

(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 5 月 6 日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/068041 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079971
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 23 日(23.10.2015)
- (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 2014-219398 2014 年 10 月 28 日(28.10.2014) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 川戸大輔(KAWATO Daisuke); 〒5108540 三
重県四日市市霞 1 丁目 8 番地 東ソー株式会社
四日市事業所内 Mie (JP). 幸田真吾(KOUDA
Shingo); 〒5108540 三重県四日市市霞 1 丁目 8 番
地 東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).
岩本繁樹(IWAMOTO Shigeki); 〒2450052 神奈川県
横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番地 東ソー株式会
社 ウレタン研究所内 Kanagawa (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, 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, 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: LAMINATE AND PACKAGING BODY COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 積層体およびこれよりなる包装体

(57) Abstract: Provided is a laminate that has superior oil resistance without using a polypropylene film on the innermost layer of a packaging material. The laminate is characterized by being composed of at least three layers comprising a layer (A), a layer (B), and a layer (C), laminated in that order, wherein the layer (A) is a polyolefin that satisfies conditions (a) to (c) below, the layer (B) is an adhesive that satisfies the conditions (d) to (f) below, and the layer (C) a base material comprising at least one layer. (a) The density is 900 to 970 kg/m³; (b) the MFR is 2 to 30 g/10 minutes; (c) the film thickness is 5 to 25 μm; (d) the film thickness is at least 0.01 to 3.0 μm; (e) the glass transition temperature is -30 to +10°C; and (f) the 20°C storage modulus E' is 1.0 × 10⁶ to 2.5 × 10⁷ Pa.

(57) 要約: 包装材料の最内面層にポリプロピレンフィルムを使用せずに耐油性に優れた積層体を提供する。少なくとも (A) 層、(B) 層、(C) 層の順に積層された 3 層から構成され、(A) 層が下記要件 (a) から (c) を満たすポリオレフィン、(B) 層が下記要件 (d) から (f) を満たす接着剤、(C) 層が少なくとも 1 層以上の基材からなることを特徴とする積層体を提供する。(a) 密度が 900 ~ 970 kg/m³ (b) MFR が 2 ~ 30 g/10 分 (c) 膜厚が 5 ~ 25 μm (d) 膜厚が 0.01 ~ 3.0 μm (e) ガラス転移点が -30 ~ +10°C (f) 20°C の貯蔵弾性率 E' が 1.0 × 10⁶ ~ 2.5 × 10⁷ Pa



WO 2016/068041 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体およびこれよりなる包装体

技術分野

[0001] 本発明は、押出ラミネート適性があり、低コストにて生産可能な積層体およびこれよりなる包装体に関するものである。

背景技術

[0002] 食品や飲料、医薬品などの包装材料は、一般に、フィルム強度に優れるポリエステルやナイロンのようなバリア性フィルム的一方の面に、アンカーコート剤を介してシーラント層となるポリオレフィン系樹脂フィルム、中でもポリプロピレン、高圧法低密度ポリエチレン、エチレン単独重合体、エチレン-酢酸ビニル等を積層した多層フィルムが広く利用されている。

[0003] このような包装材料は、主に、押出ラミネート法、溶剤型ドライラミネート法、無溶剤型ドライラミネート法などにより製造される。なかでも押出ラミネート法は優れた生産性を示すため、多様な包装材料の製造方法として利用され、押出ラミネート加工性に優れる高圧法低密度ポリエチレン（以下、LDPEと記す）が広く用いられている。

[0004] しかし、スナック菓子やインスタントラーメンなどの油性食品包装分野において、LDPEは耐油性が低いことからこれまで利用されていなかった。そのため、現在、油性食品包装分野においては耐油性に優れるポリプロピレンフィルムからなる包装材料が用いられている。

[0005] また、近年、食品包装分野においては、易開封性が求められることがあるが、LDPE単体を押出ラミネート加工した積層体では優れた易開封性を発現させることはできなかった。そのため、油性食品包装分野では長年に渡ってポリプロピレンフィルムが利用されてきた。しかし、ポリプロピレンは、押出ラミネート加工に供した際、バリア性フィルムとの接着性が悪いため押出ラミネート加工には用いられず、バリア性フィルムと無延伸ポリプロピレンフィルムとをLDPEを用いたサンドウィッチラミネート加工する方法が

一般的であった。そのため、包装材料を薄膜化することが困難であった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のような状況を鑑みなされたものであって、押出ラミネート適性があり、低コストにて生産可能な積層体およびこれよりなる包装体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下 [1] ～ [16] に存する。

[1] 少なくとも (A) 層、(B) 層、(C) 層の順に 3 層から構成され、(A) 層が下記要件 (a) から (c) を満たすポリオレフィン、(B) 層が下記要件 (d) から (f) を満たす接着剤、(C) 層が少なくとも 1 層以上の基材からなることを特徴とする積層体およびこれよりなる包装体に関するものである。

(a) JIS K 6922-1 に基づき測定された密度が $900 \sim 970 \text{ kg/m}^3$

(b) JIS K 6922-1 に基づき測定されたメルトマスフローレート (以下、MFR と記す場合がある) が $2 \sim 30 \text{ g/10分}$

(c) 膜厚が $5 \sim 25 \mu\text{m}$

(d) 膜厚が $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$

(e) JIS K 7121 に基づき測定されたガラス転移点が $-30 \sim +10^\circ\text{C}$

(f) 20°C の貯蔵弾性率 E' が $1.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^7 \text{ Pa}$

[2] 前記 (A) 層が、(C) 層上に (B) 層を介し押出ラミネート成形により形成されたフィルムであることを特徴とする [1] に記載の積層体。

[3] 前記 (B) 層が、主剤であるポリオール成分と硬化剤であるイソシアネート成分からなる 2 液硬化型ポリウレタン接着剤であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の積層体。

[4] 前記イソシアネート成分が脂肪族系イソシアネートから成ることを

特徴とする〔3〕に記載の積層体。

〔5〕 前記ポリオール成分の水酸基数（OH）とイソシアネート成分のイソシアネート基数の比（NCO／OH）が0.5～2.5であることを特徴とする〔3〕又は〔4〕に記載の積層体。

〔6〕 前記（A）層のポリオレフィンのJIS K6922-1に基づき測定されたMFRが10～30g／10分であることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の積層体。

〔7〕

前記（A）層のポリオレフィンのJIS K6922-1に基づき測定された密度が927～942kg／m³であることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の積層体。

〔8〕 前記（A）層のポリオレフィンが、高密度ポリエチレン（1）及び／又は密度が940kg／m³未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体（2）10～90重量%、および高圧法低密度ポリエチレン（3）10～90重量%（（1）、（2）及び（3）の合計は100重量%）を含む組成物からなることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の積層体。

〔9〕 前記（A）層のポリオレフィンが、高密度ポリエチレン（1）10～70重量%、密度が940kg／m³未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体（2）5～80重量%、および高圧法低密度ポリエチレン（3）10～85重量%（（1）、（2）及び（3）の合計は100重量%）を含む組成物からなることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の積層体。

〔10〕 前記（C）層の基材が、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物及びポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上のフィルムであることを特徴とする〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の積層体。

〔11〕 前記（C）層の基材が、アルミニウム、アルミナ、シリカの金属

または金属酸化物からなる蒸着薄膜を有する少なくとも１種以上の蒸着フィルムであることを特徴とする〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の積層体。

〔１２〕 前記（Ｃ）層の基材がアルミニウム蒸着層を有する二軸延伸ポリエステルフィルムまたはポリアミドフィルムであることを特徴とする〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の積層体。

〔１３〕 前記（Ａ）層のポリオレフィンのプレス成形品（１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×１ｍｍ）を６０℃の食用油に２４時間浸漬した時の重量変化率が、１．２％以下であることを特徴とする〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の積層体。

〔１４〕 〔１〕～〔１３〕に記載の積層体からなる包装体。

〔１５〕 前記（Ａ）層同士をヒートシーラーで１２５℃～１４０℃でヒートシールすることにより得られたピロー袋の開封強度が、５～２５Ｎであることを特徴とする〔１４〕に記載の包装体。

〔１６〕 油脂成分含有内容物の包装用であることを特徴とする〔１４〕又は〔１５〕に記載の包装体。

〔０００８〕 以下に本発明を詳細に説明する。

〔０００９〕 本発明の（Ａ）層を構成するポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、１－ブテンなど炭素数２～１２の α -オレフィンの単独重合体又はこれらの共重合体、及びエチレンとビニルエステルやアクリル酸エステル、アクリル酸との共重合体のことを示す。例えば、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、エチレン・１－ブテン共重合体、エチレン・１－ヘキセン共重合体、エチレン・１－オクテン共重合体、エチレン・４－メチルー１－ペンテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等のエチレン系重合体、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、ポリ１－ブテン、ポリ１－ヘキセン、ポリ４－メチルー１－ペンテン等が挙げられ、ポリオレフィンは、１種単独又

は2種以上の組み合わせで用いてもよい。中でも、(B)層との接着性の観点からエチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体又は高压法低密度ポリエチレンが好ましく、これらの組成物が押出ラミネート加工性にも優れるため最も好ましい。

[0010] 該組成物の好適な配合比は、易開封性や押出ラミネート加工性の観点から、高密度ポリエチレン(1)及び／又は密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体(2)が10～90重量%、高压法低密度ポリエチレン(3)10～90重量%((1),(2)及び(3)の合計は100重量%)を含むものであり、さらに好ましくは高密度ポリエチレン(1)及び／又は密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体(2)が20～80重量%、高压法低密度ポリエチレン(3)20～80重量%((1),(2)及び(3)の合計は100重量%)、最も好ましくは高密度ポリエチレン(1)及び／又は密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体(2)が20～50重量%、高压法低密度ポリエチレン50～80重量%((1),(2)及び(3)の合計は100重量%)を含むものである。

[0011] さらに該組成物の好適な配合比は、易開封性や押出ラミネート加工性の観点から、高密度ポリエチレン(1)10～70重量%、密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体(2)5～80重量%、および高压法低密度ポリエチレン(3)10～85重量%((1),(2)及び(3)の合計は100重量%)を含むものであり、さらに好ましくは高密度ポリエチレン(1)15～50重量%、密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体(2)5～65重量%、および高压法低密度ポリエチレン(3)20～80重量%((1),(2)及び(3)の合計は100重量%)、最も好ましくは高密度ポリエチレン(1)15～40重量%、密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体(2)5～35重量%、お

よび高圧法低密度ポリエチレン（３）（５０～８０重量％（（１），（２）及び（３）の合計は１００重量％）を含むものである。

[0012] このような高密度ポリエチレン及び密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数４以上の α -オレフィンとの共重合体の製造方法は、特に限定するものではないが、チーグラール・ナッタ触媒やフィリップス触媒、メタロセン触媒を用いた高・中・低圧イオン重合法などを例示することができ、このような樹脂は、市販品の中から便宜選択することができる。例えば東ソー株式会社からニポロンハード、ニポロンーＬ、ニポロンーＺの商品名で各々市販されている。また、高圧法低密度ポリエチレンの製造方法は、高圧ラジカル重合を例示することができ、このような樹脂は、市販品の中から便宜選択することができ、例えば東ソー株式会社からペトロセンの商品名で市販されている。

[0013] 本発明の（Ａ）層を構成するポリオレフィン、ＪＩＳ Ｋ６９２２－１（１９９７年）により測定した密度が $900\sim 970\text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $910\sim 950\text{ kg/m}^3$ 、さらに好ましくは $917\sim 942\text{ kg/m}^3$ 、最も好ましくは $927\sim 942\text{ kg/m}^3$ の範囲にある。密度が 900 kg/m^3 未満の場合、易開封性に劣るため好ましくない。一方、密度が 970 kg/m^3 を超える場合、（Ｃ）層との接着性に劣るため好ましくない。

[0014] また、このようなポリオレフィン、ＪＩＳ Ｋ６９２２－１（１９９７年）により測定したＭＦＲが $2\sim 30\text{ g/10分}$ 、好ましくは $5\sim 30\text{ g/10分}$ 、さらに好ましい範囲は $10\sim 30\text{ g/10分}$ である。ＭＦＲが 2 g/10分 未満の場合は易開封性に劣るため好ましくなく、 30 g/10分 を超える場合は押出ラミネート成形性に劣るため好ましくない。

[0015] また、本発明の（Ａ）層を構成するポリオレフィン、必要に応じて酸化防止剤、滑剤、中和剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、スリップ剤等、通常ポリオレフィンに使用される添加剤や他のポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂を添加したものでもかまわない。

[0016] 本発明の（Ａ）層を構成するポリオレフィンの組成物は、通常用いられる

樹脂の混合装置により製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、回転ロールなどの熔融混練装置、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーなどが挙げられる。熔融混練装置を用いる場合、熔融温度はポリオレフィンの融点～350℃程度が好ましい。

[0017] また、本発明の（A）層を構成するポリオレフィンを150mm×150mm×1mmのサイズでプレス成形した成形品（約20g）を60℃の食用油（サラダ油）に24時間浸漬後の重量変化率が1.2%以下であると、被包装物に含まれる食用油によるデラミネーションが生じにくくなるため好ましい。

[0018] 本発明の（B）層を構成する接着剤は、JIS K7121で測定したガラス転移温度が-30～+10℃、好ましくは-25～+5℃、更に好ましくは-20～-5℃、最も好ましくは-20～0℃である。ガラス転移温度が-30℃未満であると破袋強度が低くなり好ましくなく、+10℃を超える場合は開封外観に劣るため好ましくない。

[0019] また、本発明の（B）層を構成する接着剤は、20℃、周波数10Hzにおける貯蔵弾性率 E' が $1.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^7$ Pa、好ましくは $4.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7$ 、更に好ましくは $8.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7$ 、最も好ましくは $8.0 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7$ の範囲にある。貯蔵弾性率が 1.0×10^6 Pa未満であると破袋強度が低くなり好ましくなく、 2.5×10^7 Paを超える場合は開封外観に劣るため好ましくない。

[0020] このような接着剤を構成する化合物は、ガラス転移温度および貯蔵弾性率が上記の範囲にあれば特に限定されるものではなく、ポリウレタン接着剤、ポリイソシアネート接着剤、ポリウレア接着剤、エポキシ接着剤、アクリル接着剤、ポリアミド接着剤、ポリブタジエン系接着剤などを例示することができるが、接着性や弾性率の制御が容易であるポリウレタン接着剤が好ましい。

[0021] ウレタン接着剤としては、主剤であるポリオール成分と硬化剤であるイソ

シアネート成分からなる２液硬化型ポリウレタン接着剤が好ましい。このようなポリウレタン接着剤は、分子内に少なくとも２個以上の水酸基を有するポリオール成分と分子内に少なくとも２個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート成分から構成される。ポリオール成分としては、ポリウレタンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオールなどが挙げられ、このようなポリオール成分を２種以上混合して用いても構わない。中でも、ガラス転移温度と貯蔵弾性率の制御が容易なポリウレタンポリオール、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールが好ましい。また、ポリウレタンポリオールやポリエステルポリオールを構成するジカルボン酸成分、ジオール成分、ジエステル成分の３０重量％以上が脂肪族系は、ガラス転移点と貯蔵弾性率が低く、開封外観が向上するため好ましい。

[0022] 一方、イソシアネート成分としては、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、１，３－又は１，４－キシリレンジイソシアネート若しくはその混合物、１，３－又は１，４－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン若しくはその混合物、 ω ， ω' －ジイソシアナト－１，４－ジエチルベンゼン等を挙げることができる。脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、２－メチルーペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチルーペンタン－１，５－ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環族ジイソシアネートの具体例としては、イソホロレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0023] また、イソシアネート成分として、前記ジイソシアネートのビウレット体

、ダイマー体、トリマー体、ダイマー・トリマー体、ウレトニイミン変性体などのポリメリック体や、2官能以上のポリオール等と前記ジイソシアネート或いはそのポリメリック体との反応で得られるポリイソシアネートのアダクト体などの有機ポリイソシアネート変性体が挙げられる。

[0024] これらは単独で或いは2種類以上を混合して使用することができる。

[0025] これらのうち脂肪族イソシアネート変性体及び／又は脂環族イソシアネート変性体、更に脂肪族イソシアネート変性体は、ガラス転移点と貯蔵弾性率が低く、開封外観が向上するため好ましい。

[0026] このようなポリウレタン接着剤は、適宜市販品の中から選択することができる。東ソー（株）から、ニッポラン、コロネートなどの商品名で各々市販されている。

[0027] ガラス転移温度および貯蔵弾性率の調整は、ポリオール成分やイソシアネート成分の選択及びポリオール成分とイソシアネート成分の配合比により調整することができる。また、ポリウレタン接着剤を構成するポリオール成分の水酸基数とイソシアネート成分のイソシアネート基数の比率（ NCO / OH ）が0.5～2.5の範囲にあると、易開封性、特に開封外観に優れるため好ましく、0.7～2.0の範囲にあると更に好適であり、最も好ましくは0.8～1.6である。

[0028] ポリウレタン接着剤（B）の厚みは、0.01～3 μm の範囲が接着性、易開封性に優れ好ましく、0.1～1 μm の範囲がさらに好適であり、さらに好ましくは0.1～0.7 μm である。

[0029] 接着剤の希釈に用いられる溶剤については、特に限定されるものではないが、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、水等を例示すること

ができる。

[0030] このような接着剤は、公知のラミネーターに付帯されているコーターにて（C）層の基材に塗布することができる。特に、プレンロールがウレタン接着剤の厚みが小さい場合の塗布精度に優れるため好ましい。

[0031] 本発明の（C）層を構成する基材は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、セルロース系樹脂などの高分子重合体からなるフィルム、セロファンが挙げられ、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上のフィルムであることが好ましい。これらのフィルムの中で、ポリエステルフィルムが耐熱性に優れるため好ましい。

[0032] 更に、これらのフィルムは、さらにアルミニウム蒸着、アルミナ蒸着、二酸化珪素蒸着、アクリル処理されたものでもよく、アルミニウム、アルミナ、シリカなどの金属または金属酸化物からなる蒸着薄膜を有するフィルムであることが好ましい。

[0033] また、これらの中ではアルミニウム蒸着層、アルミナ蒸着層、二酸化珪素蒸着層、アクリル処理層からなる群から選ばれた層を有する二軸延伸ポリエステルフィルムまたはポリアミドフィルムである（C）層が、ポリオレフィンフィルム（A）との接着性や遮光性、バリア性に優れるため好ましい。

[0034] さらに（C）層は、（B）層との接着性を高めたものとするために、（C）層の（B）層と接する面に対してコロナ処理、フレイム処理、プラズマ処理などの公知の表面処理を施すことが好ましい。

[0035] 本発明の積層体は、少なくとも（A）層、（B）層、（C）層の順に3層から構成される。また他の成分、例えば（D）層を含んでいてもよい。具体的には、（A）層／（B）層／（C）層／（D）層、（D）層／（A）層／

(B) 層／(C) 層などが例示される。(D) 層の材料は特に限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロース系樹脂などを例示することができる。

[0036] 本発明の積層体は、公知のラミネート方法により作製することができる。本発明の易開封性包装材料を得る手法として、プレス成形法や押出成形法により成形されたラミネート用樹脂組成物 (A) からなる (A) 層及び接着剤 (B) からなる (B) 層及び (C) 層の成形体を熱圧着するラミネート法が好ましい。ラミネート方法としては押出ラミネート、サンドウィッチラミネート、ドライラミネート、ノンソルベントドライラミネート、ウェットラミネート、サーマルラミネートなどが挙げられ、コストや薄膜成形性の観点から押出ラミネートが好ましい。

[0037] 押出ラミネート加工に供する際、良好な接着性を得るため、ダイより押出されポリオレフィンよりなる溶融フィルム of の少なくとも接着剤 (B) と接する面は、空気もしくはオゾンガスにより酸化されることが好ましい。空気による酸化反応を進行させる場合、ダイより押出された本発明のポリオレフィンフィルム (A) の温度は 290℃ 以上であることが好ましく、オゾンガスによる酸化反応を進行させる場合は、ダイより押出された本発明のポリオレフィンフィルム (A) の温度は 200℃ 以上であることが好ましい。またオゾンガスの処理量としては、ダイより押出された本発明のポリオレフィンよりなるフィルム 1 m² 当たり 0.5 mg 以上であることが好ましい。

[0038] ポリオレフィンからなる (A) 層の膜厚は、5～25 μm、好ましくは 10～25 μm、さらに好ましくは 13～22 μm である。ポリオレフィンからなる (A) 層の膜厚が 5 μm 未満の場合は (C) 層との基材接着性と耐油性に劣り、25 μm を超える場合は経済性が悪化するだけでなく、包装体と

した場合にシール部を開封した際の剥離外観が悪化する。

[0039] 本発明の積層体は、易開封性に優れており、(C)層との基材接着性が高いことから、多岐にわたる易開封性包装材料として用いることができ、(A)層同士を融着して包装体として用いられる。

[0040] 本発明を構成する積層体の(A)層同士をヒートシーラーで125℃～140℃でヒートシールすることにより得られたピロー袋の開封強度は、5～25Nが好ましく、更に好ましくは8～20Nである。包装体の開封強度が5N以上の場合は包装材料として内容物の保護が十分であり、開封強度が25N以下の場合は開封強度が強すぎず易開封性に優れる。

発明の効果

[0041] 本発明の包装体は、耐油性にすぐれることからスナック菓子やインスタントラーメンなどの油脂成分含有内容物の包装体として特に好適である。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(1) メルトマスフローレート (MFR)

JIS K6922-1 (1997年)に準拠して測定した。

(2) 密度

JIS K6922-1 (1997年)に準拠して測定した。

(3) ガラス転移点

ガラス転移点は、セイコー電子社製DSC200を用い、窒素気流下で行った。すなわち2液硬化型ポリウレタン接着剤の硬化物10mgを用い、昇温速度10℃/分で-100℃から100℃までDSC測定を行い、ガラス転移点を求めた。

(4) 貯蔵弾性率

貯蔵弾性率は、株式会社ユービーエム製Rheogel E4000を用い、引張モードで測定した。周波数を10Hzとし、-100～200℃の範囲で測定し、貯蔵弾性率を求めた。

(5) 開封強度／剥離外観

実施例より得られた (A) 層／(B) 層／(C) 層の3層の順に構成された積層体をテスター産業(株)製ホットタックテスターを用い、シール温度 140℃、シール圧力 0.2 MPa、シール時間 1 秒にて上下加熱でヒートシールし 100 cm² のピロー袋を作成した後、引張試験機 (ORIENT EC 製 テンシロン RTE-1210) を用い、300 mm/分の引張速度にて、ピロー袋の開封を行い、開封強度を測定した。

[0043] また剥離外観は、積層体に破れがないか有無を確認した。(A) 層のフィルムが層状に剥離した場合も外観不良 (×) とした。

(6) 耐油性

ペレット約 20 g を神藤工業(株)製 50 t 自動プレス機を用いてプレス成形した。成形品のサイズは 150 mm×150 mm×1 mm とした。得られた成形品を 60℃ のサラダ油 (商品名: 日清サラダオイル) 中に 24 時間浸漬し、浸漬前後での重量変化率を調査した。

(7) 成形性

押出ラミネート時において、膜切れや大きな幅変動などの成形不良が起らず、安定したラミネートフィルムが得られるどうか確認した。

(8) 破袋強度

実施例より得られた (A) 層、(B) 層、(C) 層の3層の順に構成された積層体をテスター産業(株)製ホットタックテスターを用い、シール温度 140℃、シール圧力 0.2 MPa、シール時間 1 秒にて上下加熱でヒートシールし 100 cm² のピロー袋を作成した後、ピロー袋内に注射針を用いてエアーを注入し (0.75 L/min.)、破袋時の最大圧力を計測した。なお、測定方法は JIS Z 0238 に準拠した。

(9) 開封外観 (%)

実施例より得られた (A) 層、(B) 層、(C) 層の3層の順に構成された積層体をテスター産業(株)製ホットタックテスターを用い、シール温度 140℃、シール圧力 0.2 MPa、シール時間 1 秒にて上下加熱でヒート

シールし 100 cm^2 のピロー袋を作成した後、ピロー袋のシール部を手で開封した際、シール部が剥がれた面積／シール部全体の面積 $\times 100 =$ 開封外観 (%) について調査した。

[0044] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0045] (A) 層のポリオレフィン (A-1) の製造例

(A) 層のポリオレフィン (A-1) として、メルトマスフローレート $20\text{ g}/10\text{ 分}$ 、密度 $964\text{ kg}/\text{m}^3$ の高密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ニポロンハード1000) とメルトマスフローレート $3\text{ g}/10\text{ 分}$ 、密度 $924\text{ kg}/\text{m}^3$ の高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ペトロセン205) を重量比 $80/20$ の割合ドライブレンドし、 50 mm ϕ のスクリーとストランドダイを有する単軸押出機 ((株) プラコー製) を用いて設定温度 180°C 、吐出量 $25\text{ kg}/\text{時}$ でストランド状に押し出し、ストランドカッター ((株) 誠和鉄工所製) を用いてペレットとした。このポリオレフィン (A-1) の MFR、密度および耐油性を評価した。結果を表1に示す。

[0046] (A) 層のポリオレフィン (A-2) の製造例

(A) 層のポリオレフィン (A-2) として、メルトマスフローレート $20\text{ g}/10\text{ 分}$ 、密度 $964\text{ kg}/\text{m}^3$ の高密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ニポロンハード1000) とメルトマスフローレート $3\text{ g}/10\text{ 分}$ 、密度 $924\text{ kg}/\text{m}^3$ の高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ペトロセン205) を重量比 $22/78$ の割合ドライブレンドした以外は (A-1) の製造例と同様の方法で製造した。このポリオレフィン (A-2) の MFR、密度、耐油性を評価した。結果を表1に示す。

[0047] (A) 層のポリオレフィン (A-3) の製造例

(A) 層のポリオレフィン (A-3) として、メルトマスフローレート $20\text{ g}/10\text{ 分}$ 、密度 $964\text{ kg}/\text{m}^3$ の高密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ニポロンハード1000) とメルトマスフローレート $24\text{ g}/10$

分、密度 918 kg/m^3 の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン202）とメルトマスフローレート 3 g/10分 、密度 924 kg/m^3 の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン205）を重量比 $25/55/20$ の割合ドライブレンドした以外は（A-1）の製造例と同様の方法で製造した。このポリオレフィン（A-3）のMFR、密度、耐油性を評価した。結果を表1に示す。

[0048] （A）層のポリオレフィン（A-4）の製造例

（A）層のポリオレフィン（A-4）として、メルトマスフローレート 20 g/10分 、密度 964 kg/m^3 の高密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ニポロンハード1000）とメルトマスフローレート 50 g/10分 、密度 930 kg/m^3 のエチレン・1-ヘキセン共重合体（東ソー（株）製、商品名ニポロン-L M80）とメルトマスフローレート 3 g/10分 、密度 924 kg/m^3 の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン205）を重量比 $10/80/10$ の割合ドライブレンドした以外は（A-1）の製造例と同様の方法で製造した。このポリオレフィン（A-4）のMFR、密度、耐油性を評価した。結果を表1に示す。

[0049] （A）層のポリオレフィン（A-5）の製造例

（A）層のラミネート用樹脂組成物（A-5）として、メルトマスフローレート 20 g/10分 、密度 964 kg/m^3 の高密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ニポロンハード1000）とメルトマスフローレート 2 g/10分 、密度 936 kg/m^3 のエチレン・1-ヘキセン共重合体（東ソー（株）製、商品名ニポロンZ ZF260）とメルトマスフローレート 24 g/10分 、密度 918 kg/m^3 の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン202）とメルトマスフローレート 3 g/10分 、密度 924 kg/m^3 の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン205）を重量比 $25/10/45/20$ の割合でドライブレンドした以外は（A-1）の製造例と同様の方法で製造した。このラミネート用樹脂組成物（A-5）のMFR、密度、耐油性を評価した。結果を表1に

示す。

[0050] (A) 層のポリオレフィン (A-6) の製造例

(A) 層のラミネート用樹脂組成物 (A-6) として、メルトマスフローレート 20 g / 10 分、密度 964 kg / m³ の高密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ニポロンハード 1000) とメルトマスフローレート 2 g / 10 分、密度 936 kg / m³ のエチレン・1-ヘキセン共重合体 (東ソー (株) 製、商品名ニポロン Z ZF260) とメルトマスフローレート 70 g / 10 分、密度 916 kg / m³ の高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ペトロセン 249) とメルトマスフローレート 3 g / 10 分、密度 924 kg / m³ の高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ペトロセン 205) を重量比 30 / 10 / 40 / 20 の割合でドライブレンドした以外は (A-1) の製造例と同様の方法で製造した。このラミネート用樹脂組成物 (A-6) の MFR、密度、耐油性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0051]

[表1]

	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)
高密度ポリエチレン	MFR(g/10分)	20	20	20	20	20
	密度(kg/m ³)	964	964	964	964	964
	配合比(重量%)	80	22	10	25	30
エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体	MFR(g/10分)	-	-	50	2	2
	密度(kg/m ³)	-	-	930	936	936
	配合比(重量%)	-	-	80	10	10
高圧法低密度ポリエチレン	MFR(g/10分)	3	3	3	24	70
	密度(kg/m ³)	924	924	924	918	916
	配合比(重量%)	20	78	10	45	40
	MFR(g/10分)	-	-	-	3	3
	密度(kg/m ³)	-	-	-	924	924
	配合比(重量%)	-	-	-	20	20
ポリブテン(A)	MFR(g/10分)	14	5	15	12	18
	密度(kg/m ³)	956	933	931	933	934
	耐油性 (%)	0.5	0.9	1.0	0.9	0.9

[0052] 実施例 1

ポリオレフィン (A) として、メルトマスフローレート 8 g / 10 分、密度 919 kg / m³ の高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、商品名ペトロセン 203) を、90 mm φ のスクリーを有する押出ラミネーター (株) ムサシノキカイ 製) へ供給し、基材の引取速度を 100 m / 分として、開口幅を 600 mm とした T ダイより 320 °C の温度で押出し、(C) 層として第一給紙部から繰り出した二軸延伸ポリエステルフィルム (東洋紡績 (株) 製 商品名東洋紡エステルフィルム E-5100、厚み 25 μm、以下、PET と記す場合がある) のコロナ処理面に、接着剤層として以下に示す比率で配合した接着剤を塗布し溶剤を乾燥した上にポリオレフィンフィルム (A) が 15 μm の厚さになるように押出ラミネートしたラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを使って開封強度、剥離外観、成形性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0053] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂 (東ソー (株) 製、商品名ニッポラン 3228) とポリイソシアネート (東ソー (株) 製、商品名コロネート HL) を重量比 100 / 5 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7 % となるように希釈した。

[0054] 実施例 2

ポリオレフィン (A) としてポリオレフィン (A-1) を用い、(A) 層の厚みを 20 μm とした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0055] 実施例 3

ポリオレフィン (A) としてポリオレフィン (A-2) を用い、(A) 層の厚みを 20 μm とした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0056] 実施例 4

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 3 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0057] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3 2 2 8）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート HL）を重量比 1 0 0 / 5 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 1 2 % となるように希釈した。

[0058] 実施例 5

ポリオレフィン（A）としてポリオレフィン（A-3）を用い、（A）層の厚みを 2 0 μ m とした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0059] 実施例 6

（A）層の厚みを 1 5 μ m とした以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0060] 実施例 7

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0061] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3 2 2 8）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート HL）を重量比 1 0 0 / 3 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7 % となるように希釈した。

[0062] 実施例 8

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0063] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3 2 2 8）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート HL）を重量比 1 0 0 / 1 0 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7 % となるように希釈した。

[0064] 実施例 9

（C）層として第一給紙部から繰り出したアルミ蒸着ポリエステルフィルム（（株）麗光製、商品名ダイアラスター S T、厚み 1 2 μ m、以下、V M - P E T と記す場合がある）を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0065] 実施例 1 0

（C）層として第一給紙部から繰り出したナイロンフィルム（東洋紡績（株）製 商品名東洋紡ハーデンフィルム N - 1 1 0 0、厚み 2 5 μ m、以下、N y と記す場合がある）を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0066] 実施例 1 1

ポリオレフィン（A - 5）を用い、（A）層の厚みを 2 0 μ m とした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0067] 実施例 1 2

ポリオレフィン（A - 6）を用い、（A）層の厚みを 2 0 μ m とした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0068] 実施例 1 3

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用い、(A) 層の厚みを $15\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0069] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3228）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート L）を重量比 100/5 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7% となるように希釈した。

[0070] 実施例 1 4

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用い、(A) 層の厚みを $15\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0071] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3228）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート L）を重量比 100/8 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7% となるように希釈した。

[0072] 実施例 1 5

ポリオレフィン（A-3）を用い、(A) 層の厚みを $20\ \mu\text{m}$ 、接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0073] 接着剤：

ポリブタジエン接着剤（大日精化（株）製、商品名セイカダイン 4300A）を、メタノールと水を用いて固形分濃度を 1% となるように希釈した。

[0074] 実施例 1 6

ポリオレフィン（A）として、メルトマスフローレート 8 g/10 分、密

度 919 kg/m^3 の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン 203）を用い、（A）層の厚みを $15 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 15 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0075]

[表2]

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
	实施例 1 A ¹ 931 203	(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-3)	(A-3)	(A-3)	(A-3)	(A-3)	(A-3)	(A-5)	(A-6)	(A-3)	(A-3)	(A-3)	A ¹ 931 203
(A) 層	種類															
	MFR (g/10min.)	8	14	5	5	15	15	15	15	15	12	13	15	15	15	8
	密度(kg/m ³)	919	956	933	933	931	931	931	931	931	933	934	931	931	931	919
	厚さ(μm)	15	20	20	20	15	20	20	20	20	20	20	15	15	20	15
	耐熱性(%)	6.4	0.5	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	6.4
(B) 層	主剤/硬化剤	100/5	100/5	100/5	100/5	100/5	100/3	100/10	100/5	100/5	100/5	100/5	100/5	100/8	-	-
	厚さ(μm)	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.05
	ガラス転移点(°C)	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-10	-15	-15	-15	-15	-5	0.5	-	-
	貯蔵安定性(年)	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	9.2×10 ⁹	1.9×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.1×10 ⁷	1.8×10 ⁷	2.5×10 ⁷	2.7×10 ⁶	2.7×10 ⁹
	NaOH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
(C) 層	種類	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	VAPE T	Ny	PET	PET	PET	PET	PET	PET
積層体	成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	密封強度(N)	19	8	17	18	15	13	31	15	15	18	15	28	32	19	23
	剥離外観	○	△	△	△	○	○	△	○	○	○	○	△	△	○	△
	破壊強度(kPa)	20	30	27	27	28	26	30	28	28	31	31	29	31	27	21
	開封外観(%)	95	75	60	60	100	100	75	100	95	100	100	75	70	100	90

[0076] 比較例 1

ポリオレフィン (A) としてポリオレフィン (A-4) を用い、(A) 層の厚みを $20\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成しようと試みたが、安定したラミネートフィルムを作成することができなかった。

[0077] 比較例 2

ポリオレフィン (A) としてポリオレフィン (A-3) を用い、(A) 層の厚みを $30\ \mu\text{m}$ の厚さとした以外は実施例 1 と同様の方法でラミネートフィルムを作成しようと試みたが、シール部を剥離したときの外観が悪かった。

[0078] 比較例 3

ポリオレフィン (A) としてポリオレフィン (A-3) を用い、接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価したが、開封強度が高かった。

[0079] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3228）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート L）を重量比 $100/10$ で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7% となるように希釈した。

[0080] 比較例 4

ポリオレフィン (A) として、メルトマスフローレート $8\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、密度 $919\ \text{kg}/\text{m}^3$ の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン 203）を用いた以外は比較例 3 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価したが、開封強度が高かった。

[0081] 比較例 5

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 5 と

同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価したが、開封強度が高かった。

[0082] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3228）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート HL）を重量比 100 / 15 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7 % となるように希釈した。

[0083] 比較例 6

接着剤として以下に示す比率で配合した接着剤を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でラミネートフィルムを作成し、得られたラミネートフィルムの物性を評価したが、開封強度が高く、剥離外観も劣った。

[0084] 接着剤：

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（東ソー（株）製、商品名ニッポラン 3228）とポリイソシアネート（東ソー（株）製、商品名コロネート HL）を重量比 100 / 2 で混合し、酢酸エチルを用いて固形分濃度を 7 % となるように希釈した。

[0085]

[表3]

	種類	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
		(A-4)	(A-3)	(A-3)	平均値 203	(A-3)	(A-3)
(A)層	MFR (g/10min.)	34	15	15	8	15	15
	密度(kg/m ³)	933	931	931	919	931	931
	厚さ(μm)	20	30	20	20	20	20
	耐油性(%)	1.1	1.0	1.0	6.4	1.0	1.0
	主鎖断絶割合	-	100/5	100/10	100/10	100/20	100/2
(B)層	厚さ(μm)	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ガラス転移点(°C)	-	-15	1	1	11	-32
	貯蔵安定性(Pa)	-	1.1×10 ⁷	2.6×10 ⁷	2.6×10 ⁷	3.5×10 ⁷	0.7×10 ⁵
	COOH	-	1.0	2.0	2.0	4.0	0.4
(C)層	種類	PET	PET	PET	PET	PET	PET
積層体	成形性	×	○	○	○	○	○
	開封角度(°)	-	29	46	60	90	4
	剥離外観	-	×	×	×	×	×
	積層強度(Pa)	-	37	38	39	50	15
	開封外観(%)	-	35	50	35	20	50

表3

[0086] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0087] なお、2014年10月28日に出願された日本特許出願2014-219398号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも（Ａ）層、（Ｂ）層、（Ｃ）層の順に３層から構成され、
（Ａ）層が下記要件（ａ）から（ｃ）を満たすポリオレフィン、（Ｂ）層が下記要件（ｄ）から（ｆ）を満たす接着剤、（Ｃ）層が少なくとも１層以上の基材からなることを特徴とする積層体。
- （ａ）ＪＩＳ Ｋ ６ ９ ２ ２－１に基づき測定された密度が $900 \sim 970 \text{ kg/m}^3$
- （ｂ）ＪＩＳ Ｋ ６ ９ ２ ２－１に基づき測定されたメルトマスフローレート（ＭＦＲ）が $2 \sim 30 \text{ g/10分}$
- （ｃ）膜厚が $5 \sim 25 \mu\text{m}$
- （ｄ）膜厚が $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$
- （ｅ）ＪＩＳ Ｋ ７ １ ２ １に基づき測定されたガラス転移点が $-30 \sim +10^\circ\text{C}$
- （ｆ） 20°C の貯蔵弾性率 E' が $1.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^7 \text{ Pa}$
- [請求項2] 前記（Ａ）層が、（Ｃ）層上に（Ｂ）層を介し押出ラミネート成形により形成されたフィルムであることを特徴とする請求項１に記載の積層体。
- [請求項3] 前記（Ｂ）層が、主剤であるポリオール成分と硬化剤であるイソシアネート成分からなる２液硬化型ポリウレタン接着剤であることを特徴とする請求項１又は２に記載の積層体。
- [請求項4] 前記イソシアネート成分が脂肪族系イソシアネートから成ることを特徴とする請求項３に記載の積層体。
- [請求項5] 前記ポリオール成分の水酸基数（ＯＨ）とイソシアネート成分のイソシアネート基数の比（ NCO/OH ）が $0.5 \sim 2.5$ であることを特徴とする請求項３又は４に記載の積層体。
- [請求項6] 前記（Ａ）層のポリオレフィンのＪＩＳ Ｋ ６ ９ ２ ２－１に基づき測定されたＭＦＲが $10 \sim 30 \text{ g/10分}$ であることを特徴とする請求

項 1 ～ 5 のいずれかに記載の積層体。

[請求項7] 前記 (A) 層のポリオレフィンの J I S K 6 9 2 2 - 1 に基づき測定された密度が $927 \sim 942 \text{ kg/m}^3$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の積層体。

[請求項8] 前記 (A) 層のポリオレフィンが、高密度ポリエチレン (1) 及び／又は密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体 (2) 10 ～ 90 重量%、および高圧法低密度ポリエチレン (3) 10 ～ 90 重量% ((1), (2) 及び (3) の合計は 100 重量%) を含む組成物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層体。

[請求項9] 前記 (A) 層のポリオレフィンが、高密度ポリエチレン (1) 10 ～ 70 重量%、密度が 940 kg/m^3 未満のエチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合体 (2) 5 ～ 80 重量%、および高圧法低密度ポリエチレン (3) 10 ～ 85 重量% ((1), (2) 及び (3) の合計は 100 重量%) を含む組成物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層体。

[請求項10] 前記 (C) 層の基材が、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物及びポリビニルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上のフィルムであることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の積層体。

[請求項11] 前記 (C) 層の基材が、アルミニウム、アルミナ、シリカの金属または金属酸化物からなる蒸着薄膜を有する少なくとも 1 種以上の蒸着フィルムであることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の積層体。

[請求項12] 前記 (C) 層の基材がアルミニウム蒸着層を有する二軸延伸ポリエステルフィルムまたはポリアミドフィルムであることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の積層体。

[請求項13] 前記 (A) 層のポリオレフィンのプレス成形品 ($150 \text{ mm} \times 150$

mm×1mm)を60℃の食用油に24時間浸漬した時の重量変化率が、1.2%以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の積層体。

[請求項14] 請求項1～13に記載の積層体からなる包装体。

[請求項15] 前記(A)層同士をヒートシーラーで125℃～140℃でヒートシールすることにより得られたピロー袋の開封強度が、5～25Nであることを特徴とする請求項14に記載の包装体。

[請求項16] 油脂成分含有内容物の包装用であることを特徴とする請求項14又は15に記載の包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, B32B27/00(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)

B32B1/00-43/00, B65D30/00-33/38, B65D65/00-65/46, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2010-36413 A (Tosoh Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; paragraphs [0046] to [0055] (Family: none)	1-16
A	JP 2012-81615 A (Japan Polyethylene Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0063] to [0070] (Family: none)	1-16
P, A	JP 2015-128894 A (Tosoh Corp.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims; paragraphs [0033] to [0050] (Family: none)	1-16

☐ 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
15 January 2016 (15.01.16)

Date of mailing of the international search report
26 January 2016 (26.01.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

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

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, B65D30/00-33/38, B65D65/00-65/46, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2010-36413 A（東ソー株式会社）2010.02.18 [特許請求の範囲]、[0046] 乃至 [0055] （ファミリーなし）	1-16
A	JP 2012-81615 A（日本ポリエチレン株式会社）2012.04.26 [特許請求の範囲]、[0063] 乃至 [0070] （ファミリーなし）	1-16

☒ 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

15.01.2016

国際調査報告の発送日

26.01.2016

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）

中山 基志

4S

5086

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
P, A	JP 2015-128894 A (東ソー株式会社) 2015.07.16 [特許請求の範囲]、[0033] 乃至 [0050] (ファミリーなし)	1-16