の上吹き空冷インフレーション共押出し製膜機を用いて、（イ）第一層を

50

構成する樹脂組成物 $20\ \mu\text{m}$ 、(ロ)第二層を構成する樹脂組成物 $5\ \mu\text{m}$ 、(ハ)第三層を構成する樹脂組成物 $50\ \mu\text{m}$ 、(ニ)第四層を構成する樹脂組成物 $5\ \mu\text{m}$ 、(ホ)第五層を構成する樹脂組成物 $20\ \mu\text{m}$ の5層からなる層厚 $100\ \mu\text{m}$ の積層フィルムを製造した。

得られた積層フィルムの第一層側へ2液硬化型ウレタン接着剤(主剤:ポリエステルポリオール、硬化剤:脂肪族イソシアネート)を塗布し、ポリエステルフィルム(東洋紡(株)製二軸延伸PETフィルム[東洋紡エステルE5100] $12\ \mu\text{m}$)と貼り合せて包装材料を作製した。

【0041】

上記包装材料を用いてスタンドパウチ、背貼りガセット及びスパウト付パウチを作製した。それぞれの包装容器は、側板は高い腰の強さ・剛性を有するものであった。又、下記の実験例で示すように高い落下衝撃強度を有し、且つ強固にシールされ、適度な引き裂き強度で引き裂き開封できるものであった。

【実施例3】

【0042】

(1) 先ず、下記の(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)及び(ホ)の樹脂組成物を作成した。

(イ) 第一層を構成する樹脂組成物

マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体(密度 = $0.924\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $0.9\ \text{g}/10\ \text{分}$) 40重量部、マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体(密度 = $0.919\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $2.0\ \text{g}/10\ \text{分}$) 40重量部、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体(密度 = $0.913\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $2.0\ \text{g}/10\ \text{分}$) 20重量部及びエルカ酸アミド 0.04重量部(約 $400\ \text{ppm}$) からなる樹脂組成物を調製した。

(ロ) 第二層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0 以上10 以下において、0重量%、10 超50 以下において、9.6重量%、50 超70 以下において、40.8重量%、70 超95 以下において、46.6重量%、95 超140 以下において、3.0重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体((株)プライムポリマー製、商品名:エボリュウ-SP2020、密度 = $0.916\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $2.2\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、重量平均分子量 = 1.13×10^5) 100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ハ) 第三層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を用いて重合したランダム系ポリプロピレン(日本ポリプロ(株)製、商品名:WINTEC、密度 = $0.900\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $7.0\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、融点 = 125) 100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ニ) 第四層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0 以上10 以下において、0重量%、10 超50 以下において、9.6重量%、50 超70 以下において、40.8重量%、70 超95 以下において、46.6重量%、95 超140 以下において、3.0重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体((株)プライムポリマー製、商品名:エボリュウ-SP2020、密度 = $0.916\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $2.2\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、重量平均分子量 = 1.13×10^5) 100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ホ) 第五層を構成する樹脂組成物

マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体(密度 = $0.924\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $0.9\ \text{g}/10\ \text{分}$) 40重量部、マルチサイト触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体(密度 = $0.919\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $2.0\ \text{g}/10\ \text{分}$) 40重量部、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体(密度 = $0.913\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR = $2.0\ \text{g}/10\ \text{分}$) 20重量部、エルカ酸アミド 0.04重量部からなる樹脂組成物を調製した。

0.4重量部(約400ppm)からなる樹脂組成物を調製した。

【0043】

(2)3種5層の上吹き空冷インフレーション共押出し製膜機を用いて、(イ)第一層を構成する樹脂組成物20 μ m、(ロ)第二層を構成する樹脂組成物5 μ m、(ハ)第三層を構成する樹脂組成物50 μ m、(ニ)第四層を構成する樹脂組成物5 μ m、(ホ)第五層を構成する樹脂組成物20 μ mの5層からなる層厚100 μ mの積層フィルムを製造した。

得られた積層フィルムの第一層側へ2液硬化型ウレタン接着剤(主剤:ポリエステルポリオール、硬化剤:脂肪族イソシアネート)を塗布し、ポリエステルフィルム(東洋紡(株)製二軸延伸PETフィルム[東洋紡エステルE5100]12 μ m)と貼り合せて包装材料を作製した。

【0044】

上記包装材料を用いてスタンドパウチ、背貼りガセット及びスパウト付パウチを作製した。それぞれの包装容器は、側板は高い腰の強さ・剛性を有するものであった。又、下記の実験例で示すように高い落下衝撃強度を有し、且つ強固にシールされ、適度な引き裂き強度で引き裂き開封できるものであった。

【実施例4】

【0045】

(1)まず、下記の(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)及び(ホ)の樹脂組成物を作成した。

(イ)第一層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体(密度=0.920g/cm³、MFR=2.0g/10分)100重量部、エルカ酸アミド0.04重量部(約400ppm)からなる樹脂組成物を調製した。

(ロ)第二層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0以上10以下において、0重量%、10超50以下において、12.6重量%、50超70以下において、21.4重量%、70超95以下において、56.1重量%、95超140以下において、9.9重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体((株)プライムポリマー製、商品名:エボリュウ-SP2520、密度=0.925g/cm³、MFR=1.9g/10分、重量平均分子量=1.98 $\times$ 10⁵)100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ハ)第三層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を用いて重合したランダム系ポリプロピレン(日本ポリプロ(株)製、商品名:WINTEC、密度=0.900g/cm³、MFR=7.0g/10分、融点125)100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ニ)第四層を構成する樹脂組成物

クロス分別法による樹脂溶出量が0以上10以下において、0重量%、10超50以下において、12.6重量%、50超70以下において、21.4重量%、70超95以下において、56.1重量%、95超140以下において、9.9重量%であるメタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ヘキセン共重合体((株)プライムポリマー製、商品名:エボリュウ-SP2520、密度=0.925g/cm³、MFR=1.9g/10分、重量平均分子量=1.98 $\times$ 10⁵)100重量部からなる樹脂組成物を調製した。

(ホ)第五層を構成する樹脂組成物

メタロセン触媒を使用して重合したエチレン-ブテン共重合体(密度=0.920g/cm³、MFR=2.0g/10分)100重量部、エルカ酸アミド0.04重量部(約400ppm)からなる樹脂組成物を調製した。

【0046】

(2)3種5層の上吹き空冷インフレーション共押出し製膜機を用いて、(イ)第一層を

構成する樹脂組成物 20 μm 、(ロ)第二層を構成する樹脂組成物 5 μm 、(ハ)第三層を構成する樹脂組成物 50 μm 、(ニ)第四層を構成する樹脂組成物 5 μm 、(ホ)第五層を構成する樹脂組成物 20 μm の5層からなる層厚 100 μm の積層フィルムを製造した。

得られた積層フィルムの第一層側へ2液硬化型ウレタン接着剤(主剤:ポリエステルポリオール、硬化剤:脂肪族イソシアネート)を塗布し、ポリエステルフィルム(東洋紡(株)製二軸延伸PETフィルム[東洋紡エステルE5100]12 μm)と貼り合せて包装材料を作製した。

【0047】

上記包装材料を用いてスタンドパウチ、背貼りガセット及びスパウト付パウチを作製した。それぞれの包装容器は、側板は高い腰の強さ・剛性を有するものであった。又、下記の実験例で示すように高い落下衝撃強度を有し、且つ強固にシールされ、適度な引き裂き強度で引き裂き開封できるものであった。

【0048】

「実験例」

実施例1, 2, 3, 4のスタンドパウチ、背貼りガセット及びスパウト付パウチについて下記の試験を行なった。

(1) スタンドパウチ落下試験

包装材料8を120 mm $\times$ 230 mmの大きさに2枚切り出し、側板9を形成し、且つ包装材料8を120 mm $\times$ 70 mmの大きさに切り出し、底板10を形成した。底板10を2枚の側板9の間に挟み、インパルスシーラーを用いて、向かい合う側板9の側縁の間及び側縁9とそれに対向する底板9の間及び側縁9に対応する底板9の内側の側縁領域をシールし、且つ側板9の底縁13とそれに対向する底板9の領域の間をシールしてスタンドパウチ14を作製した。その後、スタンドパウチ14内に350 mlの水を入れて側板9の開封部(上縁12)をシールして水入りのスタンドパウチを作製した。作製した水入りスタンドパウチを1.2 mの高さから落下させて衝撃テストを行った。

テストの結果、実施例1乃至4のスタンディングパウチは、破袋することなくシール強度に問題はなく実用性を有することが分かった。

(2) 背貼りガセット落下試験

250 mm $\times$ 250 mmの包装材料8を1枚切り出し、インパルスシーラーを用いて背貼りガセット袋を作成した。その後、背貼りガセット袋内に350 mlの水を入れて開封部をシールして水入りの背貼りガセット袋を作成した。作製した水入り背貼りガセット袋を1.2 mの高さから落下させて衝撃テストを行った。

テストの結果、実施例1乃至4の背貼りガセット袋は、破袋することなくシール強度は問題なく実用性を有することが分かった。

(3) スパウト付パウチ落下試験

100 mm $\times$ 150 mmの包装材料8を2枚切り出し、側板を形成し、且つ包装材料8を100 mm $\times$ 50 mmの大きさに切り出し、底板を作製した。底板を2枚の側板の間に挟み、インパルスシーラーを用いて、向かい合う側板の側縁の間及び側縁とそれに対向する底板の間及び側縁に対応する底板の内側の側縁領域をシールし、且つ側板の底縁とそれに対向する底板の領域の間をシールした。その後、150 mlの水を入れ、開封部を、スパウトを挟んだ状態で、シールして、水入りのスパウト付パウチを作製した。作製した水入りスパウト付パウチを1.2 mの高さから落下させて落下衝撃テストを行った。

テストの結果、実施例1乃至4のスパウト付パウチは、破袋することなくシール強度は問題なく実用性を有することが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明のシーラントフィルムを有する包装材料からなるスタンドパウチ型、背貼りガセット型或いはスタウトパウチ型の自立型包装容器は、詰め替え用液体洗剤、飲料、食用油等の包装容器として活用することができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 0 】

【図 1】本発明のシーラントフィルムの断面図である。

【図 2】本発明のシーラントフィルムに、基材フィルムを、ラミネート接着剤層を介して接着した包装材料を示す。

【図 3】本発明のシーラントフィルムに、基材フィルムを、ラミネート接着剤層を介して接着した包装材料を用いて作製したスタンドパウチを示す。

【符号の説明】

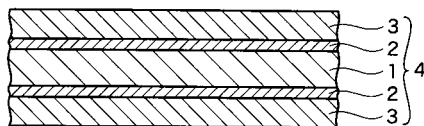
【 0 0 5 1 】

- | | | |
|----|-----------|--|
| 1 | 中芯層 | |
| 2 | 層間接着層 | |
| 3 | シーラント層 | |
| 4 | シーラントフィルム | |
| 5 | ラミネート接着剤層 | |
| 6 | 基材フィルム | |
| 7 | 印刷模様層 | |
| 8 | 包装材料 | |
| 9 | 側板 | |
| 10 | 底板 | |
| 11 | 側縁 | |
| 12 | 上縁 | |
| 13 | 底縁 | |
| 14 | スタンドパウチ | |

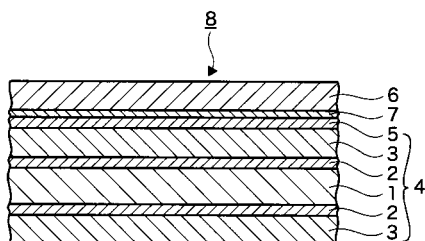
10

20

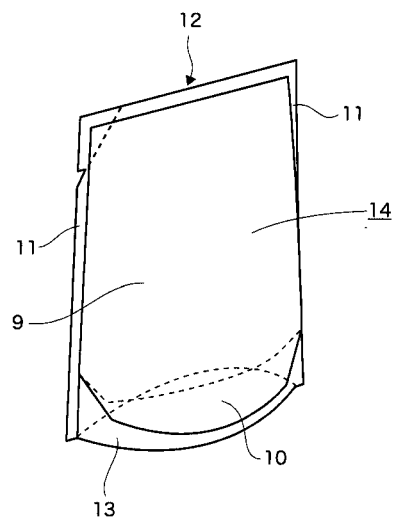
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 植木 貴之
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 大曾根 聡
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 三田 浩三
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 3E064 AB25 BA24 BA27 BA30 BB03 BC18 EA07 EA30
3E086 AB02 AC07 AD01 BA04 BA15 BB51 BB55 BB85 CA01 CA11
CA35
4F100 AK06B AK06C AK07 AK07A AK62B AK62C AK62G AK65 AL01A AL01B
AL01C AL01G AL03 AL03A AL06B AL06C AN02A AT00A BA03 BA07
CA19B CA19C EH20 GB16 YY00A YY00B YY00C YY00G