

(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
2016年4月7日(07.04.2016)



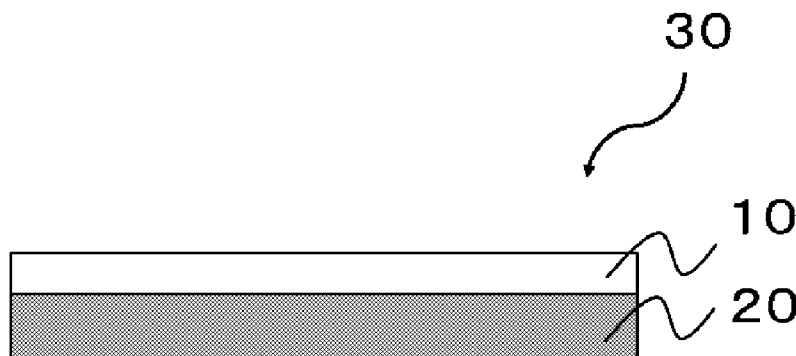
(10) 国際公開番号
WO 2016/052326 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) C08L 23/14 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 23/20 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077088
- (22) 国際出願日: 2015年9月25日(25.09.2015)
- (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 2014-200805 2014年9月30日(30.09.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 奥 達也(OKU, Tatsuya); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 安部 友裕(ABE, Tomohiro); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 池田 聡(IKEDA, Satoshi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野田 公憲(NODA, Kiminori); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 江川 真(EGAWA, Makoto); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 石橋 政幸, 外(ISHIBASHI, Masayuki et al.); 〒1610033 東京都新宿区下落合1丁目2番16号 大堀ビル501 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, 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), ユーロピア (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).

[続葉有]

(54) Title: STRETCHED LAMINATED FILM

(54) 発明の名称: 延伸積層フィルム



(57) Abstract: A stretched laminated film 30 comprising a base layer 20 and a heat-sealable layer 10 constituted of a resin composition which comprises: 50-97 parts by mass of a propylene-based polymer (A) which has a melting point of 120-170°C and comprises more than 50 mol% structural units derived from propylene; 3-50 parts by mass of a 1-butene-based polymer (B) which has a melting point lower than 120°C and comprises 10-90 mol% structural units derived from 1-butene and 10-90 mol% structural units derived from a C₃ or C₅₋₂₀ α-olefin; and, as an optional ingredient, 3-30 parts by mass of an ethylene/α-olefin copolymer (C) which comprises 50-99 mol% structural units derived from ethylene and 1-50 mol% structural units derived from a C₃₋₂₀ α-olefin (the total amount of ingredients (A) and (B) is 100 parts by mass).

(57) 要約: 融点が120°C以上170°C以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%を超えるプロピレン系重合体(A)50~97質量部、融点が120°C未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位10~90モル%、並びに、炭素原子数3または5~20のα-オレフィンから導かれる構成単位10~90モル%を含有する1-ブテン系重合体(B)3~50質量部、および所望により、エチレンから導かれる構成単位50~99モル%、並びに、炭素原子数3~20のα-オレフィンから導かれる構成単位1~50モル%を含有するエチレン・α-オレフィン共重合体(C)3~30質量部[ここで、成分(A)と成分(B)の合計量は100質量部である。]を含む樹脂組成物からなるヒートシール層10と、基材層20とを有する延伸積層フィルム30が開示される。



WO 2016/052326 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 延伸積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ヒートシール性に優れた延伸積層フィルムに関するものであり、より詳細には基材層にヒートシール性とホットタック性に優れたヒートシール層が積層された、特に高速包装などの用途に好適に用いられる延伸積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 食用加工品（魚肉、ハム、ソーセージ等）、乳製品（チーズ、バター等）、あるいはインスタント食品用液体スープ等の被包装物を包装する作業においては、包装体の生産スピードを向上させるために、例えば縦型製袋充填機（VFFS）を用いて、連続的に供給されるプラスチックフィルムで包装袋を高速形成しつつ、包装袋形成とほぼ同時に被包装物を鉛直方向に包装袋中に高速投入・高速充填・シーリングする方法が産業界に徐々に浸透しつつある（例えば、特許文献1、2）。VFFSを用いた高速包装においては、被包装物がヒートシール直後の十分冷えきっていない下部シール部分に鉛直方向に落下する。したがって、例えば被包装物重量が重い場合、あるいは被包装物形状に突起部分がある場合は、被包装物の落下により下部シール面が裂けてしまい破袋する可能性がある。このような不具合を防止するために、ヒートシール層に要求される主なる性能は高度なヒートシール性（すなわち、現行より低いシール温度で高いヒートシール強度を発現、あるいは現行温度であっても、より短いシール時間で高いヒートシール強度を発現する性能）と、高度なホットタック性（すなわち、シール部の温度が十分に冷えきっていないヒートシール時の高温状態にあってもシール部分が強い接着力を示す性能）の二点である。この分野においては、従来から直鎖状低密度ポリエチレン（L-LDPE）をベースとした樹脂フィルムが広く使われてきたが、ますます高速化される充填・シーリングスピードに対応するために、

より優れたヒートシール性とホットタック性を有する高速包装用の積層フィルム
の要求が強まっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-51212号公報

特許文献2：特開2013-18161号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記の状況に着眼して行われたものであって、その目的は例えば縦型製袋充填機（VFFS）などの高速シーリング・包装手段を用いた場合であってもシール部分の破袋を起こすことのない包装体を製造可能な延伸積層フィルム、その延伸積層フィルムから得られる包装袋、およびその包装袋に被包装物が収納された包装体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の要旨は以下のとおりである。

[0006] [1] 示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が 120°C 以上 170°C 以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%を超えるプロピレン系重合体（A）50～97質量部、および、

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が 120°C 未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位10～90モル%、並びに、炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位10～90モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位と炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計量は100モル%である。] を含有する1-ブテン系重合体（B）3～50質量部

[ここで、成分（A）と成分（B）の合計量は100質量部である。]

を含む樹脂組成物からなるヒートシール層と、基材層とを有する延伸積層フィルム。

[0007] [2] 示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 120℃ 以上 170℃ 以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が 50 モル% を超えるプロピレン系重合体 (A) 50~97 質量部、

示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 120℃ 未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位 10~90 モル%、並びに、炭素原子数 3 または 5~20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 10~90 モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位と炭素原子数 3 または 5~20 の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計量は 100 モル% である。] を含有する 1-ブテン系重合体 (B) 3~50 質量部、および、

エチレンから導かれる構成単位 50~99 モル%、並びに、炭素原子数 3~20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 1~50 モル% [ここで、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数 3~20 の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計は 100 モル% である。] を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体 (C) 3~30 質量部

[ここで、成分 (A) と成分 (B) の合計量は 100 質量部である。] を含む樹脂組成物からなるヒートシール層と、基材層とを有する延伸積層フィルム。

[0008] [3] プロピレン系重合体 (A) が、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 120℃ 以上 150℃ 未満であるプロピレン系重合体 (a1) 80~100 質量%、および、同方法により測定した融点 (T_m) が 150℃ 以上 170℃ 以下であるプロピレン系重合体 (a2) 0~20 質量% [ここで、成分 (a1) と成分 (a2) の合計量は 100 質量% である。] を含む前記 [1] または [2] に記載の延伸積層フィルム。

[4] プロピレン系重合体 (A) が、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 120℃ 以上 150℃ 未満であるプロピレン系重合体 (a1) 95~99 質量%、および、同方法により測定した融点 (T_m) が 150℃ 以上 170℃ 以下であるプロピレン系重合体 (a2) 1~5 質量% [ここで、成分 (a1) と成分 (a2) の合計量は 100 質量% である。]

を含む前記 [1] または [2] に記載の延伸積層フィルム。

[5] 1-ブテン系重合体 (B) が、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 120°C 未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位 $10\sim 90$ モル%、並びに、プロピレンから導かれる構成単位 $10\sim 90$ モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位の合計量は 100 モル%である。] を含有する1-ブテン系重合体 (B') である前記 [1] または [2] に記載の延伸積層フィルム。

[6] 1-ブテン系重合体 (B') が、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 90°C 以上 110°C 以下である1-ブテン系重合体 (b1)、同方法により測定した融点 (T_m) が 65°C 以上 90°C 未満である1-ブテン系重合体 (b2)、および、同方法により測定した融点 (T_m) が 65°C 未満である1-ブテン系重合体 (b3) からなる群より選ばれる一種以上の1-ブテン系重合体を含む前記 [5] に記載の延伸積層フィルム。

[7] 1-ブテン系重合体 (B') が、1-ブテン系重合体 (b1)、1-ブテン系重合体 (b2)、および、1-ブテン系重合体 (b3) からなる群より選ばれる二種以上の1-ブテン系重合体を含む前記 [6] に記載の延伸積層フィルム。

[8] 1-ブテン系重合体 (b1) および1-ブテン系重合体 (b2) がメタロセン触媒によって製造された重合体である前記 [6] に記載の延伸積層フィルム。

[9] 前記 [1] または [2] に記載の延伸積層フィルムの周囲がヒートシール層を内側にしてシールされた包装袋。

[10] 前記 [9] に記載の包装袋に被包装物が収納されている包装体。

発明の効果

[0009] 本発明の延伸積層フィルムは、 110°C 以上はもちろん、 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 前後のより低温の温度範囲でヒートシールした場合でも十分なヒートシール強度を示す。しかも、このような低温ヒートシール性を有するフィルムで懸

念となる110°C以上におけるホットタック強度の低下が軽減され、高温で十分なホットタック強度を示す。そのため、例えば縦型製袋充填機（VFFS）を用いて被包装物を高速充填・シーリングする際の包装フィルムなどの用途において好適に利用される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の延伸積層フィルムの一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳説する。

[0012] （延伸積層フィルム）

第一の実施形態の延伸積層フィルムは、

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が120°C以上170°C以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%を超えるプロピレン系重合体（A）50～97質量部、および、

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が120°C未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位10～90モル%、並びに、炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位10～90モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位と炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計量は100モル%である。] を含有する1-ブテン系重合体（B）3～50質量部

[ここで、成分（A）と成分（B）の合計量は100質量部である。]

を含む樹脂組成物からなるヒートシール層と、基材層とを有する延伸積層フィルムである。

[0013] 第二の実施形態の延伸積層フィルムは、

前記成分（A）50～97質量部、

前記成分（B）3～50質量部、および、

エチレンから導かれる構成単位50～99モル%、並びに、炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位1～50モル% [ここで、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数3～20の α -オレフィンから導

かれる構成単位の合計は100モル%である。]を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(C)3~30質量部

[ここで、成分(A)と成分(B)の合計量は100質量部である。]

を含む樹脂組成物からなるヒートシール層と、基材層とを有する延伸積層フィルムである。

[0014] 以下、本発明の延伸積層フィルムの一例を、図1を参照しながら説明する。図1に示される延伸積層フィルム30は、ヒートシール層10と基材層20から構成される。延伸積層フィルム30を構成するヒートシール層10は、成分(A)を主要成分とする。また、この成分(A)に加え、第一の実施形態においては成分(B)が特定割合で配合され、第二の実施形態においては成分(B)および成分(C)が特定割合で配合される。

[0015] 延伸積層フィルムとしては、製造のし易さの観点から、通常、ヒートシール層10も基材層20も共に同じ延伸倍率で延伸された延伸積層フィルム(共延伸積層フィルム)が好ましい。ただし、用途によっては基材層20を未延伸とし、ヒートシール層10のみが延伸された形態であってもよい。すなわち、本発明において「延伸積層フィルム」とは、少なくともヒートシール層が延伸された形態の積層フィルムを意味し、基材の延伸の有無は任意である。

[0016] 共延伸積層フィルムを製造する為には、例えばTダイが接続された二台の押出機を用いて、ヒートシール層を構成する樹脂組成物と、基材層を構成する樹脂組成物をそれぞれの押出機に供給し、共押出成形することにより先ずは未延伸状態の積層体を作製する。この場合、未延伸状態の積層体の厚みは、例えば50 μ m~5000 μ mの範囲内で設定すれば良い。また、未延伸状態のヒートシール層と基材層の厚みの比は、例えば1:99~99:1の範囲内で設定すれば良い。

[0017] この未延伸状態の積層体を、例えば延伸機により延伸することで共延伸積層フィルムが得られる。共延伸積層フィルム等の延伸積層フィルム全体の厚みは、好ましくは1 μ m~500 μ mである。

[0018] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。

[0019] 続いて、延伸積層フィルム30を構成するヒートシール層10と基材層20について説明する。

[0020] (ヒートシール層)

第一の実施形態の延伸積層フィルムにおけるヒートシール層10は、成分(A)および成分(B)が適切な割合で配合された樹脂組成物からなる。また、第二の実施形態の延伸積層フィルムにおけるヒートシール層10は、成分(A)、成分(B)および成分(C)が適切な割合で配合された樹脂組成物からなる。

[0021] 第一の実施形態の延伸積層フィルムにおけるヒートシール層10を構成する樹脂組成物は、成分(A)50~97質量部および成分(B)3~50質量部[ここで、成分(A)と成分(B)合計量は100質量部]を含む。好ましい樹脂組成物は、成分(A)60~95質量部および成分(B)5~40質量部を含む。より好ましい樹脂組成物は、成分(A)70~90質量部および成分(B)10~30質量部を含む。

[0022] 第二の実施形態の延伸積層フィルムにおけるヒートシール層10を構成する樹脂組成物は、第一の実施形態における成分(A)および成分(B)合計100質量部に対して、3~30質量部、好ましくは3~20質量部、より好ましくは5~15質量部の成分(C)を含む。

[0023] [成分(A)]

成分(A)は、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(T_m)が120℃以上170℃以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%を超えるプロピレン系重合体である。このプロピレン系重合体(A)はホモポリプロピレンであっても、プロピレン・炭素原子数2~20の α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であっても良い。成分(A)に占めるプロピレンから導かれる構成単位は通常50モル%を超え、好ましくは60モル%以上

、より好ましくは70モル%以上である。本発明ではホモポリプロピレンおよび／またはプロピレン-炭素原子数2~20の α -オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体が好ましく用いられる。

[0024] 成分(A)としては、ヒートシール層10に耐熱性と剛性を付与する観点からは、特にホモポリプロピレンを用いることが好ましい。また、ヒートシール層10に柔軟性と透明性を付与する観点からは、プロピレン・炭素原子数2~20の α -オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体を用いることが好ましい。ホモポリプロピレンとプロピレン・炭素原子数2~20の α -オレフィン（ただしプロピレンを除く）ランダム共重合体を併用することも好ましい形態の一つである。

[0025] プロピレンと共重合させる α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンが挙げられる。二種類以上の α -オレフィンを用いることも好ましい形態の一つである。特に成分(A)としては、アイソタクティックプロピレン系重合体が好ましい。

[0026] アイソタクティックプロピレン系重合体とは、NMR法により測定したアイソタクティックペンタッド分率が0.9以上、好ましくは0.95以上であるプロピレン系重合体である。このアイソタクティックペンタッド分率を百分率で表すと90%以上、好ましくは95%以上である。

[0027] アイソタクティックペンタッド分率(mmmm分率)は、 ^{13}C -NMRを使用して測定される分子鎖中のペンタッド分率単位でのアイソタクティック連鎖の存在割合を示すものであり、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、 ^{13}C -NMRスペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占めるmmmmピークの方率として算出される。

[0028] mmmm分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける P_{mmmm} （プロピレン単

位が5単位連続してアイソタクティック結合した部位における第3番目のメチル基に由来する吸収強度)および P_w (プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式により求められる。

$$m m m m \text{分率} = P_{m m m m} / P_w$$

- [0029] NMR測定は、NMR測定装置を用いて例えば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mLに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mLを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして120°Cで¹³C-NMR測定を行う。積算回数は10,000回以上とする。
- [0030] 成分(A)の示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(T_m)は120°C以上170°C以下であり、好ましくは125°C以上168°C以下である。
- [0031] 成分(A)が、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(T_m)が120°C以上150°C未満であるプロピレン系重合体(a1)80~100質量%、好ましくは85~100質量%、より好ましくは90~99質量%、特に好ましくは95~99質量%、および、同方法により測定した融点(T_m)が150°C以上170°C以下であるプロピレン系重合体(a2)0~20質量%、好ましくは0~15質量%、より好ましくは1~10質量%、特に好ましくは1~5質量% [ここで、成分(a1)と成分(a2)の合計量は100質量%である。]を含む形態も好ましい。
- [0032] 成分(a1)の融点(T_m)は120°C以上150°C未満であり、好ましくは125°C~145°C、より好ましくは128°C~142°Cである。成分(a2)の融点(T_m)は150°C以上170°C以下であり、好ましくは155°C~170°C、より好ましくは160°C~170°Cである。
- [0033] 融点(T_m)が特定範囲にある成分(A)を用いることで、ヒートシール層10に優れたシール強度、ホットタック性、成形性、耐熱性が付与される。さらに、同時に得られる融解熱量(ΔH)は50mJ/mg以上であることが好ましい。成分(A)の融点(T_m)ならびに融解熱量(ΔH)は例え

ば以下のようにして測定される。

- [0034] すなわち、パーキンエルマー社製DSCPyris1またはDSC7を用い、窒素雰囲気下(20ml/min)、約5mgの試料を200℃まで昇温・10分間保持し、その後10℃/分で-100℃まで冷却する。-100℃で1分間保持した後、10℃/分で200℃まで昇温させた時の結晶融融ピークのピーク頂点から融点を求めることができる。またピーク面積から融解熱量(ΔH)も求めることができる。
- [0035] 成分(A)のメルトフローレート(MFR; ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重下)は、好ましくは0.01~400g/10分、より好ましくは0.1~100g/10分である。このようなMFR値を有する成分(A)を用いることにより、樹脂組成物の流動性が向上し、比較的大きめのシートであっても成形が容易となる。
- [0036] 成分(A)としてプロピレン・ α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)ランダム共重合体を用いる場合、 α -オレフィンは、炭素原子数2~20の α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)から選ばれることが好ましい。 α -オレフィンの含有量は、好ましくは0.1~8モル%、より好ましくは0.2~7.5モル%、特に好ましくは0.3~7モルである。
- [0037] 成分(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.0~3.0、特に好ましくは2.0~2.5である。
- [0038] この分子量分布(M_w/M_n)は、例えばWaters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定することができる。分離カラムとしては、東ソー社製のTSKgel(登録商標)GNH6-HTを2本およびTSKgel(登録商標)GNH6-HTLを2本用い、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmとし、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業社製)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品社製)0.025質量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mLと

し、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いる。標準ポリスチレンは、分子量 $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いる。

[0039] 成分(A)の引張弾性率は、好ましくは500MPa以上である。この引張弾性率は、JIS K6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用いて、スパン間30mm、引張り速度30mm/min、温度23°Cの条件にて測定した値である。

[0040] 成分(A)は、種々の方法により製造することができ、例えば立体規則性触媒を用いて製造することができる。具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに必要に応じて電子供与体とから形成される触媒を用いて製造することができる。固体状チタン触媒成分の具体例としては、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物が比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体（好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル）およびチタンを必須成分とし、これらの必須成分を比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である担体に担持した固体状チタン触媒成分が挙げられる。また、メタロセン触媒を用いて製造することもできる。

[0041] 有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましい。有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。この有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。

[0042] 電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができる。特に、上記のような原子を有するエステル化合物、エーテル化合物が好ましい。

[0043] 触媒はさらに共粉碎等の手法により活性化されていてもよく、また α -オ

レフィンが前重合されていてもよい。

[0044] [成分 (B)]

成分 (B) は、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 120℃未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位 10~90モル%、並びに、炭素原子数 3または 5~20の α -オレフィンから導かれる構成単位 10~90モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位と炭素原子数 3または 5~20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計量は 100モル%である。] を含有する 1-ブテン系重合体である。

[0045] 炭素原子数 3または 5~20の α -オレフィンとしては、汎用性と入手容易性の観点から、プロピレンが好ましい。以下の説明では、 α -オレフィンとしてプロピレンを用いた場合の 1-ブテン系重合体を、成分 (B') と称す。成分 (B') の融点 (T_m) は、好ましくは 40℃~115℃、より好ましくは 45℃~110℃である。

[0046] 成分 (B) の好ましい形態は、1-ブテンから導かれる構成単位 10~80モル%、並びに、炭素原子数 3または 5~20の α -オレフィンから導かれる構成単位 (特に好ましくはプロピレンから導かれる構成単位) 20~90モル%を含有する 1-ブテン系重合体である。このような 1-ブテン系重合体を用いると、樹脂組成物が優れたヒートシール性とホットタック性を発現し易く、さらに樹脂組成物のハンドリング性も優れる。

[0047] 成分 (B') のより好ましい形態は、1-ブテンから導かれる構成単位 10~50モル%、並びに、プロピレンから導かれる構成単位 50~90モル%を含有するプロピレン・1-ブテン共重合体である。

[0048] 成分 (B') は、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が 90℃以上 110℃以下である 1-ブテン系重合体 (b1)、同方法により測定した融点 (T_m) が 65℃以上 90℃未満である 1-ブテン系重合体 (b2)、および、同方法により測定した融点 (T_m) が 65℃未満である 1-ブテン系重合体 (b3) からなる群より選ばれる一種以上の 1-ブテン系重合体を含むことが好ましい。さらに成分 (B') は、成分 (b1)、

成分 (b 2) および成分 (b 3) からなる群より選ばれる二種以上の 1-ブテン系重合体を含むことがより好ましい。具体的には、成分 (b 1) と成分 (b 2) の併用、成分 (b 2) と成分 (b 3) の併用、成分 (b 1) と成分 (b 3) の併用、成分 (b 1) ~成分 (b 3) を全て併用する形態が挙げられる。中でも、成分 (b 2) を必須成分として含む併用系、例えば成分 (b 1) と成分 (b 2) の併用、成分 (b 2) と成分 (b 3) の併用がより好ましい。

[0049] 成分 (B) の融点 (T_m) は以下の方法にて測定することができる。すなわち、セイコーインスツル社製 DSC を用い、測定用アルミパンに約 5 mg の試料をつめて、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温し、 200°C で 5 分間保持し、その後 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で -100°C まで降温し、次いで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温し、その吸熱曲線より融点 (T_m) を求めることができる。

[0050] 成分 (B) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求められる分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.0 ~ 3.0、特に好ましくは 2.0 ~ 2.5 である。 M_w/M_n を上記範囲に設定することで、成分 (B) 中の低分子量成分の含有量を抑制できる。その結果、延伸積層フィルムの表層からブリードが起こり辛くなり、延伸積層フィルムの保管時における表層のべた付き、ブロッキングを抑制できる。成分 (B) の M_w/M_n の測定方法は、先に説明した成分 (A) の M_w/M_n の測定方法と同様である。

[0051] 成分 (B) の融点 (T_m) と 1-ブテン構成単位含量 M (モル%) との関係は、以下の式を満たすことが好ましい。

$$-3.2M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$$

[0052] T_m と M が上記式を満たす関係にあることにより、低温ヒートシール性に優れ、ヒートシール強度が高く、延伸後のエージングによるシール強度の低下が少ない積層フィルムを得ることができる。

[0053] 成分 (B) のメルトフローレート (MFR; ASTM D1238、23

0°C、2.16kg荷重下)は、好ましくは0.1~30g/10分、より好ましくは0.5~20g/10分、特に好ましくは1.0~10g/10分である。

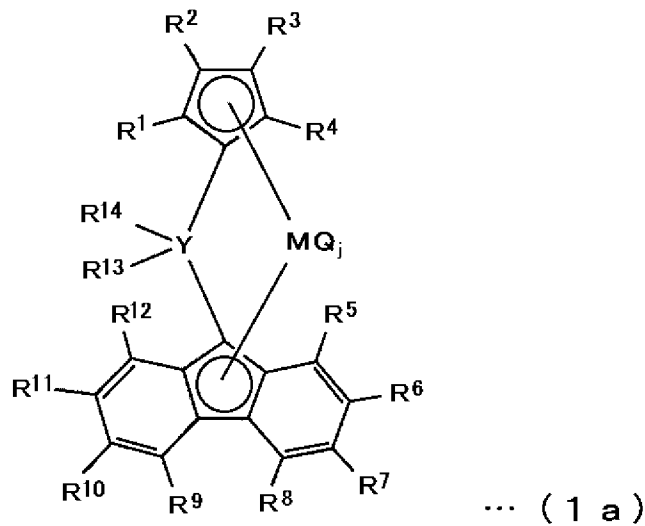
[0054] 成分(B)の好ましい形態である成分(B')は、例えば、1-ブテンとプロピレンをメタロセン化合物を含む触媒の存在下に共重合することにより好適に製造できる。具体的には、例えば、先に説明した融点(T_m)が90°C以上110°C以下である成分(b1)と、融点(T_m)が65°C以上90°C未満である成分(b2)は、例えばWO2004/087775号パンフレットまたはWO01/27124号パンフレットに記載の方法などに従いメタロセン触媒によって好適に製造できる。融点(T_m)が65°C未満である成分(b3)の製造方法は特に限定されず、メタロセン触媒を用いてもよいし、チーグラ-ナッタ触媒を用いてもよい。

[0055] 成分(B)は、例えば、下記一般式(1a)で表される遷移金属化合物(1a)を含む触媒の存在下に、1-ブテンと炭素原子数3または5~20の α -オレフィン(好ましくはプロピレン)とを共重合して得られた1-ブテン系重合体であることが好ましい。遷移金属化合物(1a)は、置換シクロペンタジエニル環および置換フルオレニル環が炭素で架橋された配位子が、遷移金属原子に配位した化合物である。

[0056] 遷移金属化合物(1a)を含む触媒は、有機金属化合物(2a)、有機アルミニウムオキシ化合物(2b)、および、遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物(2c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

[0057]

[化1]



[0058] [式(1a)中、 R^1 および R^3 は水素原子であり、 R^2 および R^4 は炭化水素基またはケイ素含有基であり、 R^2 および R^4 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^5 \sim R^{14}$ は水素、炭化水素基またはケイ素含有基であり、 $R^5 \sim R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接した炭素に結合した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよく、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して環を形成してもよく、 M は第4族遷移金属であり、 Y は炭素原子であり、 Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、 j は1~4の整数である。]

[0059] 上述の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、アリル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シク

ロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基等のヘテロ原子含有炭化水素基などを挙げるができる。

[0060] 上述のケイ素含有基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げるができる。

[0061] $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接した炭素に結合した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。このような場合の置換フルオレニル基の具体例としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げるができる。

[0062] R^{13} および R^{14} はアリール基であることが好ましい。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基で置換された飽和炭化水素基、フリル基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基等を挙げるができる。また、 R^{13} 、 R^{14} のアリール基はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[0063] シクロペンタジエニル環に結合した置換基である R^2 および R^4 は、炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。中でも、 R^2 はtert-ブチル基、アダマンチル基、トリフェニルメチル基のような嵩高い置換基であることがより好ましい。 R^4 はメチル基、エチル基、n-プロピル基のように R^2 より立体的に小さい置換基であることがより好ましい。こ

ここでいう立体的に小さいとは、その置換基が占有する体積が小さいことを指す。

[0064] フルオレニル環に結合した置換基である $R^5 \sim R^{12}$ のうち、 R^6 、 R^7 、 R^{10} および R^{11} のうちの任意の二つ以上は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。特に配位子の合成上の容易さから、左右対称、すなわち R^6 と R^{11} および R^7 と R^{10} が同一の基であることが好ましい。このような好ましい形態の中には、 R^6 と R^7 が脂肪族環 (AR-1) を形成し、かつ、 R^{10} と R^{11} が脂肪族環 (AR-1) と同一な脂肪族環 (AR-2) を形成している場合も含まれる。

[0065] シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋する Y は炭素原子である。この Y に結合した置換基である R^{13} と R^{14} は同時に炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基で置換された飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

[0066] M は第 4 族遷移金属であり、具体的には Ti、Zr、Hf 等が挙げられる。

[0067] Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。j は 1 ~ 4 の整数である。j が 2 以上の時は、複数ある Q は互いに同一でも異なっていてもよい。

[0068] ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどの

アルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

[0069] このような遷移金属化合物(1a)としては、例えばジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0070] 成分(B)、好ましくは成分(b1)および成分(b2)、を製造する際に好適に用いられる触媒は、上述の遷移金属化合物(1a)とともに、有機金属化合物(2a)、有機アルミニウムオキシ化合物(2b)、遷移金属化

合物（2c）、および、遷移金属化合物（1a）と反応してイオン対を形成する化合物（2c）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。これらの成分（2a）、（2b）、（2c）は特に制限されないが、好ましくはWO2004/087775号パンフレットまたはW001/27124号パンフレットに記載の化合物を使用できる。その具体例としては、以下のものが挙げられる。

[0071] 有機金属化合物（2a）としては、以下のような第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

[0072] (2a-1) 一般式： $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

このような化合物（2a-1）の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどが挙げられる。

[0073] (2a-2) 一般式： $M^2 Al R^a_4$

（式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。）で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

このような化合物（2a-2）の具体例としては、 $Li Al(C_2H_5)_4$ 、 $Li Al(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

[0074] (2a-3) 一般式： $R^a R^b M^3$

（式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである）で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

[0075] これらの有機金属化合物（2a）のなかでは、有機アルミニウム化合物が

好ましい。また、有機金属化合物（2 a）は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0076] 有機アルミニウムオキシ化合物（2 b）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0077] 従来公知のアルミノキサンは、例えば以下のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

[0078] アルミノキサンは、アルミノキサン以外の少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、成分（2 a-1）に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。具体的には、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0079] ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物（2 b）は、例えば、60℃のベンゼンに対する溶解量が、アルミニウム原子換算で通常10ミリモル以下、好ましくは5ミリモル以下、特に好ましくは2ミリモル以下であるものが好ましく、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。この溶解量は、100ミリグラム原子のアルミニウムに相当する有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁させ、60℃で攪拌しながら6時間混合した後、ジャケット付きG5ガラス製フィルターを用いて60℃で熱時濾過を行い、フィルター上に分離した固体を60℃のベンゼン50mlで4回洗浄して濾液を回収し、濾液中に存在するアルミニウム原子の存在量（ミリモル）を測定することによって求められる。有機アルミニウムオキシ化合物（2 b）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

[0080] 遷移金属化合物（1 a）と反応してイオン対を形成する化合物（2 c）としては、例えば、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、米国特許第5321106号明細書などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。化合物（2 c）は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

[0081] 成分（B）の製造においては、遷移金属化合物（1 a）とともに、メチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物（2 b）を併用した触媒を用いると、特に高い重合活性を達成できるため好ましい。

[0082] 成分（B）の製造に用いる重合用触媒は、必要に応じて担体を用いたものであってもよく、その他の助触媒成分を含むものであってもよい。

[0083] このような触媒は、あらかじめ各成分を混合するか、または担体に担持させて調製してもよく、重合系に各成分を同時にまたは逐次に添加して用いてもよい。

[0084] 成分 (B) は、好適には、上述の触媒の存在下に、1-ブテンとプロピレン等の α -オレフィンとを共重合して得られる。共重合に際し、各モノマーは、製造する成分 (B) 中の各構成単位量が所望の比率となる量で用いられればよく、具体的には、プロピレン/1-ブテンのモル比が50/50~90/10、好ましくは60/40~90/10、より好ましくは70/30~90/10となる割合で用いられる。

[0085] 共重合条件は特に限定されるものではない。例えば、重合温度は通常-50℃~+200℃、好ましくは0℃~170℃の範囲、重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うことも可能である。

[0086] 成分 (B) の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることにより調節することができ、触媒中の成分 (2a)、(2b) または (2c) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はモノマー1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

[0087] [成分 (C)]

成分 (C) は、エチレンから導かれる構成単位50~99モル%、並びに、炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位1~50モル% [ここで、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数3~20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計は100モル%である。] を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体である。 α -オレフィンの種類は延伸積層フィルムが用いられる用途に応じ適宜選択されるが、炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましい。

[0088] 成分 (C) は、以下の特性を有することが好ましい。

(a) 密度 (ASTM 1505 23℃) が0.850~0.910g/cm³、好ましくは0.860~0.905g/cm³、より好ましくは0.865~0.895g/cm³

(b) メルトフローレート (MFR ; ASTM D 1238、190°C、2.16 kg 荷重下) が 0.1 ~ 150 g / 10 分、好ましくは 0.3 ~ 100 g / 10 分

このような特性を満たす成分 (C) を用いることで、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

[0089] 成分 (C) の製造方法は特に限定されない。例えば、ラジカル重合触媒、フィリップス触媒、チーグラール・ナッタ触媒、またはメタロセン触媒を用いて、エチレンと α -オレフィンとを共重合させることによって製造できる。成分 (C) として市販品を用いてもよい。

[0090] 上述の触媒のうち、メタロセン触媒を用いて成分 (C) を製造すると、共重合体の分子量分布 (M_w / M_n) が通常 3 以下となるので好ましい。メタロセン触媒としては、例えば、WO 2004 / 029062 号パンフレットに開示された触媒が好適である。

[0091] 成分 (C) は、X線回析法により測定される結晶化度が通常 40% 以下、好ましくは 0 ~ 39%、より好ましくは 0 ~ 35% である。

[0092] 成分 (C) の製造に用いられる炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンが挙げられる。これらを単独で、または 2 種以上組み合わせて用いてもよい。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、1-ブテンが特に好ましい。

[0093] 成分 (C) は、エチレンから導かれる構成単位 50 ~ 99 モル%、並びに、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 1 ~ 50 モル% [ここで、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計は 100 モル%である。] を含有する。成分 (C) のより好ましい形態は、エチレンから導かれる構成単位 60 ~ 95 モル%、並びに、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる構成単位 5 ~ 40 モル%を含有する。構成単位の含有量をこのような範囲に設

定することで、比較的低温であってもヒートシールが容易となる。

[0094] 成分(C)の分子構造は、直鎖状であってもよく、長鎖または短鎖の側鎖を有する分岐状であってもよい。また複数の異なるエチレン・ α -オレフィン共重合体を混合して使用することも可能である。

[0095] (基材層)

延伸積層フィルム30には、先に述べた通り、延伸の形態が2種類ある。一つはヒートシール層10も基材層20も共に延伸された共延伸積層フィルムであり、もう一つは基材層10が未延伸でありヒートシール層20のみが延伸されている延伸積層フィルムである。前者は未延伸基材層に未延伸ヒートシール層を積層後に共延伸することによって製造することができ、後者は未延伸の基材層に延伸されたヒートシール層を積層することによって製造することができる。例えば製造面の利便性から、共延伸積層法フィルムが好ましい。

[0096] 延伸積層フィルムの基材層10としては、用途に合わせて従来公知のものが適宜採用される。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルからなるフィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロン6、ナイロン66等からなるポリアミドフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、及びポリプロピレン等のポリオレフィンからなるフィルム等の熱可塑性樹脂製フィルムが挙げられる。

[0097] 基材層10は目的に合わせて一層でも二層以上としてもよい。また、基材層10としての熱可塑性樹脂製フィルムは、アルミニウム、亜鉛、シリカ等の無機物あるいはその酸化物が蒸着された異種無機材料との積層体であってもよい。

[0098] (用途)

延伸積層フィルム30のヒートシール層10同士を内側にして周囲をヒートシールさせることにより、包装袋を作製することができる。そして包装袋

の中に内容物（被包装物）を収納し、必要に応じて更なるヒートシール密封操作を行うことによって包装体を得ることができる。

[0099] 包装袋および被包装物入り包装体を構成する延伸積層フィルム30は、特定の成分（A）、成分（B）、必要に応じて成分（C）を含む樹脂組成物からなるヒートシール層10を備えている。このヒートシール層10は、製袋業界で一般的に採用されているヒートシール温度でシールする場合であっても十分なヒートシール強度と現行の強度を凌駕するホットタック性を発現し、また通常業界で採用されているヒートシール温度以下の温度であっても十分なヒートシール強度とホットタック性を発現させる。そのため、縦型製袋充填機（VFFS）の如き高速シーリング・包装手段を用いた場合であってもシール部分の破袋を起こすことのない丈夫な包装袋および包装体を提供可能な包装用積層フィルムとして好適に用いられる。

実施例

[0100] 次に、本発明の延伸積層フィルムおよびそれから得られる包装袋について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0101] まず、成分（A）および成分（B）の各物性値の測定方法を以下に示す。

[0102] [分子量分布（Mw/Mn）]

分子量分布（Mw/Mn）は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムとしては、東ソー社製のTSKgel（登録商標）GNH6-HTを2本およびTSKgel（登録商標）GNH6-HTLを2本用い、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmとし、カラム温度は140℃とし、移動相にはオージクロロベンゼン（和光純薬工業社製）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品社製）0.025質量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mLとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量 $M_w < 10^3$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を

用い、 $10^3 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

[0103] [ポリマー中のエチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量]

エチレン、プロピレン、 α -オレフィン含量の定量は、日本電子（株）製 JNM GX-500 型 NMR 測定装置を用いて、以下のようにして測定した。試料 0.35 g をヘキサクロロブタジエン 2.0 ml に加熱溶解させた。この溶液をガラスフィルター（G2）で濾過した後、重水素化ベンゼン 0.5 ml を加え、内径 10 mm の NMR チューブに装入して、120°C で ^{13}C -NMR 測定を行った。積算回数は、10,000 回以上とした。得られた ^{13}C -NMR スペクトルにより、エチレン、プロピレン、 α -オレフィンの組成を定量化した。

[0104] [成分（A）の融点（T_m）]

パーキンエルマー社製 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、窒素雰囲気下（20 ml/min）、約 5 mg の試料を 200°C まで昇温・10 分間保持し、その後 10°C/分で -100°C まで冷却した。-100°C で 1 分間保持した後、10°C/分で 200°C まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から融点（T_m）を求めた。

[0105] [成分（B）の融点（T_m）]

セイコーインスツル社製 DSC を用い、測定用アルミパンに約 5 mg の試料をつめて、100°C/min で 200°C まで昇温し、200°C で 5 分間保持し、その後 10°C/min で -100°C まで降温し、次いで 10°C/min で 200°C まで昇温し、その吸熱曲線より融点（T_m）を求めた。

[0106] [メルトフローレート（MFR）]

成分（A）および（B）のメルトフローレート（MFR）は、ASTM D1238 に準拠し、230°C、2.16 kg 荷重下にて測定を行った。成分（C）については、190°C、2.16 kg 荷重の条件を採用した。

[0107] [ヒートシール強度]

延伸積層フィルムをヒートシール層同士が重なるようにフィルムを重ね、

重ねたフィルムの両面を厚さ50 μ mのテフロン（登録商標）シートで挟んだ試験体を作製した。次いで、ヒートシールテスター（テスター産業株式会社製TB-701B型）のヒートシールバーを幅5mm \times 長さ300mmに設置し、上下シールバーを同温度に設定した。ヒートシールバー部分に、該試験体（テフロン（登録商標）シート／フィルム／フィルム／テフロン（登録商標）シート）を挟み、0.1MPaの圧力で0.5秒間ヒートシールを行った。次いで、テフロン（登録商標）シートを外し、ヒートシールされたフィルム部分を約23 $^{\circ}$ Cの室温下で1日間放置した。フィルムのヒートシール部分を含むように15mm幅のスリットを入れ、シールされていない部分を引張試験機（「INTESCO社製IM-20ST」）にチャックした。そして、300mm／分の速度でフィルムの180 $^{\circ}$ 剥離強度を測定した。上記操作を5回行い、その平均値をヒートシール強度とした。

[0108] [ホットタック強度]

後述する方法で調製した延伸積層フィルムをヒートシール層同士が重なるように短冊状フィルムを重ね厚さ12 μ mのPETフィルムで挟んだ試験体を作製した。ホットタック試験機（Thellier社製Model HT、米国特許第5,331,858号および米国特許第5,847,284号参照）でのシール面積は横幅25mm、奥行き12.7mmとし、上下シールバー同温度、0.1MPaの圧力で0.5秒間ヒートシールし、次いで0.05秒後に400mm／分の速度でフィルムの180 $^{\circ}$ C剥離強度を測定した。上記操作を5回行い、それぞれの最大強度の平均値をホットタック強度とした。

[0109] 以下に、オレフィン重合触媒の構成成分であるメタロセン型錯体の合成例、並びにそのメタロセン触媒を用いて得られるプロピレン・1-ブテン共重合体（成分（b2）および（b1））の調製例を示す。

[0110] [合成例] -メタロセン型錯体の合成-

(1) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの調製

窒素雰囲気下で、tert-ブチルマグネシウムクロライド0.90mol／ジエチルエーテル450ml溶液（2.0mol／L溶液）に脱水ジエチル

エーテル350mlを加え、氷冷下で0℃を保ちながら3-メチルシクロペンテン43.7g(0.45mol)/脱水ジエチルエーテル150ml溶液を滴下し、その後室温で15時間攪拌した。さらにこの反応溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら塩化アンモニウム80.0g(1.50mol)/水350ml溶液を滴下し、その後水2500mlを加えて攪拌した。得られた液の有機相を分離し、水で洗浄した。さらにこの有機相に、氷冷下で0℃を保ちながら10%塩酸水溶液82mlを加え、その後室温で6時間攪拌した。得られた液の有機相をさらに分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水をこの順で用いて洗浄した。次いで無水硫酸マグネシウム(乾燥剤)で乾燥し、乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(45~47℃/10mmHg)することにより14.6gの淡黄色の液体を得た。その分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 6.31+6.13+5.94+5.87 (s+s+t+d、2H)、3.04+2.95 (s+s、2H)、2.17+2.09 (s+s、3H)、1.27 (d、9H)

[0111] (2) 3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベンの調製

窒素雰囲気下で、上記方法(1)で得られた1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン13.0g(95.6mmol)/脱水メタノール130ml溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら脱水アセトン55.2g(950.4mmol)を滴下し、次いでピロリジン68.0g(956.1mmol)を滴下し、その後室温で4日間攪拌した。この反応液をジエチルエーテル400mlで希釈し、さらに水400mlを加えた。得られた液の有機相を分離し、0.5Nの塩酸水溶液150mlで4回、水200mlで3回、飽和食塩水150mlで1回洗浄した。次いで無水硫酸マグネシウム(乾燥剤)で乾燥し、乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(70~80℃/0.1mmHg)することにより10.5gの黄色の液体を得た。その分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 6.23 (s、

1 H)、6.05 (d、1 H)、2.23 (s、3 H)、2.17 (d、6 H)、1.17 (s、9 H)

[0112] (3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパンの調製

フルオレン10.1 g (60.8 mmol) / THF 300 ml 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウム61.6 mmol / ヘキサン40 ml 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、その後室温で5時間攪拌した。得られた濃褐色溶液を再度氷冷し、上記方法(2)で得られた3-tert-ブチル-1,6,6-トリメチルフルベン11.7 g (66.5 mmol) / THF 300 ml 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、その後室温で14時間攪拌した。さらにこの褐色溶液を氷冷し、水200 ml を加えた。得られた液の有機相を、ジエチルエーテルを用いて抽出、分離した。次いでこの有機相を硫酸マグネシウム(乾燥剤)で乾燥し、乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して橙褐色のオイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)で精製して、3.8 gの黄色オイルを得た。その分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 7.70 (d、4 H)、7.34~7.26 (m、6 H)、7.18~7.11 (m、6 H)、6.17 (s、1 H)、6.01 (s、1 H)、4.42 (s、1 H)、4.27 (s、1 H)、3.01 (s、2 H)、2.87 (s、2 H)、2.17 (s、3 H)、1.99 (s、3 H)、2.10 (s、9 H)、1.99 (s、9 H)、1.10 (s、6 H)、1.07 (s、6 H)

[0113] (4) ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド(メタロセン型錯体)の調製

氷冷下で、上記方法(3)で得られた2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-フルオレニルプロパン1.14 g (3.3 mmol) / ジエチルエーテル25 ml 溶液に、n-ブチルリチウム7.7

mmol /ヘキサン5.0ml溶液を窒素雰囲気下で滴下し、その後室温で14時間攪拌した。得られた桃色のスラリーに、 -78°C でジルコニウムテトラクロライド0.77g (3.3mmol)を加え、 -78°C で数時間攪拌し、次いで室温で65時間攪拌した。得られた黒褐色スラリーを濾過し、濾物をジエチルエーテル10mlで洗浄し、ジクロロメタンで抽出して赤色溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧留去して、0.53gの赤橙色の固体状のメタロセン触媒であるジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド(メタロセン型錯体)を得た。その分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz、 CDCl_3 中、TMS基準) δ 8.11~8.02 (m、3H)、7.82 (d、1H)、7.56~7.45 (m、2H)、7.23~7.17 (m、2H)、6.08 (d、1H)、5.72 (d、1H)、2.59 (s、3H)、2.41 (s、3H)、2.30 (s、3H)、1.08 (s、9H)

[0114] [調製例1] -プロピレン・1-ブテン共重合体(成分(b2))の調製-

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、乾燥ヘキサン875ml、1-ブテン75gおよびトリイソブチルアルミニウム1.0mmolを常温で仕込み、重合装置内温を 65°C に昇温し、プロピレンで0.7MPaに加圧した。次いで、上記合成例で得られたメタロセン触媒であるジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド0.002mmolと、アルミニウム換算で0.6mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)とを接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 65°C 、プロピレン圧0.75MPaを保ちながら30分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130°C 、12時間乾燥し、15.2gのプロピレン・1-ブテン共重合体を得た。以下の説明では、このプロピレン・1-ブテン共重合体を「PB

R (b 2) 」と略称する。

[0115] PBR (b 2) の1-ブテン含量 (M) は19.4モル%、メルトフローレート (MFR) は6.5 g / 10分、分子量分布 (Mw / Mn) は2.11、融点 (Tm) は75.3℃であった。

[0116] [調製例2] -プロピレン・1-ブテン共重合体 (成分 (b 1)) の調製 -

前記調製例1において、1-ブテンの使用量を45gに、重合時 (触媒添加後) のプロピレン圧を0.7MPaに変更した以外は調製例1と同様にしてプロピレン・1-ブテン共重合体を得た。以下の説明では、このプロピレン・1-ブテン共重合体を「PBR (b 1)」と略称する。

[0117] PBR (b 1) の1-ブテン含量 (M) は14.5モル%、メルトフローレート (MFR) は6.7 g / 10分、分子量分布 (Mw / Mn) は2.12、融点 (Tm) は98.4℃であった。

[0118] [実施例1]

(未延伸積層フィルム1の製造)

Tダイが接続された二台の押出機を用いて、以下に示すヒートシール層用の樹脂組成物と基材層用の樹脂組成物をそれぞれの押出機に供給し、ダイおよび樹脂温度230℃で、ヒートシール層と基材層の厚みの比 (ヒートシール層 / 基材層) が2 / 23になるように各押出機の押出し量を設定し、共押出成形により厚み1000μmの未延伸積層フィルム1を得た。

[0119] ヒートシール層用の樹脂組成物 :

成分 (A) としてプロピレンランダム共重合体 (a 1) (Lyon Del I Base I I 製、商品名 Adsy I 5C30F、プロピレン含量=91モル%、エチレン含量=2モル%、ブテン含量=7モル%、MFR=5.5 g / 10分、Tm=138℃) と、成分 (B) として調製例1で得たPBR (b 2) を、r-PP (a 1) / PBR (b 2) =85 / 15の質量比でブレンドして得た樹脂組成物。上記のプロピレンランダム共重合体 (a 1) は「r-PP (a 1)」と略称する。

[0120] 基材層用の樹脂組成物：

プロピレン単独重合体（プライムポリマー社製、プライムポリプロ（登録商標）F113G）。

[0121] （延伸積層フィルム1の製造）

未延伸積層フィルム1をバッチ式二軸延伸機により、延伸温度158℃、延伸速度238%の条件で、縦×横＝5倍×8倍に二軸延伸し（延伸後応力緩和30秒）、延伸積層フィルム1を得た（基材層厚み23μm、ヒートシール層厚み2μm）。

[0122] （ヒートシール強度およびホットタック強度の測定）

次に、ヒートシール層同士が重なるように延伸積層フィルム1を重ね、重ねたフィルムの両面を、ヒートシール測定用は厚さ50μmのテフロン（登録商標）シート、ホットタック強度測定用は厚さ12μmのPETフィルムで挟んだ試験体を作製した。そして前述のヒートシール強度およびホットタック強度の試験方法に従い、試験体の剥離強度を測定した。表1に各物性値を示す。

[0123] [実施例2]

ヒートシール層用の樹脂組成物として下記の樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸積層フィルム2を製造し、ヒートシール強度およびホットタック強度を測定した。表1に結果を示す。

[0124] ヒートシール層用の樹脂組成物：

成分(A)としてr-PP(a1)と、成分(B)として調製例1で得たPBR(b2)および調製例2で得たPBR(b1)を、r-PP(a1)／PBR(b2)／PBR(b1)＝85／7.5／7.5の質量比でブレンドして得た樹脂組成物。

[0125] [実施例3]

ヒートシール層用の樹脂組成物として下記の樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸積層フィルム3を製造し、ヒートシール強度およびホットタック強度を測定した。表1に結果を示す。

[0126] ヒートシール層用の樹脂組成物：

成分(A)としてr-PP(a1)およびプロピレン単独重合体(a2)
(プライムポリマー社製、プライムポリプロ(登録商標)F107、MFR
=7.2g/10分、 $T_m=168.2^{\circ}\text{C}$)と、成分(B)として調製例1で
得たPBR(b2)を、(a1)/h-PP(a2)/PBR(b2)=8
5/7.5/7.5の質量比でブレンドして得た樹脂組成物。以下の説明では
、上記のプロピレン単独重合体(a2)は「h-PP(a2)」と略称する
。

[0127] [実施例4]

ヒートシール層用の樹脂組成物として下記の樹脂組成物を用いた以外は、
実施例1と同様にして延伸積層フィルム4を製造し、ヒートシール強度およ
びホットタック強度を測定した。表1に結果を示す。

[0128] ヒートシール層用の樹脂組成物：

成分(A)としてr-PP(a1)と、成分(B)として調製例1で得た
PBR(b2)と、成分(C)としてエチレン・1-ブテン共重合体(三井
化学社製、エチレン含量90モル%、MFR=3.6g/10分、密度=87
0kg/m³)を、r-PP(a1)/PBR(b2)/EBR=85/7.
5/7.5の質量比でブレンドして得た樹脂組成物。なお本樹脂組成物は、成
分(A)と成分(B)の合計100質量部に対して、成分(C)を8.1質量
部含む樹脂組成物である。上記のエチレン・1-ブテン共重合体は「EBR
」と略称する。

[0129] [実施例5]

ヒートシール層用の樹脂組成物として下記の樹脂組成物を用いた以外は、
実施例1と同様にして延伸積層フィルム5を製造し、ヒートシール強度およ
びホットタック強度を測定した。表1に結果を示す。

[0130] ヒートシール層用の樹脂組成物：

成分(A)としてr-PP(a1)およびh-PP(a2)と、成分(B
)として調製例1で得たPBR(b2)を、r-PP(a1)/h-PP(

a 2) / PBR (b 2) = 85 / 1.5 / 13.5の質量比でブレンドして得た樹脂組成物。

[0131] [比較例 1]

ヒートシール層用の樹脂組成物として下記の樹脂を用いた以外は、実施例 1と同様にして延伸積層フィルム 1' を製造し、ヒートシール強度およびホットタック強度を測定した。表 1 に結果を示す。

[0132] ヒートシール層用の樹脂組成物：

成分 (A) としての r-PP (a 1) のみからなる樹脂。

[0133] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	
ヒートシール層の組成 (wt%)	成分 (A)	r-PP (a1)	85	85	85	85	85	100
		h-PP (a2)			7.5		1.5	
	成分 (B)	PBR (b1)		7.5				
		PBR (b2)	15	7.5	7.5	7.5	13.5	
	成分 (C)	EBR				7.5		
ヒートシール強度 (N / 15 mm) ヒートシール (0.1MPa, 0.5sec) 後、 室温、一日放置後の強度	70 °C	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.00	
	80 °C	0.74	0.12	0.11	0.14	1.19	0.11	
	90 °C	3.10	2.63	0.30	2.65	4.22	0.11	
	100 °C	3.79	4.04	3.66	3.90	3.85	0.13	
	110 °C	4.46	3.44	3.60	3.61	3.79	0.46	
	120 °C	3.71	3.81	3.78	3.48	3.96	3.48	
	130 °C	3.58	3.52	3.45	3.34	3.63	3.52	
	140 °C	3.74	3.95	3.88	3.84	4.27	4.13	
ホットタック強度 (N / 25 mm) ヒートシール (0.1MPa, 0.5sec) 直後 (0.05sec 後) の強度	70 °C	0.24	0.12	0.11	0.13	0.43	0.09	
	80 °C	2.49	1.94	1.30	2.18	3.86	0.04	
	90 °C	2.85	2.98	3.07	2.78	3.98	0.13	
	100 °C	3.12	2.90	3.26	3.26	3.58	1.90	
	110 °C	2.88	3.07	3.12	3.01	3.65	2.65	
	120 °C	2.86	3.06	3.26	3.03	3.25	3.17	
	130 °C	2.38	2.62	2.54	2.75	2.64	3.02	
	140 °C	2.24	2.39	1.98	2.33	2.28	2.95	
150 °C	2.07	2.44	1.49	2.26	2.08	2.86		

[0134] 表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 ~ 5 の延伸積層フィルムは、ヒートシール強度に優れていた。例えばヒートシール温度が 100 °C の場合、比較例 1 のヒートシール層が成分 (A) のみからなる延伸積層フィルムのヒートシール強度が凡そ 0.1 N / 15 mm であるのに対し、実施例 1 ~ 5 のヒートシール強度はその約 40 倍であった。この低温における優れたヒートシ

ール性は、70～120℃の広いヒートシール温度範囲で認められた。さらに、実施例1～5ではホットタック強度においてもヒートシール強度が発現する低温領域、すなわち80～100℃の範囲で比較例1以上の強度を発現した。

- [0135] また、実施例1のように低温でのヒートシール強度が高いフィルムでは110℃以上のホットタック強度が幾分低下する傾向を示すが、これに対し、実施例3および5のように高結晶化速度または高熔融張力に寄与すると考えられるプロピレン単独重合体hPP(a2)を更に配合した樹脂組成物から得られた延伸積層フィルムでは、100℃以下の低温において十分なヒートシール強度を発現すると同時に、同温度ないし同温度以上におけるホットタック強度の低下も抑制できた。

産業上の利用可能性

- [0136] 本願発明の延伸積層フィルムは幅広い温度範囲において十分なヒートシール強度と十分なホットタック強度を発現することが認められる。よって、例えば縦型製袋充填機(VFFS)等の高速充填・シーリング手段を用いる場合であっても、シール部分の破袋を起こすことのない包装体を製造可能とする包装フィルムとして好適に利用される。

符号の説明

- [0137] 10 ヒートシール層
20 基材層
30 延伸積層フィルム

請求の範囲

[請求項1]

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が 120°C 以上 170°C 以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%を超えるプロピレン系重合体（A）50～97質量部、および、

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が 120°C 未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位10～90モル%、並びに、炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位10～90モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位と炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計量は100モル%である。] を含有する1-ブテン系重合体（B）3～50質量部

[ここで、成分（A）と成分（B）の合計量は100質量部である。]

を含む樹脂組成物からなるヒートシール層と、基材層とを有する延伸積層フィルム。

[請求項2]

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が 120°C 以上 170°C 以下であり、プロピレンから導かれる構成単位が50モル%を超えるプロピレン系重合体（A）50～97質量部、

示差走査熱量測定（DSC）により測定した融点（ T_m ）が 120°C 未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位10～90モル%、並びに、炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位10～90モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位と炭素原子数3または5～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計量は100モル%である。] を含有する1-ブテン系重合体（B）3～50質量部、および、

エチレンから導かれる構成単位50～99モル%、並びに、炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位1～50モル%

[ここで、エチレンから導かれる構成単位と炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる構成単位の合計は100モル%である。]

を含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体(C)3～30質量部

[ここで、成分(A)と成分(B)の合計量は100質量部である。]

を含む樹脂組成物からなるヒートシール層と、基材層とを有する延伸積層フィルム。

[請求項3] プロピレン系重合体(A)が、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(T_m)が120℃以上150℃未満であるプロピレン系重合体(a1)80～100質量%、および、同方法により測定した融点(T_m)が150℃以上170℃以下であるプロピレン系重合体(a2)0～20質量% [ここで、成分(a1)と成分(a2)の合計量は100質量%である。] を含む請求項1または2に記載の延伸積層フィルム。

[請求項4] プロピレン系重合体(A)が、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(T_m)が120℃以上150℃未満であるプロピレン系重合体(a1)95～99質量%、および、同方法により測定した融点(T_m)が150℃以上170℃以下であるプロピレン系重合体(a2)1～5質量% [ここで、成分(a1)と成分(a2)の合計量は100質量%である。] を含む請求項1または2に記載の延伸積層フィルム。

[請求項5] 1-ブテン系重合体(B)が、示差走査熱量測定(DSC)により測定した融点(T_m)が120℃未満であり、1-ブテンから導かれる構成単位10～90モル%、並びに、プロピレンから導かれる構成単位10～90モル% [ここで、1-ブテンから導かれる構成単位とプロピレンから導かれる構成単位の合計量は100モル%である。] を含有する1-ブテン系重合体(B') である請求項1または2に記載の延伸積層フィルム。

- [請求項6] 1-ブテン系重合体 (B') が、示差走査熱量測定 (DSC) により測定した融点 (T_m) が90℃以上110℃以下である1-ブテン系重合体 (b1)、同方法により測定した融点 (T_m) が65℃以上90℃未満である1-ブテン系重合体 (b2)、および、同方法により測定した融点 (T_m) が65℃未満である1-ブテン系重合体 (b3) からなる群より選ばれる一種以上の1-ブテン系重合体を含む請求項5に記載の延伸積層フィルム。
- [請求項7] 1-ブテン系重合体 (B') が、1-ブテン系重合体 (b1)、1-ブテン系重合体 (b2)、および、1-ブテン系重合体 (b3) からなる群より選ばれる二種以上の1-ブテン系重合体を含む請求項6に記載の延伸積層フィルム。
- [請求項8] 1-ブテン系重合体 (b1) および1-ブテン系重合体 (b2) がメタロセン触媒によって製造された重合体である請求項6に記載の延伸積層フィルム。
- [請求項9] 請求項1または2に記載の延伸積層フィルムの周囲がヒートシール層を内側にしてシールされた包装袋。
- [請求項10] 請求項9に記載の包装袋に被包装物が収納されている包装体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08L23/14(2006.01)i, C08L23/20(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)

B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 11-028791 A (Tokuyama Corp.), 02 February 1999 (02.02.1999), claims; paragraphs [0001], [0024] to [0027], [0032], [0033], [0035], [0037]; examples (Family: none)	1-10
X A	JP 2005-504161 A (BP Belgium N.V.), 10 February 2005 (10.02.2005), claims; paragraphs [0001], [0037], [0038], [0041] to [0067] & WO 2003/029346 A1 claims; page 1, lines 1 to 6; page 9, line 32 to page 10, line 8; page 9, line 8 to page 17, line 2 & EP 1298167 A1	1, 3, 5-10 2, 4

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
17 November 2015 (17.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

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/JP2015/077088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-212836 A (Tohcello Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims; paragraphs [0001], [0011], [0012], [0014], [0022]; examples (Family: none)	1, 3, 5-10 2, 4
A	JP 08-012828 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 January 1996 (16.01.1996), & US 5780168 A & EP 679686 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077088

Claim 1 includes the term "propylene-based polymer (A)". This term in itself is construed as meaning a polymer obtained by polymerizing a propylene monomer or polymerizing a propylene monomer with other monomer(s) or with a polymer.

However, the description (paragraph [0031], example 3) indicates that the propylene-based polymer-based polymer (A) may be a blend of a propylene-based polymer and a propylene-based polymer. Namely, this component (A) comprises a mixture of these two polymers which have not been polymerized with each other.

As such, it is unclear whether said term in claim 1 means a single polymer alone or a mixture of polymers.

The same applies to the term "1-butene-based polymer (B)" in claim 1.

Incidentally, with respect to a judgment on novelty and inventive step, an examination was made on the assumption that the term "propylene-based polymer (A)" involves a mixture of propylene-based polymers and the term "1-butene-based polymer (B)" involves a mixture of 1-butene-based polymers.

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, B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08L23/14(2006.01)i, C08L23/20(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. B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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	JP 11-028791 A (株式会社トクヤマ) 1999.02.02, [特許請求の範囲]、[0001]、[0024] - [0027]、 [0032]、[0033]、[0035]、[0037]、[実施例] (ファミリーなし)	1-10

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

17.11.2015

国際調査報告の発送日

24.11.2015

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

長谷川 大輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4773

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	JP 2005-504161 A (ベー・ペー・ベルギー・ナムローゼ・フェンノ ートシャップ) 2005.02.10,	1, 3, 5-10
A	[特許請求の範囲]、[0001]、[0037]、[0038]、 [0041] - [0067] & WO 2003/029346 A1, Claims, page 1 line 1-6, page 9 line 32-page 10 line 8, page 9 line 8- page 17 line 2 & EP 1298167 A1	2, 4
X	JP 2006-212836 A (東セロ株式会社) 2006.08.17,	1, 3, 5-10
A	[特許請求の範囲]、[0001]、[0011]、[0012]、 [0014]、[0022] [実施例] (ファミリーなし)	2, 4
A	JP 08-012828 A (住友化学工業株式会社) 1996.01.16, & US 5780168 A & EP 679686 A1	1-10

請求項1中には、「プロピレン系重合体(A)」との記載があり、字義通りに解釈すると、該記載はプロピレンモノマー又はプロピレンモノマーと他のモノマー又はポリマーとを重合させたものと解される。しかしながら、本願明細書の[0031]、[実施例3]には、プロピレン系重合体とプロピレン系重合体とをブレンドしたものをプロピレン系重合体系重合体(A)としており、両者が重合していない混合物からなるものを意味している。そうすると、請求項1中の前記記載が単一の重合体のみを指すのか、重合体の混合物を指すのか明確でない。また、請求項1中の「1-ブテン系重合体(B)」なる記載についても同様である。

なお、新規性、進歩性の判断は、「プロピレン系重合体(A)」はプロピレン系重合体からなる混合物を包含するもの、「1-ブテン系重合体(B)」は1-ブテン系重合体からなる混合物を包含するものとして審査を行った。