

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/171036 A1

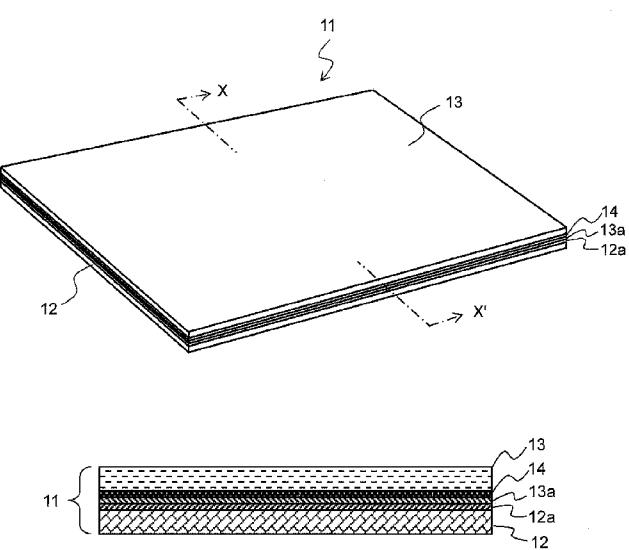
- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013700
- (22) 国際出願日: 2017年3月31日(31.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-072003 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡村 智行 (OKAMURA, Tomoyuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 大坪 啓一 (OOTSUBO, Keiichi); 〒2891624 千葉県山武郡芝山町小池2700番72 J X ANC I 株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小川 譲晃, 外 (OGAWA, Moriaki et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町二丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SHEET MATERIAL AND ALCOHOL TRANSPERSION AGENT PACKAGING MATERIAL USING THIS SHEET MATERIAL

(54) 発明の名称: シート材及びこのシート材を用いたアルコール蒸散剤包材



(57) Abstract: Provided are: a sheet material which is capable of suppressing decrease in the water vapor permeability and in the ethanol permeability, while maintaining the strength; and an alcohol transpiration agent packaging material which uses this sheet material. This sheet material 11 is provided with a network structure 12 and a polyamide resin film 13. The network structure comprises two or more uniaxially oriented bodies, each of which comprises a thermoplastic resin layer and a linear low-density polyethylene layer laminated on at least one surface of the thermoplastic resin layer, and is obtained by laminating or weaving the two or more uniaxially oriented bodies so that the orientation axes of the two or more uniaxially oriented bodies intersect with each other, with the linear low-density polyethylene layer being interposed therebetween. The polyamide resin film is laminated on the network structure, with the linear low-density polyethylene layer being interposed therebetween. The network structure and the polyamide resin film are bonded with each other by means of a molten linear low-density polyethylene layer of the network structure.

(57) 要約:

[続葉有]



强度を維持しつつ透湿度やエタノール透過度の低下を抑制できるシート材及びこのシート材を用いたアルコール蒸散剤包材を提供する。シート材11は、網状構造体12とポリアミド系樹脂フィルム13とを備える。網状構造体は、熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む一軸配向体を2以上備え、2以上の一軸配向体の配向軸が交差するよう、これら2以上の一軸配向体を直鎖状低密度ポリエチレン層を介して積層もしくは織成してなる。ポリアミド系樹脂フィルムは、網状構造体に直鎖状低密度ポリエチレン層を介在して積層される。網状構造体とポリアミド系樹脂フィルムは、網状構造体の溶融された直鎖状低密度ポリエチレン層により接着されている。

明 細 書

発明の名称 :

シート材及びこのシート材を用いたアルコール蒸散剤包材

技術分野

[0001] 本発明は、網状構造体とポリアミド系樹脂フィルムとを積層したシート材、及びこのシート材を用いたアルコール蒸散剤包材に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、ナイロン製フィルムと、ナイロンより融点が低い熱可塑性樹脂からなる不織布とを積層した包装シートが開示されている。また、この包装シートで形成した袋内部に、アルコール蒸散剤を封入したアルコール蒸散剤用包装袋が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-211604号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、特許文献1では、ナイロン製フィルムと不織布をパターンドライラミネート法で積層している。しかしながら、ナイロン製フィルムと不織布を接着剤で貼り合わせるため、不織布が接着剤で目詰まりして透湿度やエタノール透過度が低下することがある。そこで、目詰まりを防ぐために不織布の網目を粗くすると、包装シートの強度が損なわれる。このため、包装シートの透湿度やエタノール透過度と包装シートの強度を両立させるのが難しい、という課題がある。

また、包装シートを袋状に形成する際、及び包装袋にアルコール蒸散剤を封入する際には、ヒートシールを行って接着しているが、接着部にヒートシール層を介在させる必要があるため製造装置や製造工程が複雑化する、という課題もある。

[0005] 本発明は上記のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、強度を維持しつつ透湿度やエタノール透過度の低下を抑制できるシート材及びこのシート材を用いたアルコール蒸散剤包材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様によると、熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む一軸配向体を2以上備え、前記2以上の一軸配向体の配向軸が交差するように、前記2以上の一軸配向体を前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介して積層もしくは織成してなる網状構造体と、前記網状構造体に前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介在して積層されたポリアミド系樹脂フィルムとを具備し、前記網状構造体と前記ポリアミド系樹脂フィルムが、前記網状構造体の溶融された前記直鎖状低密度ポリエチレン層により接着されている、シート材が提供される。

[0007] また、本発明の一態様によると、アルコール蒸散剤が内包されてヒートシールされる袋状のアルコール蒸散剤包材であって、熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された、分子鎖中に長鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む一軸配向体を2以上含み、前記2以上の一軸配向体の配向軸が交差するように、前記2以上の一軸配向体を前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介して積層もしくは織成してなる網状構造体と、前記網状構造体に前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介在して積層されたポリアミド系樹脂フィルムと、前記ポリアミド系樹脂における前記網状構造体との積層面側に形成される印刷面とを具備し、前記網状構造体側を袋の内面にしてアルコール蒸散剤が内包され、前記網状構造体の前記直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして前記網状構造体同士が接着されて袋状に形成された、アルコール蒸散剤包材が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明のシート材によれば、網状構造体とポリアミド系樹脂フィルムを、網状構造体の溶融した直鎖状低密度ポリエチレン層により直接貼り合わせる

ので接着剤が不要になる。よって、接着剤により透湿度やエタノール透過度が損なわれることはなく、目詰まりを防ぐために不織布の網目を粗くする必要ないので、引っ張り強度や突き刺し強度も維持できる。

また、本発明のアルコール蒸散剤包材によれば、シート材を袋状に形成する際に、網状構造体の袋の内面側の直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして接着することができる。従って、ヒートシール層が不要になるので、製造装置や製造工程を簡単化できる。しかも、印刷面がアルコール蒸散剤包材の外側にならない（裏印刷になる）ので、食品包装容器内に食品とともに封入した場合に、食品がアルコール蒸散剤包材のインクに触れることなく、インクの欠落や食品への転写を防止できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A]本発明の第1の実施形態に係るシート材の斜視図である。

[図1B]本発明の第1の実施形態に係るシート材の断面図である。

[図2]図1A及び図1Bに示したシート材の製造方法を示す工程図である。

[図3A]本発明の第2の実施形態を示しており、図1A及び図1Bに示したシート材を用いたアルコール蒸散剤包材の斜視図である。

[図3B]本発明の第2の実施形態を示しており、図1A及び図1Bに示したシート材を用いたアルコール蒸散剤包材の断面図である。

[図4]図3A及び図3Bに示したアルコール蒸散剤包材の製造方法を示す工程図である。

[図5]図1A及び図1Bに示したシート材で用いられる網状構造体の一例である網状不織布を示す平面図である。

[図6A]図5に示した網状不織布を構成する一軸配向体の構成例を示す斜視図である。

[図6B]図5に示した網状不織布を構成する一軸配向体の構成例を示す一部の拡大斜視図である。

[図7A]図5に示した網状不織布を構成する一軸配向体の構成例を示す斜視図である。

[図7B]図5に示した網状不織布を構成する一軸配向体の構成例を示す一部の拡大斜視図である。

[図8]図6A及び図6Bに示した一軸配向体の製造方法について説明するための斜視図である。

[図9]網状不織布の第1の製造方法について説明するための斜視図である。

[図10]網状不織布の第2の製造方法について説明するための斜視図である。

[図11]網状構造体の他の例として一軸配向テープからなる不織布を示す平面図である。

[図12]網状構造体の他の例として一軸配向テープからなる織布を示す斜視図である。

[図13]本発明の実施形態に係るアルコール蒸散剤包材において、材料構成が異なる複数のサンプルを用意し、強度、透湿度及びエタノール透過度等の測定結果を示す図である。

[0010] 以下、本発明の実施形態を、図面を参照して説明する。しかし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0011] [第1の実施形態]

図1A及び図1Bは、本発明の第1の実施形態に係るシート材を示しており、図1Aは斜視図、図1Bは図1AのX-X'線に沿った断面図である。シート材11は、網状構造体12とポリアミド系樹脂フィルム、いわゆるナイロン製フィルム13との積層構造になっている。この網状構造体12とナイロン製フィルム13は、網状構造体12の溶融された直鎖状低密度ポリエチレン層により接着されている。ポリアミド系樹脂フィルムは、アルコール透過性があるもの、好ましくはエタノール透過度が $300\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以上のものである。なお、アルコール透過性を確保できれば、ポリアミド系樹脂を含む複数の材料を積層したフィルムであっても良い。

[0012] 網状構造体12は、熱可塑性樹脂層と、この熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む一軸配向体を2以上備える。2以上の一軸配向体は、一軸配向網状フィルムまたは一軸配向テー

の少なくとも一方である。そして、これら2以上の一軸配向体の配向軸が交差するように、2以上の一軸配向体を直鎖状低密度ポリエチレン層を介して積層もしくは織成してなる。直鎖状低密度ポリエチレン層は、配向軸が交差するように配置された2以上の一軸配向体を接着するための接着層として機能する。網状構造体12の様々な例や具体的な構成例については、後で詳しく説明するが、概略的には次のような構成になっている。

[0013] 例えば、一軸配向体は、熱可塑性樹脂層の一方の面に積層された第1直鎖状低密度ポリエチレン層と、この熱可塑性樹脂層の他方の面に積層された第2直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む。これら第1及び第2直鎖状低密度ポリエチレン層は、分子鎖中に長鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレンである。あるいは、網状構造体12が2以上の一軸配向体を織成して形成されている場合には、直鎖状低密度ポリエチレン層が、メタロセン触媒で重合された直鎖状低密度ポリエチレンであってもよい。

[0014] 一例を挙げると、上記第1及び第2直鎖状低密度ポリエチレン層はそれぞれ、メルトフローレート(MFR : Melt Flow Rate)が0.5～10g/10min、密度が0.910～0.940g/cm³の直鎖状低密度ポリエチレンである。

この場合の網状構造体12は、目付が5～70g/m²、直鎖状低密度ポリエチレン層の厚さが2～10μm、一軸配向体間の接着力が10～60N、引張強度が20～600N/50mmの特性を満たす。

[0015] 一方、ナイロン製フィルム13は、網状構造体12に直鎖状低密度ポリエチレン層を介在して積層され、溶融した直鎖状低密度ポリエチレン層により当該網状構造体12に接着される。ナイロン製フィルム13における網状構造体12との積層面側には印刷面14が形成されている。これら網状構造体12とナイロン製フィルム13との接着面の少なくとも一方(本例では両方)の表面領域12a, 13aには、コロナ処理により極性官能基が導入されている。

[0016] 図2は、図1A及び図1Bに示したシート材の製造方法を示す工程図であ

る。まず、網状構造体12とナイロン製フィルム13を用意し(ST1)、ナイロン製フィルム13にグラビア印刷機により印刷を行って印刷面14を形成する(ST2)。次に、網状構造体12とナイロン製フィルム13(印刷面)の接着面にコロナ処理(濡れ指数35ダイン以上)を行って、表面領域12a, 13aに極性官能基を導入し、処理基材表面を改質して親水性を向上させる(ST3)。その後、熱ラミネート法により、網状構造体12とナイロン製フィルム13を貼り合わせる(ST4)。この接着工程では、網状構造体12とナイロン製フィルム13を積層して挟んだ状態で、対向配置された一対の加熱ロール間を通過させることにより、網状構造体12の直鎖状低密度ポリエチレンを100～130°C程度の温度で溶融して貼り合せる。

[0017] このように、直鎖状低密度ポリエチレンを、一軸配向体を接合するための接着層として用いるだけでなく、溶融させて網状構造体12とナイロン製フィルム13を接着するためにも利用できる。従って、接着が難しかった網状構造体12とナイロン製フィルム13を直接貼り合わせることができ、接着剤が不要になる。よって、接着剤により網状構造体12が目詰まりして透湿度やエタノール透過度が損なわれることはなく、不織布の網目を粗くする必要ないので、引っ張り強度や突き刺し強度も維持できる。しかも、レーヨン混抄紙等の耐水耐油紙は用いないので、紙粉や毛羽立ちがなくなり、リントフリー(防塵性)となる。また、無孔ナイロンフィルムを使用するため、袋状に形成して粉体を入れた場合には粉漏れもない。

[0018] [第2の実施形態]

図3A及び図3Bは、本発明の第2の実施形態を示しており、図1A及び図1Bに示したシート材を用いたアルコール蒸散剤包材を示している。図3Aはアルコール蒸散剤包材の斜視図、図3Bは図3AのY-Y'線に沿った断面図である。なお、図3Bでは、極性官能基が導入された表面領域12a, 13a及び印刷面14は省略し、シート材11を網状構造体12とナイロン製フィルム13の2層構造で表現している。

[0019] アルコール蒸散剤包材15は、アルコール蒸散剤16を内包してヒートシールされる袋状の包材である。このアルコール蒸散剤包材15は、網状構造体12とナイロン製フィルム13との積層構造のシート材11で形成されている。網状構造体12とナイロン製フィルム13との積層面のナイロン製フィルム13に印刷面14が形成されている。そして、網状構造体12側を袋の内面にしてアルコール蒸散剤16が内包され、網状構造体12の袋の内面側の直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして接着され、袋状に形成されている。図3A及び図3Bでは、一枚のシート材11を折って残りの三辺11a, 11b, 11cに沿って接着してアルコール蒸散剤16を封止する例を示したが、二枚のシート材を四辺に沿って接着してもよい。

[0020] 図4は、図3A及び図3Bに示したアルコール蒸散剤包材15の製造方法を示す工程図である。図4では、シート材11の製造からアルコール蒸散剤包材15の製造までの工程を示している。上述したステップST1～ST4の工程によりシート材11を形成した後、貼り合わせ原反を規定の袋サイズにスリットする(ST5)。続いて、スリットした貼り合せ原反を二つ折りにし、折り目に直交する二辺を熱融着により接着して袋状にし、アルコール蒸散剤16を充填する(ST6)。この際、網状構造体12側の面を内側にしてシート材11を折り、網状構造体12の直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして、折り目に直交する二辺11a, 11cを接着する。次に、袋内にアルコール蒸散剤16を内包した状態で、網状構造体12の直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして残りの一辺11bを接着してアルコール蒸散剤16を封止する(ST7)。

[0021] 上記のような構成並びに製造方法によれば、直鎖状低密度ポリエチレン層を、一軸配向体同士の接合、網状構造体12とナイロン製フィルム13との溶着に利用するのに加えて、シート材11を袋状に形成する際に、ヒートシール層にして袋の内面の網状構造体12を接着することができる。よって、ヒートシール層が不要になるので、製造装置や製造工程を簡単化できる。しかも、裏印刷になるので、食品包装容器内に食品とともに封入した場合に、

食品が印刷面 14 のインクに触れることはなく、インクの欠落や食品への転写を防止できる。

[0022] 次に、上述した網状構造体 12 の様々な例や具体的な構成例について詳しく説明する。

まず、網状構造体 12 を構成する一軸配向体の層構成及び各層の組成について説明する。一軸配向体は、熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された直鎖状低密度ポリエチレン層とを含んでなる。

[0023] 热可塑性樹脂層は、热可塑性樹脂を主成分としてなる層である。热可塑性樹脂としては、割纖性の良好な、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンおよびこれらの共重合体を挙げることができ、好ましくは、高密度ポリエチレンである。

[0024] 热可塑性樹脂層の厚みは、特に限定されず、直鎖状低密度ポリエチレン層の厚みを後述する所望の範囲とした場合に、所定の目付を達成するよう適宜決定することができる。热可塑性樹脂層の厚みは、概ね 20～70 μm とすることができます、25～60 μm とすることが好ましい。なお、この厚みは、一軸配向した後の層の厚みである。

[0025] 直鎖状低密度ポリエチレン層は、上記热可塑性樹脂よりも融点の低い直鎖状低密度ポリエチレンを主成分としてなる層である。直鎖状低密度ポリエチレン層の融点と、上記热可塑性樹脂層との融点の差は、製造上の理由から、5 °C 以上であることが必要であり、好ましくは 10～50 °C である。この直鎖状低密度ポリエチレン層は、上述したように別の一軸配向体との接着層として機能するため、接着層と指称する場合もある。

[0026] 直鎖状低密度ポリエチレンは、メタロセン触媒で重合されたものであることが好ましい。メタロセン触媒は、活性点が比較的単一な、いわゆるシングルサイト触媒と呼ばれる種類の触媒であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第 I V 族の遷移金属化合物を少なくとも含む触媒である。代表的なものとして、遷移金属のメタロセン錯体、例えばジルコニウムやチタンのビスシクロペンタジエニル錯体に助触媒としてのメチルアル

ミノキサン等を反応させて得られる触媒が挙げられ、各種の錯体、助触媒、担体等を種々組み合わせた均一又は不均一触媒である。メタロセン触媒としては、例えば、特開昭58-19309号公報、特開昭59-95292号公報、特開昭59-23011号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭60-35009号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報等で公知であるものが挙げられる。

- [0027] 直鎖状低密度ポリエチレンは、このようなメタロセン触媒の存在下で、気相重合法、スラリー重合法、溶液重合法等の製造プロセスにより、エチレン及び α -オレフィンを、共重合させることにより得ることができる。共重合体においては、炭素数4～12までの α -オレフィンを使用するのが好ましい。具体的には、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ペプテン、オクテン、ノネン、デセンなどが挙げられる。
- [0028] 直鎖状低密度ポリエチレンのより具体的な製造条件としては、実質的に酸素、水等を断った状態で、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等から選ばれる不活性炭化水素溶媒の存在下でエチレン及び α -オレフィンの重合を行うことにより製造することができる。重合温度としては、0～300℃の範囲から、重合圧力は、大気圧～約100kg/cm²の範囲から、重合時間は、1分～10時間の範囲から、それぞれ選択することができる。
- [0029] メタロセン触媒を用いて重合された直鎖状低密度ポリエチレンは、例えば、ツイグラー型触媒やフィリップス型触媒で得られる共重合体とは性状が異なり、分子量分布が比較的狭く、分子鎖の分岐密度がほぼ等しいという特徴がある。メタロセン触媒による直鎖状低密度ポリエチレンの重合は、例えば、特開2009-1776号公報や、本出願人らによる特開平8-169076号公報に詳述されている。当業者であれば、これらの公報や、他の従来技術に基づいて、メタロセン触媒の存在下で、直鎖状低密度ポリエチ

ンを製造することができる。あるいは、メタロセン触媒で重合された直鎖状低密度ポリエチレンとして市販されているものを用いることもできる。

[0030] 直鎖状低密度ポリエチレンは、また、メタロセン触媒で重合された長鎖分岐型の直鎖状低密度ポリエチレンであることがさらに好ましい。炭素数が20を超える長鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレンは、柔軟性と加工性を併せ持つため、網状構造体の製造の観点から、特に有利である。長鎖分岐型の直鎖状低密度ポリエチレンは、公知の方法で当業者が適宜合成することもできるし、長鎖分岐型の直鎖状低密度ポリエチレンとして市販されているものを用いることもできる。長鎖分岐の導入方法として、例えば、メタロセン系触媒を用い、直接エチレンと α -オレフィンとを共重合させる方法が挙げられる。この場合のメタロセン系触媒としては、架橋ビスシクロペニタジエニル配位子を有する錯体を使用する例、架橋ビスインデニル配位子を有する錯体を使用する例、拘束幾何触媒を使用する例、ベンゾインデニル配位子を有する錯体を使用する例が挙げられる。また、架橋（シクロペニタジエニル）（インデニル）配位子を有する錯体を使用する方法も長鎖分岐の生成において好ましい。これらの方法においては、錯体の種類や触媒調製条件、重合条件を適切に選択して長鎖分岐の質と量を制御することができる。

[0031] また、この直鎖状低密度ポリエチレンは、メルトフローレートが、前述したように0.5～10 g／10 minであることが好ましく、1～5 g／10 minであることがさらに好ましい。メルトフローレートが0.5 g／10 min未満では成形時の圧力不可が大きくなる場合があり、また、10 g／10 minを超えるものは成膜安定性が低いため好ましくない場合がある。また、密度が前述したように0.910～0.940 g/cm³であることが好ましく、0.915～0.930 g/cm³であることがさらに好ましい。この範囲から外れる場合には、一軸配向体間の熱溶着が困難であり、好ましくない場合がある。

[0032] 直鎖状低密度ポリエチレン層の厚みは、前述したように2～10 μmであり、好ましくは2～9 μm、更に好ましくは2～7 μmである。この厚みが

2 μm 未満であれば、満足な接着力を得ることができない。一方、10 μm を越えると、その結果、引張強度が低下し、柔らかくなり、十分な補強材としての効果が得られない。なお、この厚みは、一軸配向した後の層厚みである。

- [0033] 熱可塑性樹脂層、直鎖状低密度ポリエチレン層のそれぞれを構成する樹脂には、その特性を損なわない範囲で、高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）などの上記主成分以外の樹脂が含まれていてもよく、公知の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等が挙げられる。
- [0034] 直鎖状低密度ポリエチレン層は、熱可塑性樹脂層の片面のみに積層されていてもよく、熱可塑性樹脂層の両面に積層されていてもよい。熱可塑性樹脂層の両面に積層されている場合、それを、第1の直鎖状低密度ポリエチレン層、第2の直鎖状低密度ポリエチレン層と指称することができる。第1の直鎖状低密度ポリエチレン層と、第2の直鎖状低密度ポリエチレン層とは、その組成、厚みが同一であってもよく、異なっていてもよいが、第1、第2の直鎖状低密度ポリエチレン層のそれぞれが、上記の厚みやメルトフロー率の条件を満たし、熱可塑性樹脂層との関係で上記の組成条件を満たしていることが好ましい。
- [0035] 一軸配向体は、このような組成及び層構成を有する多層フィルムを一軸配向することにより得られる。一軸配向体は、例えば一軸配向網状フィルムや一軸配向テープであってもよい。これらの詳細な態様及び製法については後述する。本発明による網状構造体は、少なくとも2つの一軸配向体を積層もしくは織成してなり、少なくとも2つの一軸配向体は、その配向軸が交差するように積層もしくは織成されている。このとき、2つの一軸配向体は、同一の組成及び層構成であってもよく、異なる組成及び層構成であってもよい。一軸配向体の特性によって、網状構造体は、網状不織布である場合も、織布である場合もあり得る。また、配向軸が交差する態様は、ほぼ直交するも

のであってもよく、所定の角度で交差するものであってもよい。一軸配向体を3以上積層する場合も、3以上の配向体の配向軸が、所定の角度で交差するものであってよい。以下に、一軸配向体の態様とその組み合わせによる網状構造体の構成例について説明する。

[0036] <第1の網状構造体：スプリットウェブとスリットウェブとを積層してなる不織布>

第1の網状構造体は、縦方向一軸延伸多層フィルムを割纖後、拡幅して得られた一軸配向体と、多層フィルムに、幅方向にスリットを形成した後、幅方向に一軸延伸して得られた一軸配向体とを、配向方向が略直交するように積層してなる不織布である。図5は、図1A及び図1Bに示したシート材11で用いられる網状構造体12の一例である網状不織布1を示している。網状不織布1は、一軸配向体の一例であるスプリットウェブ2の配向軸Lと、一軸配向体の別の例であるスリットウェブ3の配向軸Tとが互いに交差するように経緯積層されて形成されている。そして、隣接するスプリットウェブ2とスリットウェブ3の接触部位同士が面接着で接合されている。

[0037] 図6A、図6B、図7A及び図7Bはそれぞれ、図5に示した網状不織布1を構成するスプリットウェブ2とスリットウェブ3を示している。図6Aに示すスプリットウェブ2は、熱可塑性樹脂層の片面もしくは両面に直鎖状低密度ポリエチレン層を積層してなる多層フィルムを縦方向（スプリットウェブ2の配向軸Lの軸方向）に一軸延伸させて、縦方向に割纖し、且つ拡幅させて形成される一軸配向網状フィルムである。

[0038] 網状フィルムからなる一軸配向体の一例であるスプリットウェブ2は、多層インフレーション成形、多層Tダイ法等の製造方法により製造することができる。具体的には、熱可塑性樹脂層の両面に好ましい直鎖状低密度ポリエチレンの一例であるメタロセン触媒により合成された直鎖状低密度ポリエチレン層を積層した多層フィルムを形成する。以下の本明細書において、メタロセン触媒により重合された直鎖状低密度ポリエチレン層を、メタロセンL_{DPE}層とも指称する。この多層フィルムを、縦方向に少なくとも3倍に

延伸させた後、同方向に千鳥掛けにスプリッターを用いて割纖（スプリット処理）して網状のフィルムとし、更に所定幅に拡幅させて形成する。拡幅によって幹纖維 2_1 と枝纖維 2_2 が形成され、図示するような網状体となる。このスプリットウェブ2は、幅方向全体にわたって縦方向に比較的高い強度を有する。

- [0039] 図6Bは、図6Aの一点鎖線で囲んだ領域100の拡大斜視図であり、スプリットウェブ2は、熱可塑性樹脂層6の両面に、この熱可塑性樹脂より融点が低いメタロセンLLDPE層7-1, 7-2が積層された3層構造になっている。メタロセンLLDPE層7-1, 7-2の一方は、網状不織布1の形成時にスリットウェブ3と共に経緯積層される際のウェブ相互の接着層として機能する。
- [0040] 図7Aに示すスリットウェブ3は、熱可塑性樹脂層の両面にメタロセンLLDPE層が積層された多層フィルムに、横方向（スリットウェブ3の配向軸Tの軸方向）に多数のスリットを入れた後に、横方向に一軸延伸させて形成される網状フィルムである。詳しくは、スリットウェブ3は、上記多層フィルムの両耳部を除く部分に、横方向（幅方向）に、例えば熱刃などにより平行に千鳥掛け等の断続したスリットを形成した後、横方向に延伸させて形成される。このスリットウェブ3は、横方向に比較的高い強度を有する。
- [0041] 図7Bは、図7Aの一点鎖線で囲んだ領域101の拡大斜視図であり、スリットウェブ3は、熱可塑性樹脂層6'の両面に、この熱可塑性樹脂より融点が低いメタロセンLLDPE層7-1', 7-2'が積層された3層構造からなる。これらのメタロセンLLDPE層7-1', 7-2'の一方は、網状不織布1の形成時にスプリットウェブ2と共に経緯積層される際のウェブ相互の接着層として機能する。
- [0042] スリットウェブの形状は、図7A及び図7Bに示す形状の他、互いに平行に延びる幹纖維と、隣接する幹纖維同士を繋ぐ枝纖維とを備え、上記幹纖維が一方向にほぼ配列した一軸配向体であって、スプリットウェブ2と同様の構成を備える原反フィルムに、幅方向に多数のスリットを形成した後、幅方

向に、スプリットウェブ2と同様の延伸倍率で延伸して得られるものでもよい。すなわち、平面視した場合に、スプリットウェブ2に対し、 $\pm 90^\circ$ 回転したパターン、あるいはこれに相似のパターンを有するスリットウェブも、一軸配向網状フィルムとして用いることができる。

[0043] なお、図6A、図6B、図7A及び図7Bに示した一軸配向体の3層構造は一例であり、例えばスプリットウェブ2において、メタロセンLLDPE層7-1は省略することができ、熱可塑性樹脂層6とメタロセンLLDPE層7-2の2層構造でもよい。また、スリットウェブ3において、メタロセンLLDPE層7-1'は省略することができ、熱可塑性樹脂層6'とメタロセンLLDPE層7-2'の2層構造でもよい。従って、網状不織布1は、これらの2層もしくは3層のスプリットウェブとスリットウェブの任意の組み合わせであってもよい。2層構造の一軸配向体同士を接合する際には、一方のメタロセンLLDPE層を熱可塑性樹脂層同士の接合に用い、他方のメタロセンLLDPE層をナイロン製フィルムとの接着に用いることでシート材を作製する。

[0044] 本例による網状不織布1の目付は、前述したように $5 \sim 70 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $7 \sim 65 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $10 \sim 60 \text{ g/m}^2$ である。本目付は熱可塑性樹脂層6の厚みを変化させることにより、制御することができる。また、本例における網状不織布1の引張強度は前述したように $20 \sim 600 \text{ N/50 mm}$ であり、好ましくは $30 \sim 550 \text{ N/50 mm}$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 500 \text{ N/50 mm}$ である。この引張強度は熱可塑性樹脂層6の厚みを変化させることにより、制御することができる。本例による引張強度は、縦方向の引張強度をいうものとする。

[0045] 一軸配向体の少なくとも一方の表層に、接着力の強い直鎖状低密度ポリエチレン層を用い、この直鎖状低密度ポリエチレン層を介して一軸配向体を積層することで、一軸配向体間で、 $10 \sim 60 \text{ N}$ の接着力を確保できる。ここでいう接着力とは、縦 $200 \text{ mm} \times$ 横 50 mm の試験片について、引張試験機を用いて測定した値であって、所定の方向へ引張速度 500 mm/min

. で引張り、変位 40 mm～90 mm の荷重指示値の振幅の平均値として測定した値をいうものとする。直鎖状低密度ポリエチレン層は、通常の低密度ポリエチレン層 (LD) に比べて柔らかいが、直鎖状低密度ポリエチレン層の厚みを 2～10 μm と薄くすることにより、一軸配向体全体の厚みにおける熱可塑性樹脂層の比率が高くなり、引張強度を維持できる。

[0046] 次に、図 5 に示した網状不織布 1 の製造方法について、図 8 及び図 9 を用いて説明する。図 8 は、スプリットウェブ 2 の製造工程の概略を示している。また、図 9 はスプリットウェブ 2 にスリットウェブ 3 を積層して網状不織布 1 を製造する工程の概略を示している。

[0047] 図 8において、(1) 多層フィルムの製膜工程では、主押出機 111 に熱可塑性樹脂を供給し、2 台の副押出機 112, 112 に接着層樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン樹脂を供給して、主押出機 111 から押出される熱可塑性樹脂を中心層とし、2 台の副押出機 112, 112 から押出される接着層樹脂を内層および外層として、インフレーション成形により多層フィルムを作製する。ここで、熱可塑性樹脂は、図 6A 及び図 6B に示した熱可塑性樹脂からなる層 6 を構成し、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂は、図 6A 及び図 6B に示した直鎖状低密度ポリエチレン層 7-1, 7-2 を構成するものである。図 8 では、3 台の押出機を用いて多層環状ダイ 113 を通して下吹出し水冷インフレーション 114 により製膜する例を示したが、多層フィルムの製造方法としては、多層インフレーション法、多層 T ダイ法などを用いることができ、特に限定されない。

[0048] (2) 配向工程では、上記製膜した環状多層フィルムを 2 枚のフィルム F, F' に切り裂き、赤外線ヒーター、熱風送入機等を備えたオーブン 115 内を通過させ、所定温度に加熱しながら、鏡面処理された冷却ローラを用いて、初期寸法に対し配向倍率 3～15、好ましくは 5～12、さらに好ましくは 6～10 でロール配向を行う。延伸倍率が 3 倍未満では、機械的強度が十分でなくなるおそれがある。一方、延伸倍率が 15 倍を超えると、通常の方法で延伸することが難しく、高価な装置を必要とするなどの問題が生じ得る

。延伸は、多段で行うことが延伸むらを防止するために好ましい。上記配向温度は、中心層の熱可塑性樹脂の融点以下であり、通常、20～160℃、好ましくは60～150℃、さらに好ましくは90～140℃の範囲であり、多段で行うことが好ましい。

[0049] (3) スプリット（割纖）工程では、上記配向した多層フィルムを高速で回転するスプリッター（回転刃）116に摺動接触させて、フィルムにスプリット処理（割纖化）を行う。スプリット方法としては、上記のほか、一軸配向した多層フィルムを叩打する方法、捻転する方法、摺動擦過（摩擦）する方法、ブラッシュする方法等の機械的方法、あるいはエアージェット法、超音波法、レーザー法等により無数の微細な切れ目を形成方してもよい。これらの中でも特に回転式機械的方法が好ましい。このような回転式機械的方法としては、タップネジ式スプリッター、ヤスリ状粗面体スプリッター、針ロール状スプリッター等の各種形状のスプリッターが挙げられる。例えば、タップネジ式スプリッターとしては、通常、5角あるいは6角の角形であって、1インチあたり10～150、好ましくは15～100のネジ山を有するものが用いられる。またヤスリ状粗面体スプリッターとしては、実公昭51-38980号公報に記載されたものが好適である。ヤスリ状粗面体スプリッターは、円形断面軸の表面を鉄工用丸ヤスリ目またはこれに類似の粗面体に加工し、その面に2条の螺旋溝を等ピッチに付与したものである。これらの具体的なものとしては、米国特許第3, 662, 935号、米国特許第3, 693, 851号等に開示されたものが挙げられる。上記スプリットウェブ2を製造する方法は、特に限定されないが、好ましくは、ニップロール間にスプリッターを配置し、一軸配向された多層フィルムに張力をかけつつ移動させ、高速で回転するスプリッターに摺動接触させてスプリットし網状化する方法が挙げられる。

[0050] 上記スプリット工程におけるフィルムの移動速度は、通常、1～1000m/分、好ましくは10～500m/分である。また、スプリッターの回転速度（周速度）は、フィルムの物性、移動速度、目的とするスプリットウェブ

2の性状などにより適宜選択することができるが、通常、10～5000m/分、好ましくは50～3000m/分である。

[0051] このように割纖して形成したフィルムは、所望により拡幅した後、熱処理工程117を経て、(4)巻取工程118において所定の長さに巻き取り、網状不織布1用原反の一方の一軸配向体であるスプリットウェブ2として供給する。

[0052] 図9は、網状不織布1の製造方法を示す概略図であって、図8で巻取体としたスプリットウェブ2とスリットウェブ3を積層する工程を含む製造方法を説明するための図である。図9に示すように、主として(1)スリットウェブ3の原反となる多層フィルムの製膜工程、(2)多層フィルムの長さ方向に対して略直角にスリット処理を行うスリット工程、(3)多層スリットフィルムの一軸配向工程及び(4)一軸配向して得られたスリットウェブ3に、スプリットウェブ2を積層して熱圧着する圧着工程を含むものである。

[0053] 以下各工程を説明する。図9において、(1)多層フィルムの製膜工程では、主押出機311に熱可塑性樹脂を供給し、副押出機312に直鎖状低密度ポリエチレンを供給して、主押出機311から押出される熱可塑性樹脂を内層とし、副押出機312から押出される直鎖状低密度ポリエチレンを外層として、インフレーション成形により2層フィルムを作製する。ここで、熱可塑性樹脂は、図7A及び図7Bに示した熱可塑性樹脂層6'を構成し、直鎖状低密度ポリエチレンは、図7A及び図7Bに示した直鎖状低密度ポリエチレン層7-1'、7-2'を構成するものである。図9には、2台の押出機を用いて多層環状ダイ313を通して下吹出し水冷インフレーション314により製膜する例を示した。多層フィルムの製造方法としては、上述した図8の例と同様に、多層インフレーション法、多層Tダイ法などを用いることができ、特に限定されない。

[0054] (2)スリット工程では、上記製膜した多層フィルムをピンチして扁平化し、次いで圧延により微配向し、走行方向に対して概ね直角に、千鳥掛けに横スリット315を入れる。上記スリット方法としては、カミソリ刃または

高速回転刃のような鋭利な刃先で切り裂く方法、スコアーカッター、シアーカッター等でスリットを形成する方法などが挙げられるが、特に熱刃（ヒートカッター）によるスリット方法が最も好ましい。このような熱刃の例としては、特公昭61-11757号、米国特許第4,489,630号、同第2,728,950号等に開示されている。

[0055] (3) 配向工程では、上記スリット処理を行った多層フィルムに幅方向に一軸配向316を施す。配向方法としては、テンター法、プーリー法等が挙げられるが、装置が小型であり経済的であることからプーリー法が好ましい。プーリー法としては、英国特許第849,436号および特公昭57-30368号に開示された方法が挙げられる。配向温度等の条件は図8の場合と同様である。

[0056] 上記で得られた一軸配向体であるスリットウェブ3（横ウェブ）は、(4) 熱圧着工程317に搬送される。一方、図8に示す方法で製造された一軸配向体であるスプリットウェブ2（縦ウェブ）を原反繰出しロール210から繰出して、所定の供給速度で走行させて拡幅工程211に送り、前述の拡幅機により数倍に拡幅し、必要により熱処理を行う。この縦ウェブを、上記の横ウェブに積層して熱圧着工程317に送り、ここで縦ウェブと横ウェブを配向軸が交差するように積層して熱圧着する。具体的には、外周面が鏡面である熱シリンダ317aと鏡面ロール317b, 317cとの間に順次縦ウェブ2及び横ウェブ3を導いてこれらにニップ圧を加えることにより互いに熱圧着させて一体化させる。これにより、隣接する縦ウェブ2と横ウェブ3との接触部位同士が全面的に面接着する。目飛びなどの不良検査を経た後、巻取工程318に搬送して網状不織布1の巻取体（製品）とすることができる。

[0057] <第2の網状構造体：スプリットウェブを経緯積層してなる不織布>
第2の網状構造体は、網状不織布であって、縦方向一軸延伸多層フィルムを割纖後、拡幅して得られた一軸配向体を、配向方向が交差するように、好ましくは配向方向が略直交するように経緯積層してなる。すなわち、第2の

網状構造体においては、積層される一軸配向体が、両者とも第1の網状構造体において説明したスプリットウェブ2から構成される網状不織布である。

- [0058] 図10は、第2の網状構造体である不織布の製造方法について説明する概念図である。この網状不織布は、図6A及び図6Bに示したスプリットウェブ2を2枚、経緯積層したものである。図10において、図8に示したようにして製造したスプリットウェブ2-1(縦ウェブ)を、原反繰出しロール410から繰出し、所定の供給速度で走行させて拡幅工程411に送り、拡幅機(図示せず)により数倍に拡幅し、必要により熱処理を行う。
- [0059] 別のスプリットウェブ2-2(横ウェブ)を、縦ウェブと同様に原反繰出しロール510から繰出し、所定の供給速度で走行させて拡幅工程511に送り、拡幅機(図示せず)により数倍に拡幅し、必要により熱処理した後、縦ウェブ2-1の幅に等しい長さに切断し、縦ウェブの走行フィルムに対し直角の方向から供給して、積層工程412において各接着層を介して各ウェブの配向軸が互いに直交するように経緯積層させる。経緯積層した縦ウェブ2-1及び横ウェブ2-2を、熱圧着工程417において、外周面が鏡面である熱シリンダ417aと鏡面ロール417b, 417cとの間に順次導いてニップ圧を加える。これにより、縦ウェブ2-1と横ウェブ2-2とが互いに熱圧着されて一体化される。また、隣接する縦ウェブ2-1と横ウェブ2-2との接触部位同士が全面的に面接着する。このようにして一体化された縦ウェブ2-1及び横ウェブ2-2は巻取工程418にて巻き取られて、経緯積層網状不織布の巻取体になる。
- [0060] 上記のようにして製造した第2の網状構造体も、目付、縦方向及び横方向の両方の引張強度、直鎖状低密度ポリエチレン層の厚み、接着力の点で、第1の網状構造体と同様の数値特性を備え、第1の実施形態で説明したように、ナイロン製フィルムと貼り合わせることで同様の効果を奏する。
- [0061] <第3の網状構造体：一軸配向テープからなる網状不織布及び織布>
第3の網状構造体は、一軸配向テープを経緯積層してなる不織布もしくは織成してなる織布である。一軸配向テープは、熱可塑性樹脂層と直鎖状低密

度ポリエチレン層とを用い、少なくとも2層の多層フィルムを、縦又は横向に一軸配向させ、裁断して多層の延伸テープとしたものである。

そして、第3の網状構造体は、2つの一軸配向体の両者が、複数の一軸配向テープ群から構成される。図11に示すように不織布9の場合には、複数の一軸配向テープ群8, 8, …が、延伸方向が概ね直交するように経緯積層され、溶着もしくは接着されている。すなわち、隣接して交差する一軸配向テープ8の接触部位同士は面接着している。

一方、図12に示すように織布10の場合には、複数の一軸配向テープ群8, 8, …が経糸、複数の一軸配向テープ群8, 8, …が緯糸になるように、任意の織り方で織成され、溶着もしくは接着されている。織布10では、一軸配向テープ8同士が互いに直交しており、それゆえ、配向軸T同士が互いに直交している。また、織布10では、隣接して交差する一軸配向テープ8の接触部位同士が面接着している。

[0062] 一軸配向テープは、第1の網状構造体において説明したスプリットウェブ2と同様に、多層インフレーション法あるいは多層Tダイ法などの押出成形により、2層あるいは3層構造の原反フィルムを製造し、縦方向に、3～15倍、好ましくは3～10倍に一軸延伸した後、延伸方向に沿って、例えば2mm～7mmの幅で裁断することにより製造することができる。あるいは、同様に2層あるいは3層構造の原反フィルムを製造し、機械方向に沿って同様の幅で裁断した後に、縦方向に3～15倍、好ましくは3～10倍に一軸延伸することにより製造することができる。このような一軸配向テープにおいては、延伸方向（配向方向）がテープの長手方向と一致している。

[0063] このような一軸配向テープを積層してなる不織布から構成される網状構造体においては、経糸に該当する複数の一軸配向テープを一定の間隔をあけて平行に並べ、これが一方の一軸配向体に該当する。それに対し、他方の一軸配向体は、緯糸に該当する別の複数の一軸配向テープを同様に一定の間隔をあけて平行に並べ、一軸配向テープ群に積層したものである。ここでいう、経糸、緯糸は、両者の相対的関係を定義するために用いられるものであって

、経緯は互換的に用いられ得る。このとき、一軸配向テープ群と、一軸配向テープ群とは、その長手方向、すなわち配向方向が略直交するように積層されている。そして、経糸と緯糸との接触面を加熱溶着することにより、第3の網状構造体である網状不織布が形成されている。この場合、熱溶着もしくは接着の態様は、第1の網状構造体と同様である。

[0064] なお、一軸配向テープが、熱可塑性樹脂層と、直鎖状低密度ポリエチレン層との2層からなる場合には、経糸と、緯糸の直鎖状低密度ポリエチレン層が接触するように積層する。経糸に該当する一軸配向テープと緯糸に該当する一軸配向テープは、前述した一軸配向体の組成、層厚み等の条件を満たしている限り、組成や厚み、幅、テープ間距離が同一であっても異なっていてもよい。織布は、複数の一軸配向テープを積層することに替えて、織成したこと以外は同様にして製造することができる。

[0065] 第3の網状構造体も、目付、引張強度、直鎖状低密度ポリエチレン層の厚み、一軸配向体間の接着力の点で、第1の網状構造体と同様の特性を備え、第1の実施形態で説明したように、ナイロン製フィルムと貼り合わせることで同様の効果を奏する。なお、本例においては、一軸配向体間の接着力は、経糸に該当する一軸配向テープ群と、緯糸に該当する一軸配向テープ群との接着力を意味し、この値も第1の網状構造体を例示して説明した範囲の通りである。引張強度は、経糸に該当する一軸配向テープの配向方向、もしくは緯糸に該当する一軸配向テープの方向の少なくとも一方、またはそれらの両方への引張強度をいう。

[0066] <第4の網状構造体：スプリットウェブと、一軸配向テープとの網状不織布>

第4の網状構造体は、互いに平行に延びる幹纖維と、隣接する上記幹纖維同士を繋ぐ枝纖維とを備えた一軸配向体と、一軸配向テープ群層とを積層してなる不織布である。

[0067] 第4の網状構造体の説明においては、3層の一軸配向体を積層してなる形態について説明する。すなわち、本発明の第4の網状構造体は、典型的には

第1の一軸配向体がスプリットウェブ2であって、第2の一軸配向体が複数の一軸配向テープ群から構成され、さらに上記第2の一軸配向体を構成する一軸配向テープ群に斜交する複数の一軸配向テープ群から構成される第3の一軸配向体を含んでなる。

[0068] このような網状構造体は、互いに平行に延びる幹纖維と、隣接する上記幹纖維同士を繋ぐ枝纖維とを備えたスプリットウェブと、上記スプリットウェブの配向方向に斜交し、且つ互いに平行に延びる一軸配向テープ群からなる第1の一軸配向テープ群層と、上記第1の一軸配向テープ群層と反対方向から上記スプリットウェブの配向方向に斜交し、且つ互いに平行に延びる第2の一軸配向テープ群からなる第2の一軸配向テープ群層とを積層してなる不織布である。第4の網状構造体においては、スプリットウェブに対し、その配向方向に対し α' の角度を以て一軸配向テープが積層されている。そして、一軸配向テープに斜交し、且つ配向軸Lに対し α の角度を以て一軸配向テープが積層されている。この場合、 α と α' は同一でも異なっても良く、例えば45～60度であってよい。

[0069] 第4の網状構造体を構成するスプリットウェブ、一軸配向テープの製造方法については、第1、第3の網状構造体について説明した通りであり、同様にして製造することができる。これらを積層し、接触部を溶着もしくは接着することにより、第4の網状構造体を得ることができる。

[0070] 第4の網状構造体における、一軸配向テープ以外の一軸配向体としては、詳述したスプリットウェブ以外にも、例えばスプリットウェブと同様の構成を備える原反フィルムに、幅方向に多数のスリットを形成した後、幅方向に、スプリットウェブと同様の延伸倍率で延伸して得られるもの、すなわち、平面視した場合に、スプリットウェブに対し、±90°回転したパターン、あるいはこれに相似のパターンを有するスリットウェブを用いることもできる。この場合も、スリットウェブと、第1の一軸配向テープ群層、第2の一軸配向テープ群層とが、配向方向に対して斜交する上記と同様の態様で積層することができる。あるいは、スプリットウェブ2bもしくはスリットウェ

ブと、第1の一軸配向テープ群層との2層を、スプリットウェブ2もしくはスリットウェブの配向方向と一軸配向テープ群の長手方向とが交差するよう、積層した網状構造体であってもよい。

[0071] 第4の網状構造体においても、目付、引張強度、直鎖状低密度ポリエチレン層の厚み、一軸配向体間の接着力の点で、第1の網状構造体と同様の特性を備え、第1の実施形態で説明したように、ナイロン製フィルムと貼り合わせることで同様の効果を奏する。一軸配向体間の接着力は、スプリットウェブもしくはスリットウェブと、一層もしくは2層の一軸配向テープ群層との、すべての一軸配向体間の接着力を意味し、この値も、第1の網状構造体を例示して説明した範囲の数値特性を有するものである。引張強度は、スプリットウェブもしくはスリットウェブの配向方向、または一軸配向テープ群の配向方向のいずれか一方向、または両方の方向への引張強度をいい、引張強度の値は、第1の網状構造体を例示して説明した範囲の通りである。

[0072] [検証結果]

図13は、本発明の第2の実施形態に係るアルコール蒸散剤包材において、材料構成が異なる複数のサンプルを用意し、ラミネート強度、ヒートシール強度（層間剥離の有無）、透湿度及びエタノール透過度を測定した結果を示している。

[0073] サンプルS1～S3はそれぞれ、本発明の第2の実施形態に対応するもので、ナイロン製フィルムとして東洋紡社製のハーデン（登録商標）（厚さ12μmの無孔ナイロンフィルム）と網状構造体を貼り合わせたシート材を製袋してアルコール蒸散剤包材を作製したものである。これらのサンプルS1～S3では、網状構造体における一方の一軸配向体であるスプリットウェブ2の主層である熱可塑性樹脂層6に日本ポリエチレン社製のHY444（高密度ポリエチレン：樹脂Aと称する）を用い、この熱可塑性樹脂層6の両面に接着層7-1、7-2として住友化学社製のCB2001（直鎖状低密度ポリエチレン：樹脂Bと称する）を、水冷インフレーション法により積層した。スプリットウェブ2の作製における縦方向への延伸倍率は8倍とした。

- [0074] 他方の一軸配向体であるスリットウェブ3においても、主層である熱可塑性樹脂層6'に樹脂Aを用い、サンプルS1, S2はこの熱可塑性樹脂層6'の両面に接着層7-1'、7-2'として樹脂Bを、サンプルS3は、この熱可塑性樹脂層6'の片面に接着層7-1'として樹脂Bを水冷インフレーション法により積層した。スリットウェブ3の作製における、幅方向への延伸倍率は、縦方向への延伸倍率と同じとした。また、スプリットウェブ2とスリットウェブ3は、121°Cで熱溶着させることにより接合した。
- [0075] サンプルS1～S3における、各層の厚み（延伸前厚み／延伸後厚み）と目付は、それぞれ下表1に示す通りである。ここで、「外層厚み」とは、片面あたりの接着層の厚みをいうものとする。また、メッシュ構造の細密性を高め、纖維同士の幅を細密化したファインメッシュと呼ばれる纖維間隔が2mm以下の網状構造体を用いた。なお、樹脂Bは、メタロセン触媒により重合された、長鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレンである。

[0076] [表1]

	網状構造体MSa	網状構造体MSb	網状構造体MSC
主層厚み（μm）	39.0	33.5	33.5
外層厚み（μm）	2.5	5.5	5.5
目付（g/m ² ）	29	26	31

- [0077] 上記厚みや目付が異なる3種類の網状構造体にそれぞれ、熱ラミネート法により無孔ナイロンフィルムを貼り合わせて、シート材11を作製した。このシート材11を網状構造体12側の面を内側にして二つ折りにし、網状構造体12の直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして、折り目に直交する二辺11a, 11cを接着して袋状にした。そして、この袋内にアルコール蒸散剤16を内包した状態で、網状構造体12の直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして残りの一辺11bを接着してアルコール蒸散剤16を封止した3種類のサンプルS1～S3を作製した。

- [0078] このサンプルS1の無孔ナイロンフィルムと網状構造体MSaを、袋状に形成したときのヒートシール強度は10Nであり、層間剥離はなかった。エタノール透過度は510g/m²・24hrであり、アルコール蒸散剤包材と

して良好な特性であった。

[0079] また、サンプルS 2の無孔ナイロンフィルムと網状構造体MS bを、袋状に形成したときのヒートシール強度は8 Nであり、層間剥離はなかった。エタノール透過度は $450 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であり、アルコール蒸散剤包材として良好な特性であった。

[0080] 更に、サンプルS 3の無孔ナイロンフィルムと網状構造体MS cを、袋状に形成したときのヒートシール強度は10 Nであり、層間剥離はなかった。エタノール透過度は $480 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であり、やはりアルコール蒸散剤包材として良好な特性であった。

[0081] これに対し、サンプルS 4～S 6はそれぞれ比較例であり、接着層として、樹脂Bに代えて日本ポリエチレン社製のLE 541H（低密度ポリエチレン：樹脂C）を用いた以外は、層構成、延伸倍率、熱溶着温度とも、それぞれサンプルS 1～S 3と同様の条件として網状構造体を作製した。サンプルS 4～S 6における、各層の厚みは、下記の表2に示す通りである。また、これらの網状構造体に、サンプルS 1～S 3と同様に東洋紡社製のハーデン（登録商標）（厚さ $12 \mu\text{m}$ の無孔ナイロンフィルム）を貼り合わせてシート材を製造し、製袋してアルコール蒸散剤包材を作製した。

[0082] [表2]

	網状構造体MS d	網状構造体MS e	網状構造体MS f
主層厚み (μm)	44.9	60.7	33.5
外層厚み (μm)	4.6	4.8	5.5
目付 (g/m^2)	34	47	15

[0083] サンプルS 4の無孔ナイロンフィルムと網状構造体MS dを、袋状に形成したときのヒートシール強度は5 Nであり、層間剥離があった。エタノール透過度は、 $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であった。このため、強度が低くアルコール蒸散剤包材としても不十分な特性であった。

[0084] また、サンプルS 5の無孔ナイロンフィルムと網状構造体MS eを、袋状に形成したときのヒートシール強度は5 Nであり、層間剥離があった。エタノール透過度は、 $240 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であった。サンプルS 4より強度

が不足し、アルコール蒸散剤包材としてのみならず、シート材としても不十分な特性であった。

- [0085] 更に、サンプルS 6の無孔ナイロンフィルムと網状構造体MS fを、袋状に形成したときのヒートシール強度は4 Nであり、層間剥離があった。エタノール透過度は、 $280 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であった。サンプルS 5と同様に強度が不足し、アルコール蒸散剤包材としてのみならず、シート材としても不十分な特性であった。
- [0086] 以上のように、サンプルS 1～S 3は、アルコール蒸散剤包材としての要求する特性を十分に満たすものであった。一方、サンプルS 4では、目付、引張強度はほぼ同等を確保できるもの、ヒートシール強度が低く、層間剥離が発生してアルコール蒸散剤包材としては利用できなかった。サンプルS 4，S 5は、ヒートシール強度が低く、層間剥離が発生するだけでなく、ラミネート強度が不足し、アルコール蒸散剤包材としてのみならず、シート材としても実用に耐えるものでなかった。

符号の説明

- [0087] 1 …網状不織布
2 …スプリットウェブ（網状フィルム）
2₁ …幹繊維
2₂ …枝繊維
2-1 …縦ウェブ
2-2 …横ウェブ
3 …スリットウェブ
6, 6' …熱可塑性樹脂層（網状フィルム）
7-1, 7-1' …メタロセンLLDPE層（接着層）
7-2, 7-2' …メタロセンLLDPE層（接着層）
8 …一軸配向テープ
9 …不織布
10 …織布

1 1 …シート材

1 1 a, 1 1 b, 1 1 c …シート材の辺

1 2 …網状構造体

1 2 a, 1 3 a …表面領域

1 3 …ナイロン製フィルム（ポリアミド系樹脂フィルム）

1 4 …印刷面

1 5 …アルコール蒸散剤包材

1 6 …アルコール蒸散剤

L, T …配向軸

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む一軸配向体を2以上備え、前記2以上の一軸配向体の配向軸が交差するように、前記2以上の一軸配向体を前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介して積層もしくは織成してなる網状構造体と、
前記網状構造体に前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介在して積層されたポリアミド系樹脂フィルムとを具備し、
前記網状構造体と前記ポリアミド系樹脂フィルムが、前記網状構造体の溶融された前記直鎖状低密度ポリエチレン層により接着されている、ことを特徴とするシート材。
- [請求項2] 前記直鎖状低密度ポリエチレン層が、分子鎖中に長鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレンを含む、請求項1に記載のシート材。
- [請求項3] 前記直鎖状低密度ポリエチレン層が、メタロセン触媒で重合された直鎖状低密度ポリエチレンを含み、前記網状構造体が前記2以上の一軸配向体を前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介して織成してなる、請求項1に記載のシート材。
- [請求項4] 前記ポリアミド系樹脂フィルムは、アルコール透過性があるものである、請求項1に記載のシート材。
- [請求項5] 前記一軸配向体が、前記熱可塑性樹脂層の一方の面に積層された第1直鎖状低密度ポリエチレン層と、前記熱可塑性樹脂層の他方の面に積層された第2直鎖状低密度ポリエチレン層とを含み、前記第1及び第2直鎖状低密度ポリエチレン層が、メルトフローレートが0.5～10g/10min、密度が0.910～0.940g/cm³の直鎖状低密度ポリエチレンを含む、請求項1に記載のシート材。
- [請求項6] 前記2以上の一軸配向体は、一軸配向網状フィルムまたは一軸配向テープの少なくとも一方である、請求項1に記載のシート材。
- [請求項7] 前記網状構造体は、目付が5～70g/m²、前記直鎖状低密度ポ

リエチレン層の厚さが2～10μm、前記一軸配向体間の接着力が10～60N、引張強度が20～600N／50mmの特性を満たす、請求項1に記載のシート材。

[請求項8]

アルコール蒸散剤が内包されてヒートシールされる袋状のアルコール蒸散剤包材であって、

熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に積層された、分子鎖中に長鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレン層とを含む一軸配向体を2以上含み、前記2以上の一軸配向体の配向軸が交差するように、前記2以上の一軸配向体を前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介して積層もしくは織成してなる網状構造体と、

前記網状構造体に前記直鎖状低密度ポリエチレン層を介在して積層されたポリアミド系樹脂フィルムと、

前記ポリアミド系樹脂フィルムにおける前記網状構造体との積層面側に形成される印刷面とを具備し、

前記網状構造体側を袋の内面にしてアルコール蒸散剤が内包され、前記網状構造体の前記直鎖状低密度ポリエチレン層をヒートシール層にして前記網状構造体同士が接着されて袋状に形成された、ことを特徴とするアルコール蒸散剤包材。

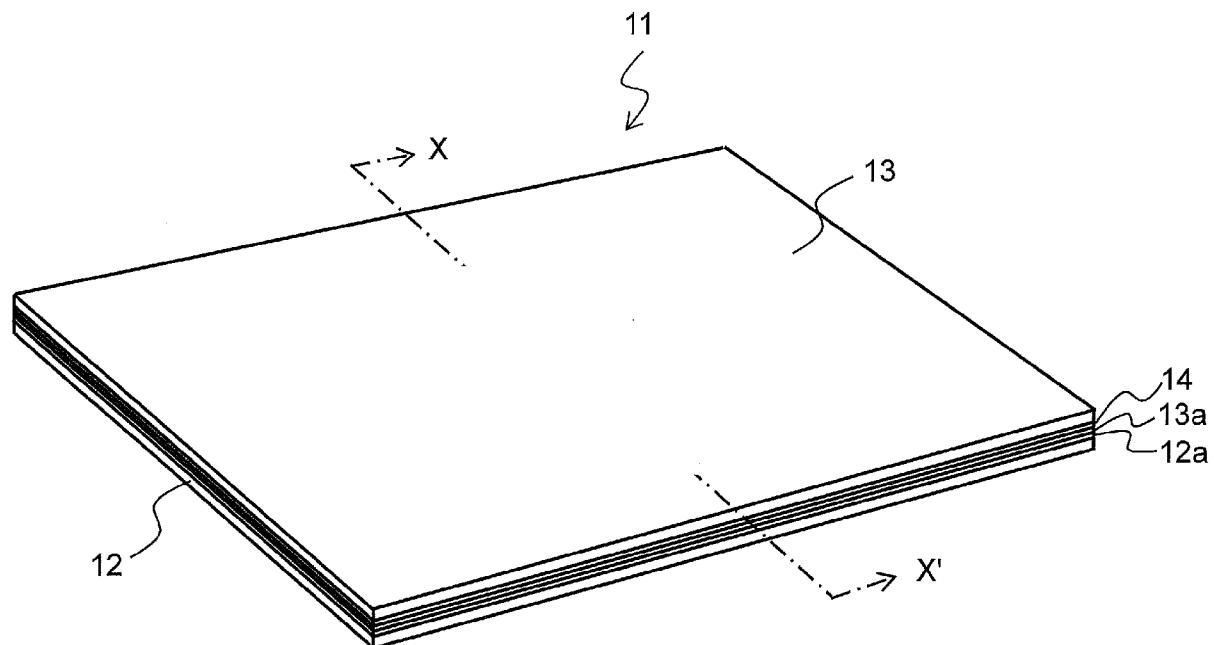
[請求項9]

前記網状構造体と前記ポリアミド系樹脂フィルムが、前記網状構造体の溶融された前記直鎖状低密度ポリエチレン層により接着されている、請求項8に記載のアルコール蒸散剤包材。

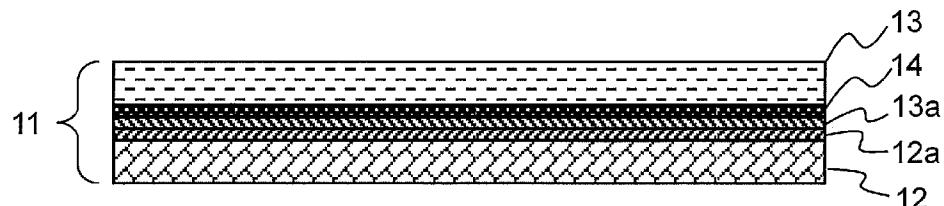
[請求項10]

前記網状構造体と前記ポリアミド系樹脂フィルムとの積層面における、前記網状構造体及び前記印刷面にそれぞれ導入された極性官能基を更に具備する、請求項8に記載のアルコール蒸散剤包材。

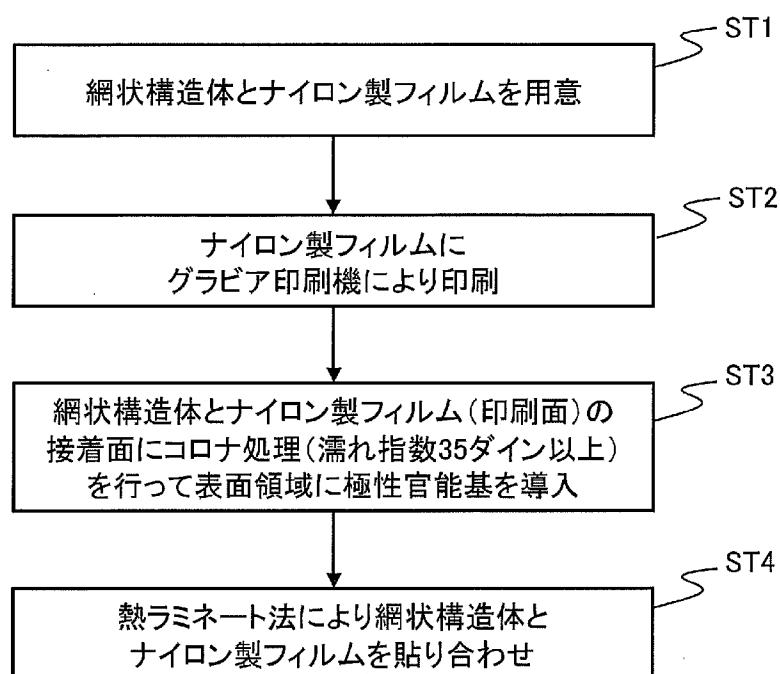
[図1A]



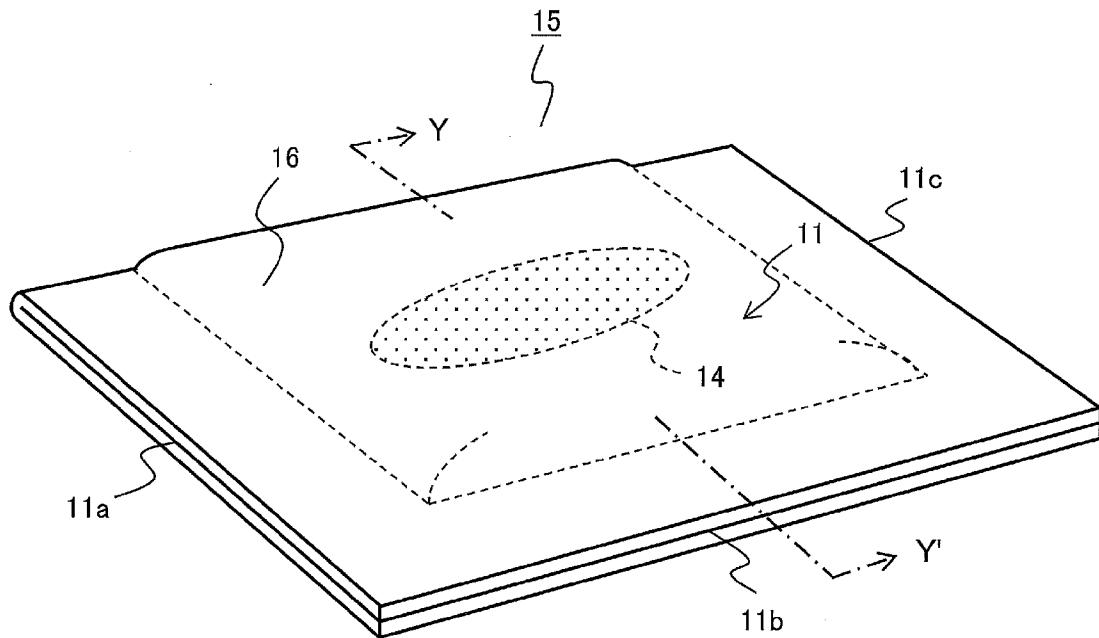
[図1B]



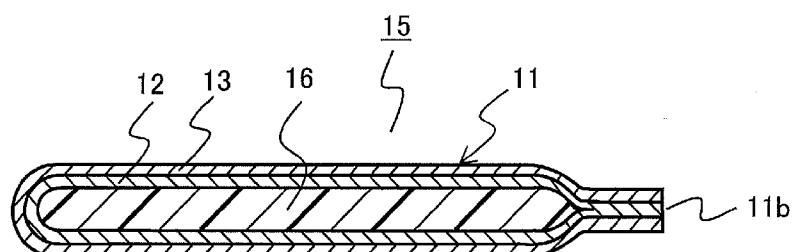
[図2]



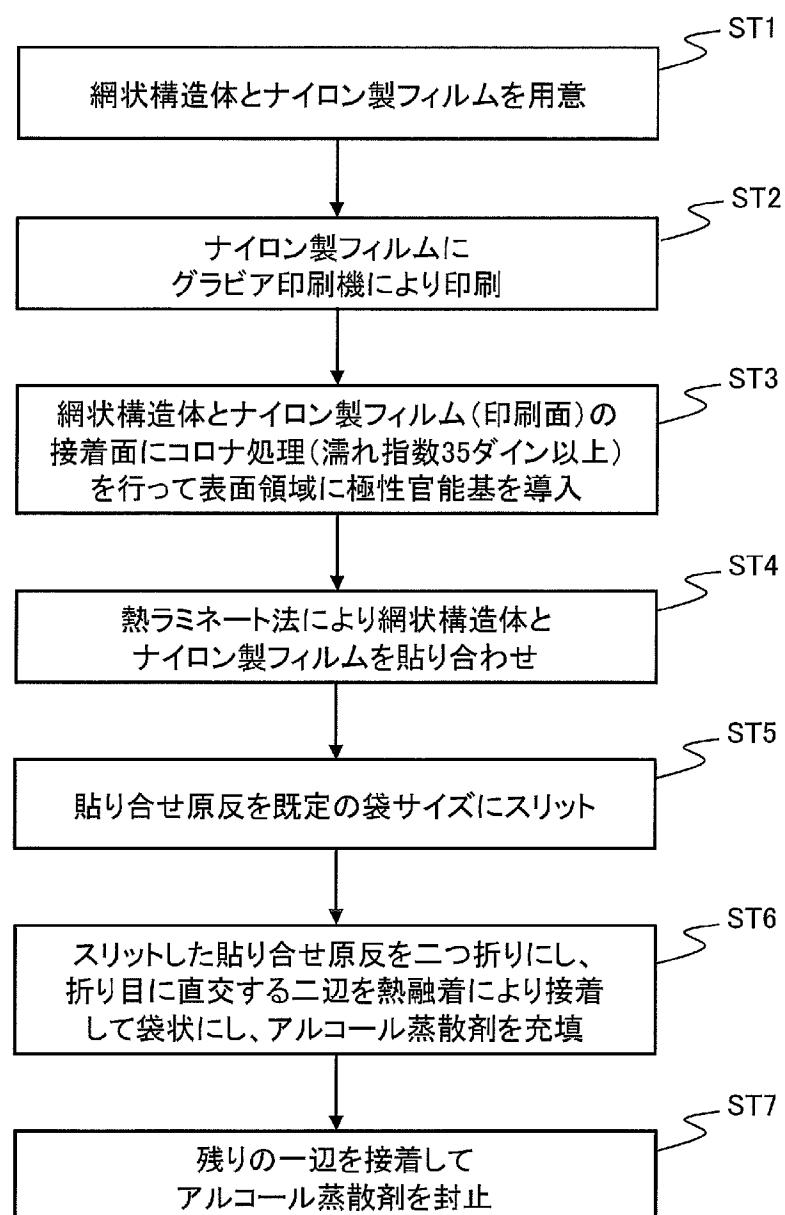
[図3A]



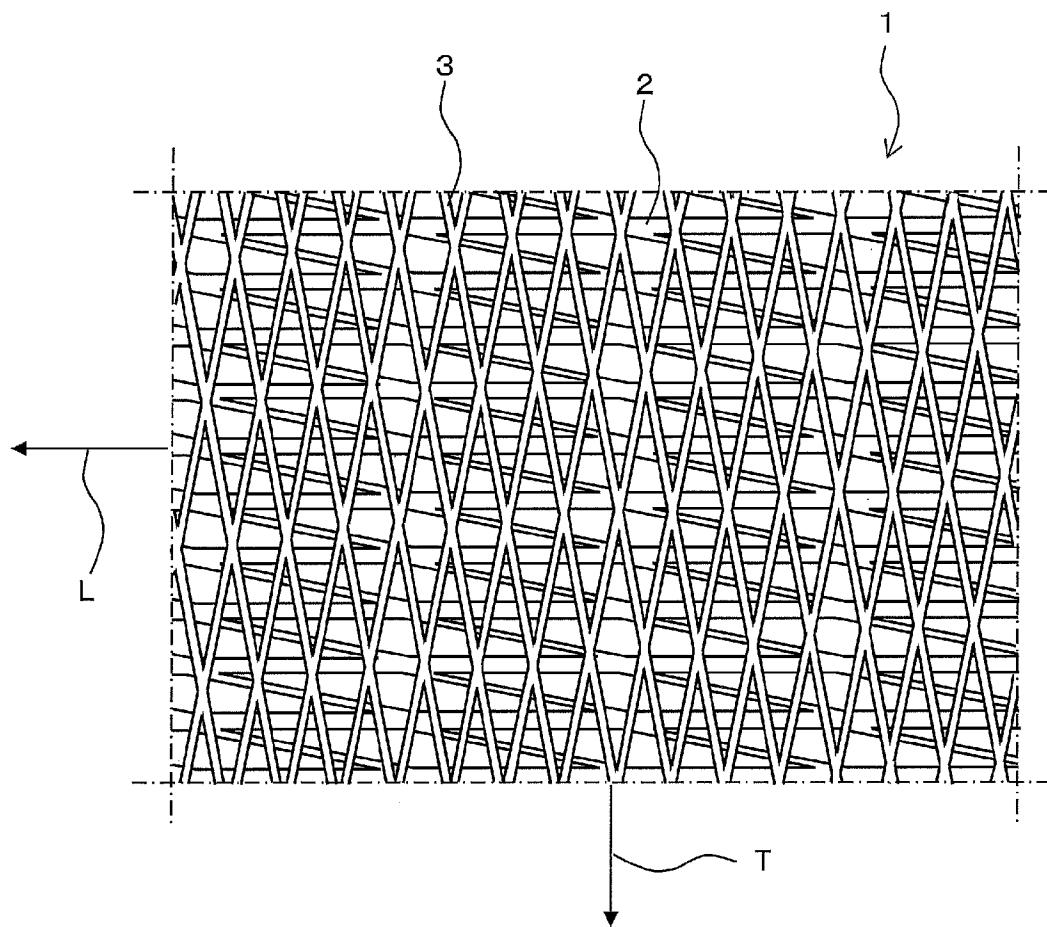
[図3B]



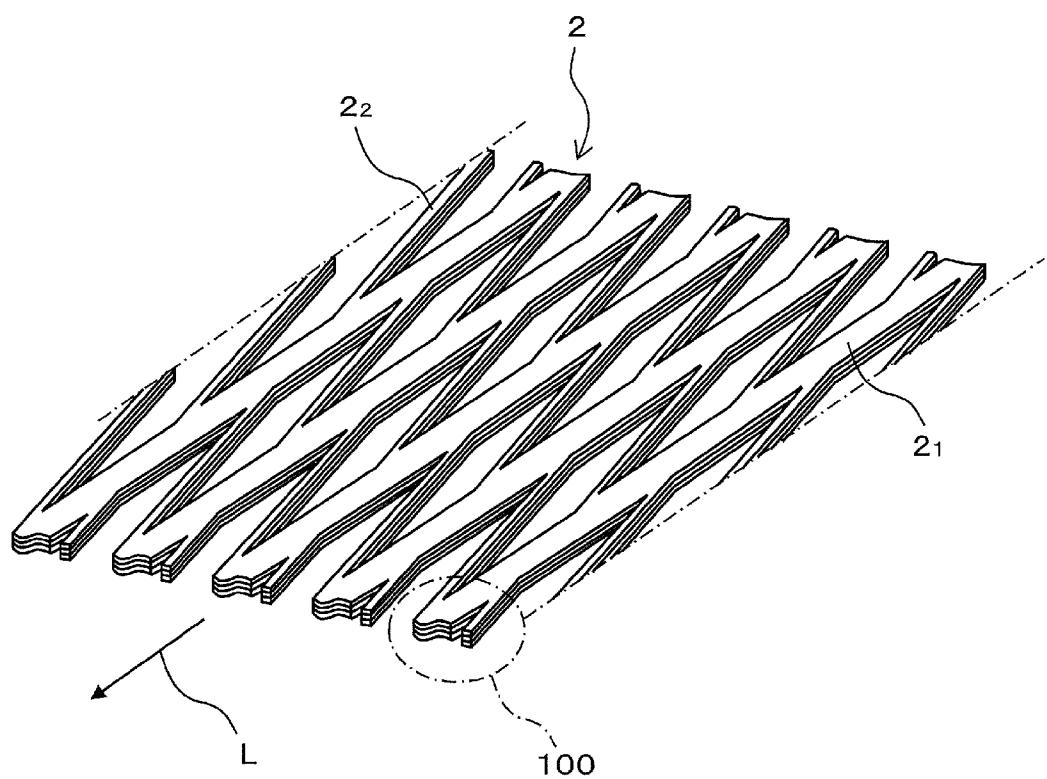
[図4]



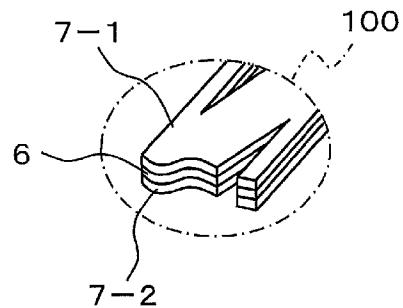
[図5]



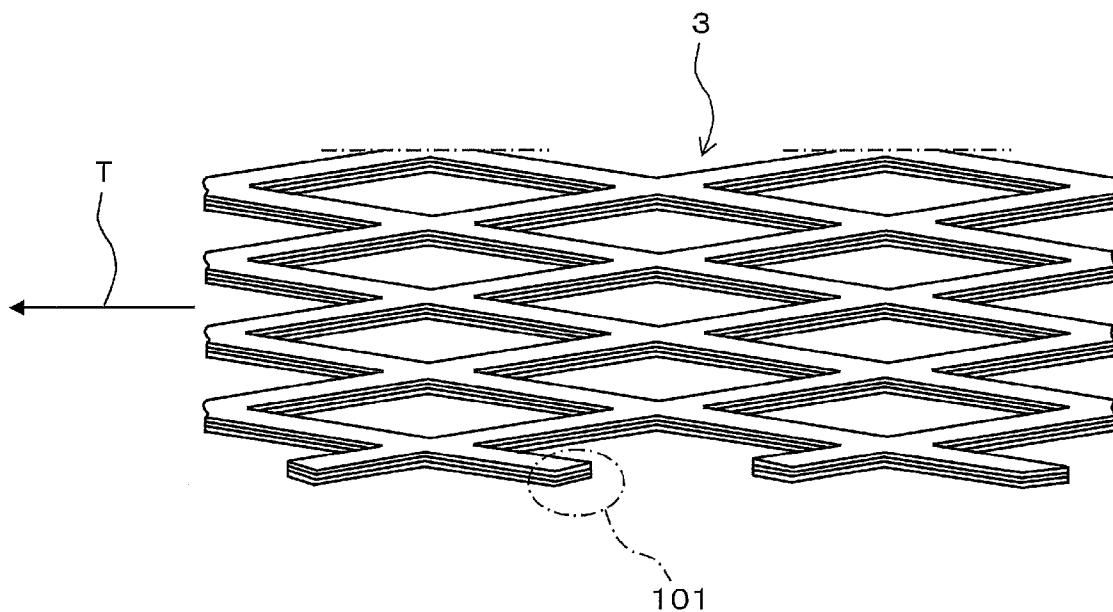
[図6A]



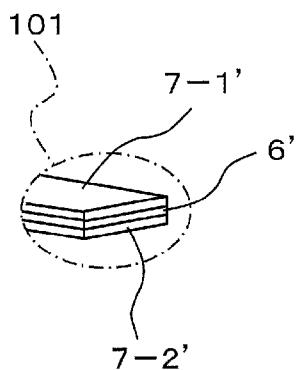
[図6B]



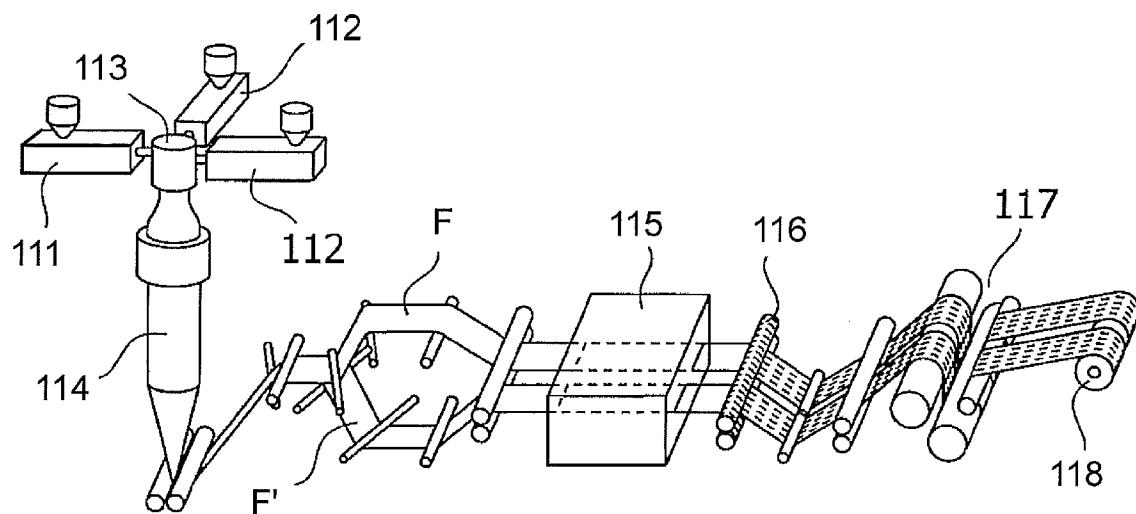
[図7A]



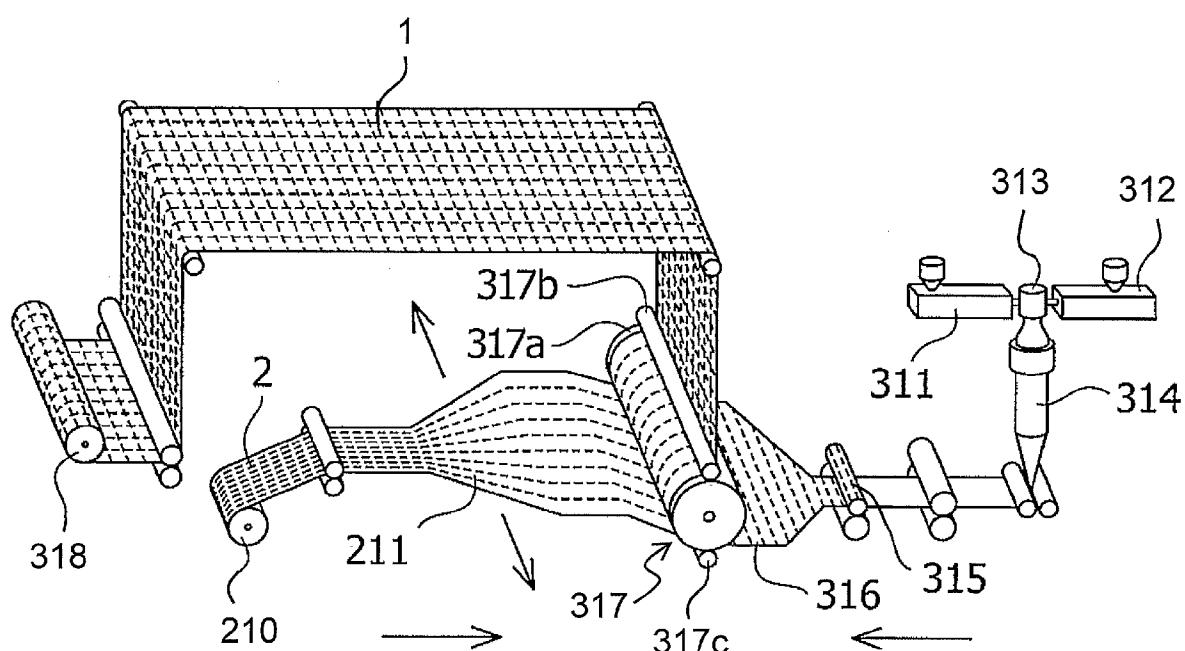
[図7B]



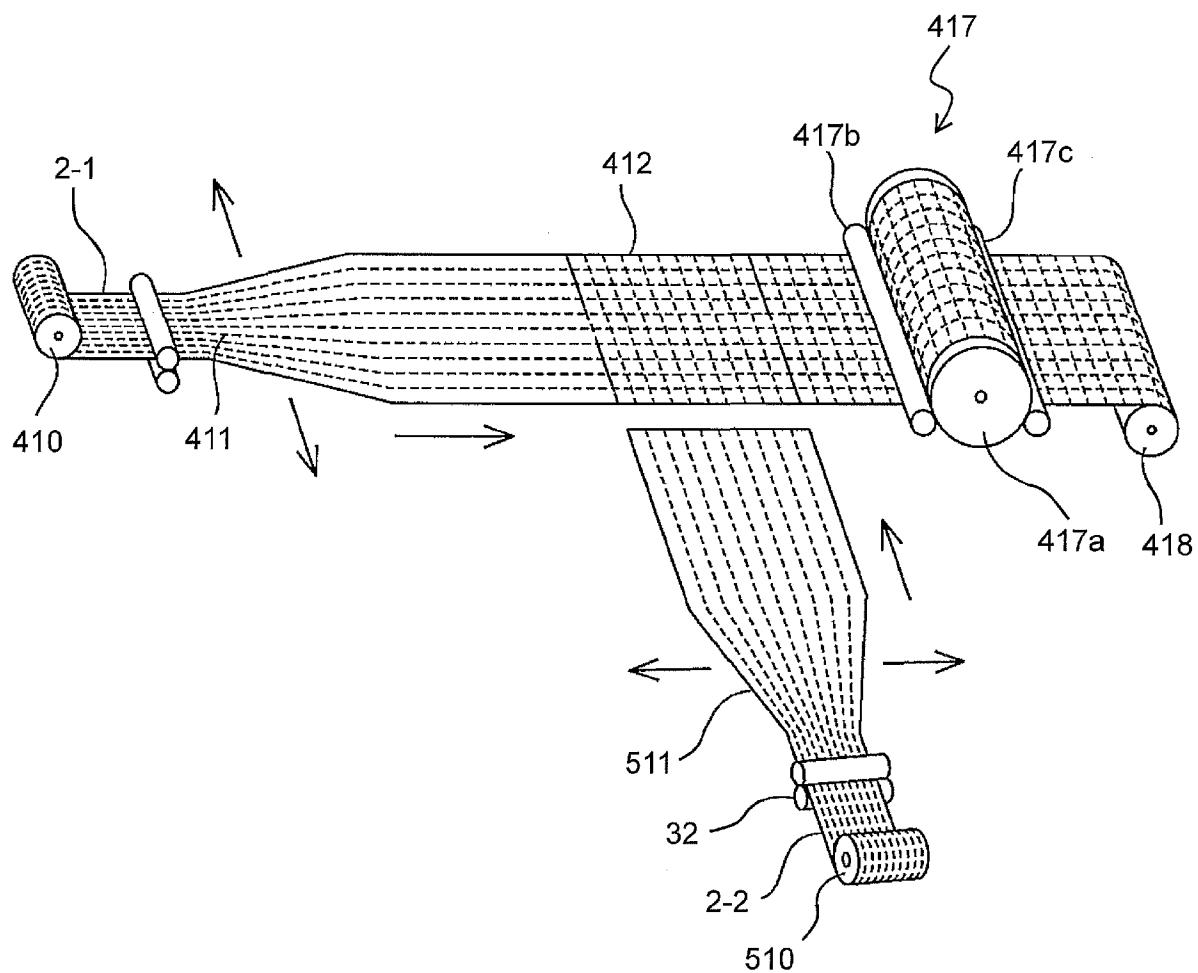
[図8]



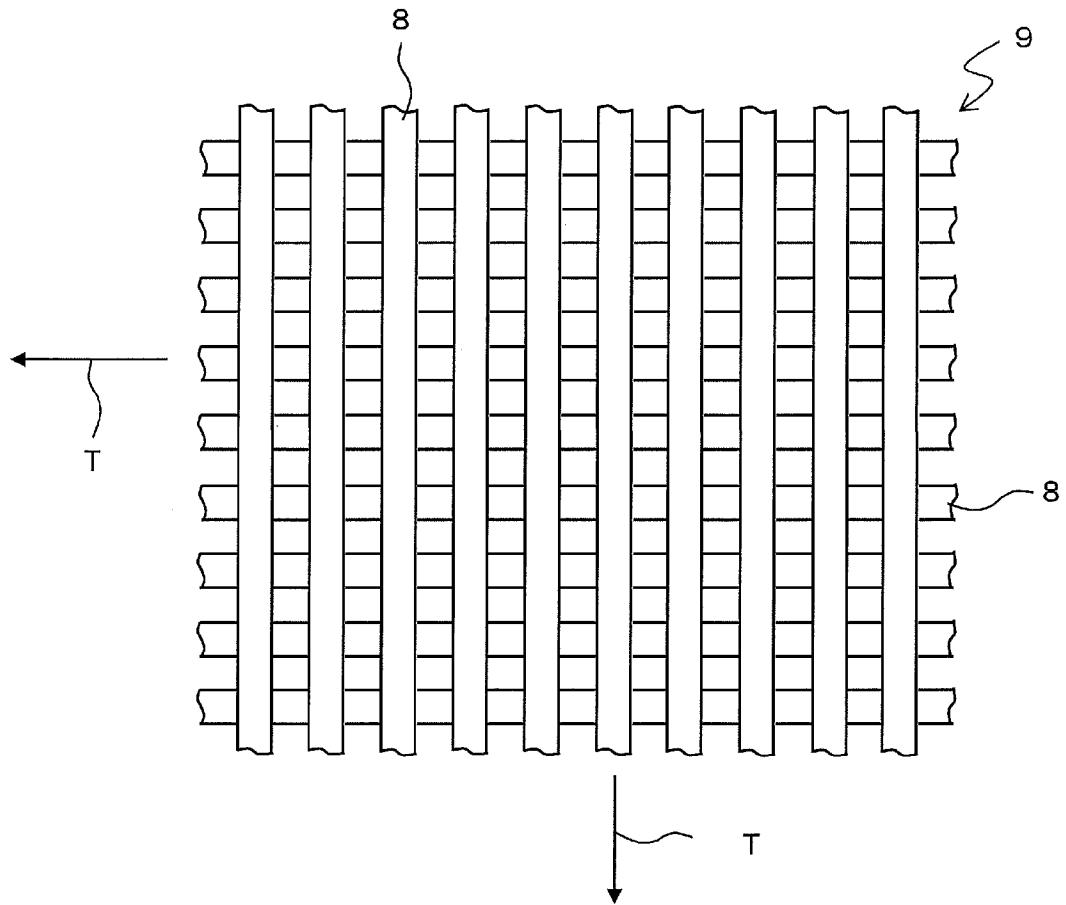
[図9]



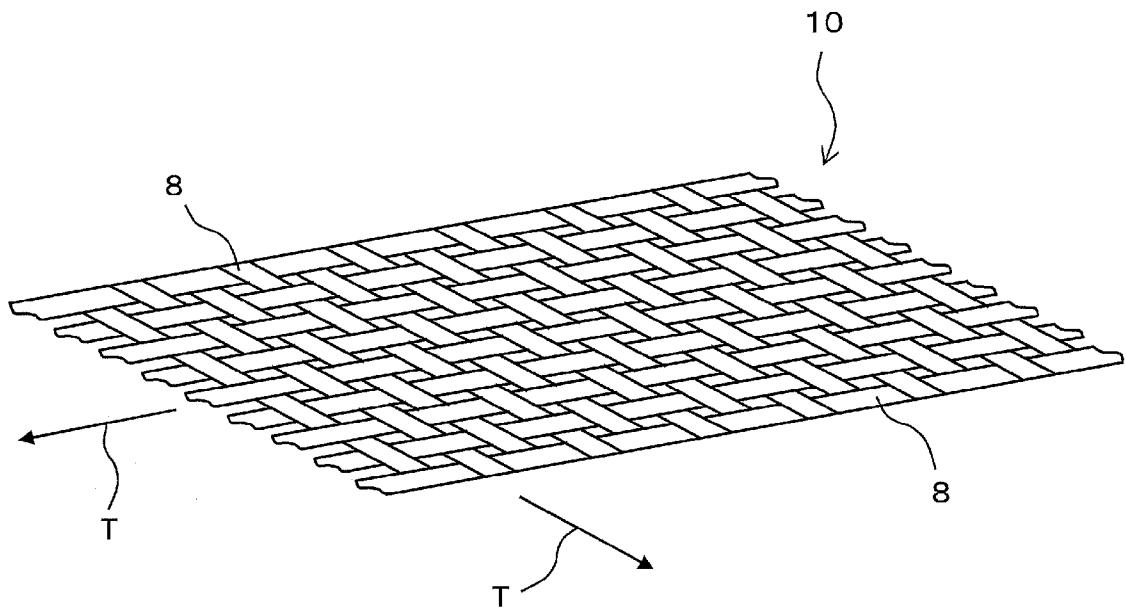
[図10]



[図11]



[図12]



[図13]

サンプル	材料構成	層間剥離 (有無)	ヒートシール 強度	エタノール 透湿度
			N	g/m ² ・24hr
S1	厚さ12 μm／MSa	無	10	510
S2	厚さ12 μm／MSb	無	8	450
S3	厚さ12 μm／MSc	無	10	480
S4	厚さ12 μm／MSd	有	5	200
S5	厚さ12 μm／MSe	有	5	240
S6	厚さ12 μm／MSf	有	4	280

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B65D65/40(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)

B32B7/02, B32B27/32-27/34, B65D65/40

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 9-76436 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 25 March 1997 (25.03.1997), paragraphs [0002] to [0003], [0010] to [0017], [0028], [0042] to [0043], [0051] to [0054], [0073] to [0094], [0104] to [0126]; fig. 1 to 11 (Family: none)	1, 3, 5, 6 1-7
Y	JP 2010-241124 A (Japan Polyethylene Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraphs [0056] to [0057] (Family: none)	2

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 June 2017 (22.06.17)

Date of mailing of the international search report
04 July 2017 (04.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/166848 A1 (Sun-Tox Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), page 10, line 22 to page 16, line 1 & CN 106255595 A & KR 10-2016-0147721 A & TW 201607751 A	2
Y	JP 2015-78473 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 23 April 2015 (23.04.2015), paragraphs [0027] to [0042]; fig. 1 to 3, 6 & US 2016/0229152 A1 paragraphs [0039] to [0055]; fig. 1 to 3B & WO 2015/056607 A1 & EP 3059080 A1 & TW 201522737 A & KR 10-2016-0074572 A & CN 105682915 A	7
Y	JP 2006-8205 A (Nisseki Plasto Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0012] to [0026], [0032] to [0043]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-211604 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 29 July 2003 (29.07.2003), claims; paragraphs [0007] to [0013], [0032] to [0057]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-345141 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0001] to [0006], [0047] (Family: none)	8-10
Y	JP 59-54558 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 29 March 1984 (29.03.1984), page 4, upper right column, lines 2 to 10 (Family: none)	8-10
Y	JP 2004-9510 A (Nippon Oil Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), paragraphs [0003] to [0008], [0042] to [0063] (Family: none)	8-10
Y	JP 2003-340950 A (Nippon Oil Corp.), 02 December 2003 (02.12.2003), claims; paragraphs [0001] to [0003], [0016] to [0058] (Family: none)	8-10
Y	JP 2010-105312 A (Nisseki Plasto Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0001], [0008] to [0017], [0029] to [0031] (Family: none)	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013700

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 2004-244036 A (Ohe Chemicals Inc.), 02 September 2004 (02.09.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	US 7837388 B1 (PLASPACK USA, Inc.), 23 November 2010 (23.11.2010), entire text; all drawings & US 2007/0011992 A1	1-10
P,A	JP 2016-172577 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 29 September 2016 (29.09.2016), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B65D65/40(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（IPC））

Int.Cl. B32B7/02, B32B27/32-27/34, B65D65/40

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 9-76436 A (日本石油化学株式会社) 1997.03.25, 段落[0002]-[0003], [0010]-[0017], [0028], [0042]-[0043], [0051]-[0054], [0073]-[0094], [0104]-[0126], 図1-11 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6
Y	JP 2010-241124 A (日本ポリエチレン株式会社) 2010.10.28, 段落[0056]-[0057] (ファミリーなし)	1-7
Y		2

☞ 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

22. 06. 2017

国際調査報告の発送日

04. 07. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

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）

松岡 美和

4S

9617

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
Y	WO 2015/166848 A1 (サン・トックス株式会社) 2015.11.05, 第 10 頁第 22 行-第 16 頁第 1 行 & CN 106255595 A & KR 10-2016-0147721 A & TW 201607751 A	2
Y	JP 2015-78473 A (JX日鉱日石エネルギー株式会社) 2015.04.23, 段落[0027]-[0042], 図 1-3, 6 & US 2016/0229152 A1, [0039]-[0055], FIG. 1-3B & WO 2015/056607 A1 & EP 3059080 A1 & TW 201522737 A & KR 10-2016-0074572 A & CN 105682915 A	7
Y	JP 2006-8205 A (新日石ブラスト株式会社) 2006.01.12, 特許請求の範囲の記載, 段落[0001]-[0005], [0012]-[0026], [0032]-[0043], 図 1-8 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2003-211604 A (出光ユニテック株式会社) 2003.07.29, 特許請求の範囲の記載, 段落[0007]-[0013], [0032]-[0057], 図 1-4 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2004-345141 A (出光ユニテック株式会社) 2004.12.09, 段落[0001]-[0006], [0047] (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 59-54558 A (徳山曹達株式会社) 1984.03.29, 第 4 頁右上欄第 2-10 行 (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 2004-9510 A (新日本石油株式会社) 2004.01.15, 段落[0003]-[0008], [0042]-[0063] (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 2003-340950 A (新日本石油株式会社) 2003.12.02, 特許請求の範囲の記載, 段落[0001]-[0003], [0016]-[0058] (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 2010-105312 A (新日石ブラスト株式会社) 2010.05.13, 特許請求の範囲の記載, 段落[0001], [0008]-[0017], [0029]-[0031] (ファミリーなし)	8-10
A	JP 2004-244036 A (大江化学工業株式会社) 2004.09.02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	US 7837388 B1 (PLASPACK USA, Inc.) 2010.11.23, 全文, 全図 & US 2007/0011992 A1	1-10
P, A	JP 2016-172577 A (JXエネルギー株式会社) 2016.09.29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10