

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7136397号
(P7136397)

(45)発行日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(24)登録日 令和4年9月5日(2022.9.5)

(51)国際特許分類 F I
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 E

請求項の数 11 (全14頁)

(21)出願番号	特願2022-539691(P2022-539691)	(73)特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(86)(22)出願日	令和4年3月24日(2022.3.24)	(74)代理人	100149445 弁理士 大野 孝幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/013799	(74)代理人	100163290 弁理士 岩本 明洋
審査請求日	令和4年6月28日(2022.6.28)	(74)代理人	100214673 弁理士 菅谷 英史
(31)優先権主張番号	特願2021-65792(P2021-65792)	(74)代理人	100186646 弁理士 丹羽 雅裕
(32)優先日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(72)発明者	庄司 賢人 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472 番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	大村 博一
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層フィルム及び包装材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面層(A)、中間層(B)及びヒートシール層(C)が積層された積層フィルムであって、前記表面層(A)、中間層(B)及びヒートシール層(C)がエチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有し、各層中の樹脂成分の平均密度が 0.933 g/cm^3 以上であり、前記表面層(A)及び中間層(B)の少なくとも一層に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含有し、前記オレフィン系熱可塑性エラストマーの含有量が、積層フィルム全体の樹脂成分の総量中の15質量%以上であり、前記オレフィン系熱可塑性エラストマーが、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム(EBR)又はエチレン-1-ペンテン共重合体ゴム、エチレン-1-ヘキセン共重合体ゴム(EHR)であることを特徴とする積層フィルム。

10

【請求項2】

前記表面層(A)及び中間層(B)が、メルトフローレート(MFR)が 3 g/10 min 以下(190、21.18N)の高密度ポリエチレンを含有する請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】

前記表面層(A)に含まれる樹脂成分中のメルトフローレート(MFR)が 3 g/10 min 以下(190、21.18N)の高密度ポリエチレンの含有量が30質量%以上である請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項4】

20

前記中間層（B）に含まれる樹脂成分中のメルトフローレート（MFR）が3 g / 10 min以下（190、21.18 N）の高密度ポリエチレンの含有量が40質量%以上である請求項1～3に記載の積層フィルム。

【請求項5】

前記オレフィン系熱可塑性エラストマーのメルトフローレート（MFR）が3.5 g / 10 min以下（190、21.18 N）である請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項6】

前記ヒートシール層（C）が、高密度ポリエチレンを含有する請求項1～5いずれかに記載の積層フィルム。

10

【請求項7】

前記総厚みが30～100 μmである請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項8】

前記積層フィルムの0における衝撃強度が0.75 J以上である請求項1～7のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項9】

前記積層フィルムの下記測定条件でのヘイズ値の変化度（加熱処理後のヘイズ値 / 加熱処理前のヘイズ値）が3.5以下である請求項1～8のいずれかに記載の積層フィルム。
（測定条件）

積層フィルムの表面層（A）に厚さ25 μmの二軸延伸ポリアミド（ONy）フィルムをラミネートした縦22 cm × 横18 cmのラミネートフィルムを二つ折りにし、縦2辺及び横1辺を、160、0.2 MPa、1秒の条件でヒートシールして作成した3方袋に水240 mlを入れ、開放部を同条件にてヒートシールした袋を作成し、得られた袋を、高温高压調理殺菌装置で125、30分の加熱処理を行い、加熱処理前後のヘイズ値を測定する。

20

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の積層フィルムの表面層（A）上に基材をラミネートしたことを特徴とする積層フィルム。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載の積層フィルムを用いた包装材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品や医療品等の包装材に使用する積層フィルムに関し、より詳細には、高温での耐レトルト性を有し、低温下での耐衝撃性に優れた包装材に使用する積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、高温でレトルト殺菌を行う包装材に使用するフィルムとしては、耐熱性の高いポリプロピレン系樹脂を主体とするフィルム（特許文献1参照）や、ポリエチレン系樹脂を主体とするレトルト用シーラントフィルム（特許文献2参照）が使用されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2012-172124号公報

特開2019-131271号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ポリプロピレン系樹脂を主体とするフィルムは、高い耐熱性を得やすいが、冷蔵・冷凍

50

輸送時の低温下での耐衝撃性、特にポリプロピレン系樹脂のガラス転移点である 0 を下回る低温下では耐衝撃性が十分に得られない場合があった。

【 0 0 0 5 】

これに対し、上記ポリエチレン系樹脂を主体とするレトルト用シーラントフィルムは、低温耐衝撃性と高温耐熱性のバランスに優れ、低温流通に適したシーラントフィルムであることが開示されている。しかし、当該レトルト用シーラントフィルムは、120 程度のレトルト殺菌温度では一定の耐熱性を有するものの、より高温域では十分な耐レトルト性が得られない問題があった。

【 0 0 0 6 】

本発明が解決しようとする課題は、125 のレトルト殺菌温度でも好適な耐レトルト性を有し、かつ、0 を下回る低温下でも優れた耐衝撃性を有する積層フィルムを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は、表面層 (A)、中間層 (B) 及びヒートシール層 (C) が積層された積層フィルムであって、前記表面層 (A)、中間層 (B) 及びヒートシール層 (C) がエチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有し、各層中の樹脂成分の平均密度が 0.933 g/cm^3 以上であり、前記表面層 (A) 及び中間層 (B) の少なくとも一層に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの含有量が、積層フィルム全体の樹脂成分の総量中の 15 質量%以上である積層フィルムにより、上記課題を解決するものである。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明の積層フィルムは、エチレン系樹脂を主たる構成成分としながら、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含有すると共に、各層の樹脂密度を特定の範囲とすることで、従来実現が困難であった水準で、低温下での耐衝撃性と高温域での耐レトルト性とを兼備できる。このため、本発明の積層フィルムは、低温下で保存、保管される食品用途や医療品用途等の包装用途、特に冷凍食品の包装用途として好適に適用できる。また、優れた成膜性を実現できることから、良好な外観が求められる食品用途に好適に適用できる。

【発明を実施するための形態】

30

【 0 0 0 9 】

本発明の積層フィルムは、表面層 (A)、中間層 (B) 及びヒートシール層 (C) が積層された積層フィルムであって、前記表面層 (A)、中間層 (B) 及びヒートシール層 (C) がエチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有し、各層中の樹脂成分の平均密度が 0.933 g/cm^3 以上であり、前記表面層 (A) 及び中間層 (B) の少なくとも一層にオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの含有量が、積層フィルム全体の樹脂成分の総量中の 15 質量%以上であるフィルムである。

【 0 0 1 0 】

[表面層 (A)]

本発明の積層フィルムの表面層 (A) は、エチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有する層である。エチレン系樹脂の含有量は、好適な耐衝撃性を得やすいことから、表面層 (A) に含まれる樹脂成分中の 50 質量%以上であることが好ましく、60 質量%以上であることがより好ましく、65 質量%以上であることがさらに好ましい。また、表面層 (A) に含まれる樹脂成分が実質的にエチレン系樹脂のみであってもよいが、他の樹脂を併用する場合には、エチレン系樹脂の含有量を 95 質量%以下とすることが好ましく、90 質量%以下とすることがより好ましく、80 質量%以下とすることがさらに好ましい。

40

【 0 0 1 1 】

本発明においては、表面層 (A) に含まれる樹脂成分の平均密度を 0.933 g/cm^3 以上とすることで、好適な耐レトルト性を実現できる。当該平均密度は、 0.935 g/cm^3 以上とすることが好ましく、 0.940 g/cm^3 以上とすることがさらに好ま

50

しい。また、好適な耐衝撃強度を得やすいことから、 0.950 g/cm^3 以下とすることが好ましく、 0.945 g/cm^3 以下とすることがより好ましい。

【0012】

エチレン系樹脂としては、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、直鎖状中密度ポリエチレン(LMDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)等のポリエチレン樹脂や、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-メチルメタクリレート共重合体(EMMA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メチルアクリレート(EMA)共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体(E-EA-MAH)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン-メタクリル酸共重合体(EMAA)等のエチレン系共重合体が例示できる。これらエチレン系樹脂は、単独でも、2種以上を混合して使用しても良い。これらの中でも好適な耐衝撃性や、良好な耐熱性を得やすいことから、直鎖状低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンを好ましく使用でき、高密度ポリエチレンを特に好ましく使用できる。

10

【0013】

エチレン系樹脂の密度は、良好な耐熱性や耐衝撃性を得やすいことから、好ましくは 0.960 g/cm^3 以下、より好ましくは 0.950 g/cm^3 以下である。また、 0.900 g/cm^3 以上であることが好ましく、 0.910 g/cm^3 以上であることがより好ましい。エチレン系樹脂のMFR(メルトフローレート)は、 $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ (190 、 21.18 N)、好ましくは $0.5 \sim 30 \text{ g/10分}$ (190 、 21.18 N)、より好ましくは $1 \sim 20 \text{ g/10分}$ (190 、 21.18 N)である。MFRがこの範囲であると、良好な成膜性が得られる点で好ましい。

20

【0014】

表面層(A)のエチレン系樹脂として高密度ポリエチレンを使用する場合には、好適な耐衝撃性を得やすいことから、MFR(190 、 21.18 N)が 5 g/10min 以下の高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。当該MFRは、より好ましくは 3 g/10min 以下、さらに好ましくは 1 g/10min 以下である。下限は得に制限されないが、 0.1 g/10min 以上であることが好ましく、 0.5 g/10min 以上であることがより好ましい。

【0015】

表面層(A)に、MFRが 5 g/10min 以下の高密度ポリエチレンを使用する場合には、表面層(A)に含まれる樹脂成分中の当該高密度ポリエチレンの含有量が30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましい。

30

【0016】

本発明の積層フィルムにおいては、表面層(A)及び中間層(B)の少なくとも一層に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含有することで、耐衝撃性と耐熱性とを高い水準で兼備することができる。オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレン-1-ペンテン共重合体ゴム、エチレン-1-ヘキセン共重合体ゴム(EHR)、エチレン-1-オクテン共重合体ゴム(EOR)、プロピレン-1-ブテン共重合体ゴム(PBR)、プロピレン-1-ペンテン共重合体ゴム、プロピレン-1-オクテン共重合体(POR)等が挙げられる。これらのなかでも、EBR、EHRを好ましく使用できる。

40

【0017】

オレフィン系熱可塑性エラストマーの含有量は、積層フィルム全体に含まれる樹脂成分の総量のうちの15質量%以上、好ましくは18質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上とすることで、好適な耐熱性と低温耐衝撃性とを

50

実現できる。当該含有量の上限は、50質量%以下とすることが好ましく、40質量%以下とすることがより好ましい。

【0018】

表面層(A)にオレフィン系熱可塑性エラストマーを使用する場合には、表面層(A)に含まれる樹脂成分中の5質量%以上とすることが好ましく、15質量%以上とすることがより好ましく、25質量%以上とすることがさらに好ましい。また上限は、50質量%以下とすることが好ましく、40質量%以下とすることがより好ましい。

【0019】

表面層(A)の樹脂成分としては、上記エチレン系樹脂やオレフィン系熱可塑性エラストマー以外の他の樹脂を併用してもよい。当該他の樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体や、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等のプロピレン- -オレフィンランダム共重合体及びプロピレン- -オレフィンブロック共重合体などのプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂を使用できる。これらプロピレン系樹脂等のエチレン系樹脂以外のオレフィン系樹脂を使用する場合には、当該含有量が表面層(A)に含まれる樹脂成分中の20質量%以下で使用することが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

10

【0020】

表面層(A)中には、上記樹脂成分以外に各種添加剤等を適宜併用してもよい。添加剤としては、例えば、滑剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐電防止剤、防曇剤等、着色剤、酸化防止剤等を適宜使用できる。これら添加剤を使用する場合には、表面層(A)に使用する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下、さらに好ましくは0.01~1質量部程度で使用する。

20

【0021】

特に、フィルム成形時の加工適性、充填機の包装適性を付与するため、表面層(A)の摩擦係数は0.9以下、中でも0.8以下である事が好ましいので、表面層(A)には、滑剤やブロッキング防止剤を適宜添加することも好ましい。

【0022】

積層フィルムの総厚みに対する表面層(A)の厚み比率は、好適な耐衝撃性を得やすいことから、5~35%であることが好ましく、10~25%の範囲であることがより好ましい。

30

【0023】

[中間層(B)]

本発明に使用する中間層(B)は、上記表面層(A)と同様にエチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有する層である。中間層(B)の樹脂成分は表面層(A)と同様であっても異なってもよい。中間層(B)中のエチレン系樹脂の含有量は、好適な耐衝撃性を得やすいことから、中間層(B)に含まれる樹脂成分中の50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上であることがさらに好ましい。また、中間層(B)に含まれる樹脂成分が実質的にエチレン系樹脂のみであってもよいが、他の樹脂を併用する場合には、エチレン系樹脂の含有量を95質量%以下とすることが好ましく、90質量%以下とすることがより好ましく、80質量%以下とすることがさらに好ましい。

40

【0024】

本発明においては、中間層(B)に含まれる樹脂成分の平均密度を 0.933 g/cm^3 以上とすることで、好適な耐レトルト性を実現できる。当該平均密度は、 0.935 g/cm^3 以上とすることが好ましく、 0.940 g/cm^3 以上とすることがさらに好ましい。また、好適な耐衝撃強度を得やすいことから、 0.950 g/cm^3 以下とすることが好ましく、 0.945 g/cm^3 以下とすることがより好ましい。

【0025】

エチレン系樹脂としては、表面層(A)において例示したエチレン系樹脂と同様のものを使用でき、エチレン系樹脂は、単独でも、2種以上を混合して使用しても良い。またエ

50

チレン系樹脂の好ましい種類や、密度、メルトフローレートの好ましい範囲も表面層（A）と同様である。

【0026】

中間層（B）のエチレン系樹脂として高密度ポリエチレンを使用する場合にも、MFR（190、21.18N）が5g/10min以下の高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。当該MFRは、より好ましくは3g/10min以下、さらに好ましくは1g/10min以下である。下限は得に制限されないが、0.1g/10min以上であることが好ましく、0.5g/10min以上であることがより好ましい。

【0027】

中間層（B）に、MFRが5g/10min以下の高密度ポリエチレンを使用する場合には、中間層（B）に含まれる樹脂成分中の当該高密度ポリエチレンの含有量が30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0028】

また、中間層（B）においては、より安定した押出性を得やすいことから、MFRが3g/10min以上の高密度ポリエチレンを併用することも好ましい。当該高密度ポリエチレンのMFRはより好ましくは3~20g/10minである。MFRが3g/10min以上の高密度ポリエチレンを使用する場合には、中間層（B）に含まれる樹脂成分中の当該高密度ポリエチレンの含有量が5~30質量%であることが好ましく、5~20質量%であることがより好ましい。

20

【0029】

中間層（B）において、直鎖低密度ポリエチレンを使用する場合には、その含有量が5~50質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましい。

【0030】

本発明の積層フィルムにおいては、上記したように、表面層（A）及び中間層（B）の少なくとも一層に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを積層フィルム全体に含まれる樹脂成分の総量のうちの15質量%以上含有する。中間層（B）にオレフィン系熱可塑性エラストマーを使用する場合には、中間層（B）に含まれる樹脂成分中の5質量%以上とすることが好ましく、15質量%以上とすることがより好ましく、25質量%以上とすることがさらに好ましい。また上限は、50質量%以下とすることが好ましく、40質量%以下とすることがより好ましい。

30

【0031】

中間層（B）においても、上記エチレン系樹脂やオレフィン系熱可塑性エラストマー以外の他の樹脂を併用してもよい。当該他の樹脂としては、上記表面層（A）と同様の樹脂を例示でき、好ましい含有量も表面層（A）と同様である。

【0032】

中間層（B）中には、上記樹脂成分以外に各種添加剤等を適宜併用してもよい。添加剤としては、例えば、滑剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐電防止剤、防曇剤等、着色剤、酸化防止剤等を適宜使用できる。これら添加剤を使用する場合には、中間層（B）に使用する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下、さらに好ましくは0.01~1質量部程度で使用する。

40

【0033】

積層フィルムの総厚みに対する中間層（B）の厚み比率は、好適な耐衝撃性と耐熱性とを得やすいことから、90%以下であることが好ましく、40~80%であることがより好ましく、50~70%の範囲であることがさらに好ましい。下限は特に制限されないが、10%以上であることが好ましい。

【0034】

[ヒートシール層（C）]

50

本発明の積層フィルムに使用するヒートシール層（C）は、エチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有し、ヒートシール層（C）に含まれる樹脂成分の平均密度が 0.933 g/cm^3 以上の層である。当該ヒートシール層を使用することで、好適な耐衝撃性と耐熱性とを兼備できる。

【0035】

エチレン系樹脂としては、表面層（A）において例示したエチレン系樹脂と同様のものを使用でき、エチレン系樹脂は、単独でも、2種以上を混合して使用しても良い。ヒートシール層（C）において使用するエチレン系樹脂としても、直鎖状低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンを特に好ましく使用できる。

【0036】

ヒートシール層（C）のエチレン系樹脂として高密度ポリエチレンを使用する場合には、MFR（190、21.18N）が 0.1 g/10min 以上の高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。当該MFRは、より好ましくは 3 g/10min 以上、さらに好ましくは 5 g/10min 以上である。上限は得に制限されないが、 50 g/10min 以下であることが好ましく、 20 g/10min 以下であることがより好ましい。当該高密度ポリエチレンを使用することで、好適な低温耐衝撃性や耐熱性と共に、良好なヒートシール性を実現しやすくなる。

【0037】

ヒートシール層（C）に、MFRが 3 g/10min 以上の高密度ポリエチレンを使用する場合には、ヒートシール層（C）に含まれる樹脂成分中の当該高密度ポリエチレンの含有量が25～75質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることがさらに好ましい。

【0038】

また、ヒートシール層（C）においては、好適な耐衝撃性やヒートシール性を得やすいことから、上記高密度ポリエチレンに併用して、直鎖状低密度ポリエチレンを使用することも好ましい。

【0039】

併用する好適な耐衝撃性やヒートシール性を得やすい直鎖状低密度ポリエチレンとしては、その密度が $0.900\sim 0.945\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.910\sim 0.945\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.920\sim 0.945\text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。

【0040】

ヒートシール層（C）において、直鎖状低密度ポリエチレンを使用する場合には、ヒートシール層（C）に含まれる樹脂成分中の直鎖状低密度ポリエチレンの含有量が25～75質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、40～60質量%であることがさらに好ましい。

【0041】

ヒートシール層（C）においても、上記エチレン系樹脂以外の他の樹脂を併用してもよい。当該他の樹脂としては、上記表面層（A）と同様の樹脂を例示でき、好ましい含有量も表面層（A）と同様である。

【0042】

ヒートシール層（C）中には、上記樹脂成分以外に各種添加剤等を適宜併用してもよい。添加剤としては、例えば、滑剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐電防止剤、防曇剤等、着色剤、酸化防止剤等を適宜使用できる。これら添加剤を使用する場合には、ヒートシール層（C）に使用する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下、さらに好ましくは0.01～1質量部程度で使用する。

【0043】

積層フィルムの総厚みに対するヒートシール層（C）の厚み比率は、好適な耐衝撃性と耐熱性とを得やすいことから、5～35%であることが好ましく、10～25%の範囲で

10

20

30

40

50

あることがより好ましい。

【0044】

[積層フィルム]

本発明の積層フィルムは、上記のとおり、エチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有し、平均密度が 0.933 g/cm^3 以上の表面層(A)、中間層(B)及びヒートシール層(C)を有し、かつ、表面層(A)及び中間層(B)の少なくとも一層に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを積層フィルム全体の樹脂成分の総量中の15質量%以上とすることで、低温下での優れた耐衝撃性と、高温域での好適な耐レトルト性とを高い水準で実現できる。

【0045】

本発明の積層フィルムは、フィルムの厚さが $30\sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $40\sim 80\ \mu\text{m}$ である。フィルムの厚さがこの範囲であれば、低温下での優れた耐衝撃性、剛性、シール性、包装機械適性等を得やすくなる。

【0046】

また、各層の厚みは、特に制限されるものではないが、例えば、表面層(A)の厚みとしては、 $2.5\sim 18\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。中間層(B)の厚みは $4\sim 70\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6\sim 50\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。ヒートシール層(C)の厚みは $2.5\sim 18\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0047】

本発明の積層フィルムの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、表面層(A)、中間層(B)、ヒートシール層(C)に用いる各樹脂又は樹脂混合物を、それぞれ別々の押出機で加熱熔融させ、共押出多層ダイス法やフィードブロック法等の方法により熔融状態で(A)/(B)/(C)の順で積層した後、インフレーションやTダイ・チルロール法等によりフィルム状に成形する共押出法が挙げられる。この共押出法は、各層の厚さの比率を比較的自由に調整することが可能で、衛生性に優れ、コストパフォーマンスにも優れた積層フィルムが得られるので好ましい。

【0048】

本発明の積層フィルムは、フィルムインパクト法によって測定される耐衝撃強度が 0.75 J 以上である事が好ましく、 0.8 J 以上であることがより好ましい。当該衝撃強度は、 $50\ \mu\text{m}$ の積層フィルムを0 下に状態調整した後に測定した衝撃強度である。

【0049】

本発明の積層フィルムは、上記の製造方法によって、実質的に無延伸の積層フィルムとして得られるため、真空成形による深絞り成形等の二次成形も可能となる。

【0050】

さらに、印刷インキとの接着性や、ラミネート用シーラントフィルムとして使用する場合のラミネート適性を向上させるため、前記樹脂層(A)に表面処理を施すことが好ましい。このような表面処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理等の表面酸化処理、あるいはサンドブラスト等の表面凹凸処理を挙げることができるが、好ましくはコロナ処理である。

【0051】

本発明の積層フィルムは、レトルト用包装材として使用する場合、他の基材フィルムと貼りあわせて使用できる。他の基材フィルムとしては、特に限定されるものではないが、本発明の効果を容易に発現させる観点から、プラスチック基材、特に二軸延伸された樹脂フィルムを用いることが好ましい。また透明性を必要としない用途の場合はアルミ箔を組み合わせて使用することもできる。

【0052】

延伸された樹脂フィルムとしては、例えば、二軸延伸ポリエステル(OPE T)、二軸延伸ポリプロピレン(OPP)、二軸延伸ポリアミド(ONy)、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)を中心層とした共押出二軸延伸ポリプロピレン、エチレンビニ

10

20

30

40

50

ルアルコール共重合体（EVOH）を中心層とした共押出二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVC）をコートした共押出二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ナイロン等が挙げられる。

【0053】

本発明の積層フィルムと延伸基材フィルムのラミネート方法としては、特に限定されないが、ドライラミネート、押出ラミネート、熱ラミネート、多層押出コーティング等の複合化技術を用いればよい。ドライラミネート法で、本発明の積層フィルムと延伸基材フィルムとをラミネートする際に用いる接着剤としては、例えば、ポリエーテル-ポリウレタン系接着剤、ポリエステル-ポリウレタン系接着剤等が挙げられる。

【0054】

本発明の積層フィルムと延伸基材フィルムからなる包装材は、平袋型、自立性包装袋（スタンディングパウチ）型、チュ-ブ型等の各種形状へ製袋可能な包装袋として好適に使用できる。具体的には、例えば、フィルム状の包装材1枚をシーラント層同士が対向するように折り重ね、または、本発明のフィルム状の包装材2枚をシーラント層同士が対向するように重ね合わせ、その周辺端部をヒートシールして、レトルト食品等の包装袋（レトルトパウチ）に製袋できる。また、必要に応じて、VノッチやIノッチ等の開封開始部を設けてもよい。

【実施例】

【0055】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳しく説明する。以下、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0056】

（実施例1）

表面層（A）、中間層（B）、及びヒートシール層（C）の各層を形成する樹脂成分として、各々下記の樹脂を使用して、各層を形成する樹脂混合物を調整した。各層を形成する樹脂混合物を3台の押出機に各々供給し、表面層（A）/中間層（B）/ヒートシール層（C）にて形成される積層フィルムの各層の平均厚さが10 μ m/30 μ m/10 μ mとなるように、押出温度250 でTダイから共押出して、40 の水冷金属冷却ロールで冷却し、総厚みが50 μ mの積層フィルムを成形した。

表面層（A）：高密度ポリエチレン（密度0.956 g/cm³、MFR1.1 g/10 min）（以下、HDPE（1）と称する。）70質量部と、エチレン-1-ヘキセン共重合体ゴム（密度0.890 g/cm³、MFR3.2 g/10 min）30質量部（以下、EHR）との混合物。

中間層（B）：HDPE（1）50質量部と、高密度ポリエチレン（密度0.960 g/cm³、MFR8.0 g/10 min）（以下、HDPE（2）と称する。）10質量部と、直鎖状低密度ポリエチレン（密度0.931 g/cm³、MFR4.0 g/10 min）（以下、LLDPE（1）と称する。）10質量部と、EHR30質量部との混合物。

ヒートシール層（C）：直鎖状低密度ポリエチレン（密度0.942 g/cm³、MFR2.8 g/10 min）（以下、LLDPE（2）と称する。）50質量部と、HDPE（2）50質量部との混合物。

【0057】

（実施例2）

中間層（B）に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

中間層（B）：HDPE（1）60質量部と、LLDPE（1）10質量部と、EHR30質量部との混合物。

【0058】

（実施例3）

中間層（B）に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例1と同様にして積層フィ

10

20

30

40

50

ルムを得た。

中間層(B) : HDPE(1)65質量部と、LLDPE(1)5質量部と、EHR30質量部との混合物。

【0059】

(実施例4)

中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

中間層(B) : HDPE(1)70質量部と、EHR30質量部の混合物。

【0060】

(実施例5)

表面層(A)及び中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

表面層(A) : HDPE(1)70質量部と、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム(密度0.885g/cm³、MFR1.2g/10min)(以下、EBR)30質量部の混合物。

中間層(B) : HDPE(1)70質量部と、EBR30質量部の混合物。

【0061】

(実施例6)

表面層(A)及び中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

表面層(A) : HDPE(1)35質量部と、LLDPE(1)60質量部と、EBR5質量部の混合物。

中間層(B) : HDPE(1)65質量部と、LLDPE(1)5質量部と、EBR30質量部の混合物。

【0062】

(比較例1)

中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

中間層(B) : HDPE(1)50質量部と、LLDPE(1)20質量部と、EHR30質量部の混合物。

【0063】

(比較例2)

中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例6と同様にして積層フィルムを得た。

中間層(B) : HDPE(1)38質量部と、LLDPE(1)47質量部、EBR15質量部の混合物。

【0064】

(比較例3)

中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例6と同様にして積層フィルムを得た。

中間層(B) : HDPE(1)33質量部と、LLDPE(1)47質量部と、EBR20質量部の混合物。

【0065】

(比較例4)

中間層(B)に使用する樹脂を下記成分とした以外は、実施例6と同様にして積層フィルムを得た。

中間層(B) : HDPE(1)23質量部と、LLDPE(1)47質量部と、EBR30質量部の混合物。

【0066】

[耐衝撃性]

10

20

30

40

50

実施例及び比較例にて得られたフィルムを0 下に調整した恒温室内で4時間静置した試験片、0 下に調整した恒温室内で4時間静置した試験片を準備した。各試験片にて、テスター産業製BU-302型フィルムインパクトテスターを用いて、振り子の先端に1.0インチのヘッドを取り付け、フィルムインパクト法による衝撃強度を測定した。

○：衝撃強度が0.75(J)以上

×：衝撃強度が0.75(J)未満

【0067】

<ラミネートフィルムの作製>

上記実施例及び比較例で得られた積層フィルムの表面層(A)の表面に、二軸延伸ポリアミド(ONY)フィルム(厚さ25µm)をドライラミネーションで貼り合わせて、40 で72時間エージングし、評価用のラミネートフィルムを得た。この際、ドライラミネーション用接着剤としては、DIC株式会社製の2液硬化型接着剤(ポリエステル系接着剤「ディックドライ L X 5 0 0」及び硬化剤「ディックドライ KO-55」)を使用した。

10

【0068】

[レトルト性評価]

得られたラミネートフィルムから、縦22cm×横18cmのフィルムを切り出し、当該フィルムのヒートシール層(C)面同士が重なるように二つ折にした後、縦2辺、横1辺を、160 、0.2MPa、1秒の条件で、端部から1cmのヒートシールを行い、3方袋を作成した。得られた3方袋に、水240mlを入れ、開放部を上記ヒートシール条件で、密封シールした。高温高圧調理殺菌装置を用いて、125 、30分の加熱処理を施した。加熱殺菌処理後の3方袋の曇り度をJIS K 7 1 0 5に基づきヘーズメーター(日本電飾工業株式会社製)を用いて測定した(単位:%)。加熱殺菌処理後の曇り度の数値を、加熱殺菌前の曇り度で除算した値を変化度と表し、加熱殺菌処理前後のフィルム外観を評価した。

20

変化度 = 加熱殺菌処理後の曇り度(単位:%) / 加熱殺菌処理前の曇り度(単位:%)

○：3.5以下

×：3.6以上

【0069】

[落体評価]

上記レトルト性評価と同様にして3方袋を作成し、当該3方袋に、3%食塩水240mlを入れ、開放部を上記ヒートシール条件と同じ条件で、密封シールした。高温高圧調理殺菌装置を用いて、121 、30分の加熱処理を施した。このような袋を20袋準備し、0 の雰囲気下で4時間静置した後、1つの袋に対して、高さ150cmから袋の平らな面が落下面に当たる落下を1セットとし、裏側の袋の平らな面を交互に30セットの落下を繰り返して、破袋までの回数を評価した。30セット落下した後、20袋のうち破袋しなかった3方袋を数え、その袋数を20袋で除算した値を残存率として評価した。

30

残存率[%] = [破袋しなかった袋数 / 20袋] × 100

○：残存率 = 100 ~ 80%

○：残存率 = 79 ~ 50%

○：残存率 = 50%未満

40

【0070】

上記で得られた結果を表に示す。

【0071】

50

【表 1】

	樹脂組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
表面層 (A)	HDPE (1)	70	70	70	70	70	35	70	35	35	35
	LLDPE (1)						60		60	60	60
	EHR	30	30	30	30			30			
	EBR					30	5		5	5	5
	層密度	0.936	0.936	0.936	0.936	0.935	0.935	0.936	0.935	0.935	0.935
中間層 (B)	HDPE (1)	50	60	65	70	70	65	50	38	33	23
	HDPE (2)	10									
	LLDPE (1)	10	10	5			5	20	47	47	47
	EHR	30	30	30	30			30			
	EBR					30	30		15	20	30
層密度	0.934	0.934	0.935	0.936	0.935	0.933	0.931	0.934	0.930	0.929	
ヒートシール層 (C)	HDPE (2)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	LLDPE (2)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
熱可塑性エラストマー含有率 [%]		24.9	24.9	28.2	24.9	24.9	20.7	24.9	10.8	14.1	20.7
総厚み[μm]		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
レトルト性評価 / 曇り変化度[-]		2.8 ○	3.0 ○	2.5 ○	2.6 ○	2.9 ○	3.2 ○	4.0 ×	3.2 ○	4.4 ×	4.5 ×
耐衝撃強度[J]		0.84 ○	0.90 ○	0.88 ○	0.86 ○	0.80 ○	0.75 ○	0.94 ○	0.69 ×	0.73 ×	0.78 ○
落袋評価 - 残存率[%]		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	○	○

10

20

【0072】

上記表から明らかなとおり、実施例1～6の本発明の積層フィルムは、125レトルト殺菌温度でも好適な耐レトルト性を有すると共に、0を下回る冷凍下でも優れた耐衝撃性を有するものであった。一方、比較例1～4の積層フィルムは、好適な耐衝撃性と耐衝撃性を兼備できないものであった。

30

40

50

【要約】

表面層（A）、中間層（B）及びヒートシール層（C）が積層された積層フィルムであって、前記表面層（A）、中間層（B）及びヒートシール層（C）がエチレン系樹脂を主たる樹脂成分として含有し、各層中の樹脂成分の平均密度が 0.933 g/cm^3 以上であり、前記表面層（A）及び中間層（B）の少なくとも一層に、オレフィン系熱可塑性エラストマーを含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの含有量が、積層フィルム全体の樹脂成分の総量中の15質量%以上である積層フィルムにより、好適な耐レトルト性と低温化での優れた耐衝撃性を実現できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献

特開昭 6 3 - 0 6 2 7 3 0 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 7 4 7 7 6 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 2 5 5 9 4 (J P , A)

井上 昭朗, ポリブテンの分析, 関税中央分析所報, 日本, 財務省関税中央分析所, 1983年01月31日, 第 2 3 号, 第 5 9 頁 - 第 6 5 頁, https://www.customs.go.jp/ccl_search/e_info_search/polymer/r_23_09_e.pdf, [2022年4月25日検索], インターネット

ハイモール (ポリイソブチレン), 日本, E N E O S 株式会社, 2020年10月01日, <https://www.eneos.co.jp/business/chemical/product/himol.html>, [2022年4月25日検索], インターネット

テトラックス (ポリイソブチレン), 日本, E N E O S 株式会社, 2020年10月01日, <https://www.eneos.co.jp/business/chemical/product/tetrax.html>, [2022年4月25日検索], インターネット

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6