

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



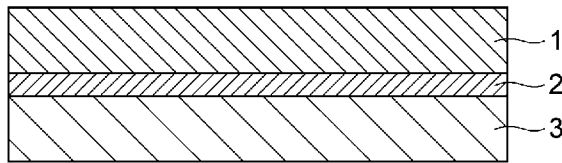
(10) 国際公開番号

WO 2020/262326 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024470
- (22) 国際出願日: 2020年6月22日(22.06.2020)
- (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 2019-117695 2019年6月25日(25.06.2019) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 門屋 春菜 (KADOYA Haruna); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 茂樹 (KUDO Shigeki); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小河原 賢次 (OGAWARA Kenji); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LAYERED PRODUCT AND METHOD FOR MANUFACTURING PACKAGE

(54) 発明の名称: 積層体、及びパッケージの製造方法



(57) Abstract: The present disclosure relates to a layered product provided with a base material layer including a crystalline polyester film, an adhesion layer, and a sealant layer in this order, wherein the sealant layer includes a polyester film, and the crystallinity of the abovementioned polyester film obtained by the following equations, after performing FT-IR analysis performed through a reflection method, is more than 15% but not more than 70%. Equation (1): $I_{1409} = p1 \times I_{1340} + p2 \times I_{1370}$ Equation (2): Crystallinity [%] = $p1 \times (I_{1340}/I_{1409}) \times 100$

(57) 要約: 本開示は、結晶性ポリエステルフィルムを含む基材層、接着層及びシーラント層をこの順に備える積層体であって、シーラント層がポリエステルフィルムを含み、反射法によりFT-IR分析を行い、下記式より得られる上記ポリエステルフィルムの結晶化度が15%より大きく70%以下である、積層体に関する。 $I_{1409} = p1 \times I_{1340} + p2 \times I_{1370}$ (式1) 結晶化度 [%] = $p1 \times (I_{1340}/I_{1409}) \times 100$ (式2)

WO 2020/262326 A1

(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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：積層体、及びパッケージの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、及びパッケージの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ベースフィルムとして耐熱性及び強靱性に優れた二軸延伸PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムと、シーラント層としてポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルムとを備える積層体（軟包材）が知られている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-178357号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところが近年、海洋プラスチックごみ問題等に端を発する環境意識の高まりから、プラスチック材料の分別回収と再資源化のさらなる高効率化が求められるようになってきている。すなわち、従来、様々な異種材料を組み合わせることで高性能化を図ってきた軟包材においても、モノマテリアル化が求められるようになってきた。

[0005] ベースフィルムとしてPETフィルムを用いる積層体において、モノマテリアル化を実現するためには、シーラント層にもポリエステル系フィルムを用いる必要がある。しかしながら、ポリエステル系フィルムをシーラント層として用いる場合、得られるパッケージが高温の加熱殺菌処理に耐えられない虞がある。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ポリエステルフィルムを主構成とする場合であっても、パッケージとしたときに高温の加熱殺菌処理が可能な積層体を提供することを目的とする。本発明はまた、当該積層体を

用いるパッケージの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一側面は、結晶性ポリエステルフィルムを含む基材層、接着層及びシーラント層をこの順に備える積層体であって、上記シーラント層がポリエステルフィルムを含み、反射法によりFT-IR分析を行い、下記式より得られる上記ポリエステルフィルムの結晶化度が15%より大きく70%以下である、積層体。

$$I_{1409} = p1 \times I_{1340} + p2 \times I_{1370} \quad \dots \text{(式1)}$$

$$\text{結晶化度 [\%]} = p1 \times (I_{1340} / I_{1409}) \times 100 \quad \dots \text{(式2)}$$

(式中、 I_{1409} は波数 1409 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1370} は波数 1370 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1340} は波数 1340 cm^{-1} における吸光度をそれぞれ示す。なお、 1409 cm^{-1} : normalization band、 1370 cm^{-1} : cis-conformerband (アモルファス相に由来する)、 1340 cm^{-1} : trans-conformerband (トランス配座吸収帯: 結晶相に由来する) である。)

[0008] 本発明の積層体において、上記積層体の全質量に対し、ポリエステル成分以外の成分の合計質量が10質量%以下であってよい。

[0009] 本発明の積層体において、上記シーラント層の厚さが $15 \mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0010] 本発明の積層体において、上記結晶性ポリエステルフィルムが、少なくとも一方の表面に無機酸化物の蒸着層を備えてよい。

[0011] 本発明の積層体において、水蒸気透過量が $10 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であってよい。

[0012] 本発明の積層体において、酸素透過量が $5 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であってよい。

[0013] 本発明の積層体は、ボイル・レトルトパウチ用であってよい。

[0014] 本発明の一側面は、上記積層体の上記シーラント層同士を対向させた状態でヒートシールを行い、内容物が充填されたパッケージを得る工程を備える、パッケージの製造方法を提供する。

[0015] 本発明のパッケージの製造方法において、上記ヒートシールにおけるヒートシール温度が140℃以上であってよい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ポリエステルフィルムを主構成とする場合であっても、パッケージとしたときに高温の加熱殺菌処理（例えばボイル・レトルト処理）が可能な積層体を提供することができる。また、本発明によれば、当該積層体を用いるパッケージの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、一実施形態に係る積層体の模式断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0019] <積層体>

図1は、一実施形態に係る積層体の模式断面図を示す。一実施形態に係る積層体10は、基材層1、接着層2及びシーラント層3をこの順に備える。

[0020] [基材層]

基材層は支持体となるフィルムであり、結晶性ポリエステルフィルムを含む。基材層が結晶性ポリエステルフィルムからなるものであってよい。結晶性ポリエステルフィルムは延伸フィルムであってよく、非延伸フィルムであってよい。結晶性ポリエステルフィルムの結晶化度は40%以上とすることができる。結晶性ポリエステルフィルムの融点は250℃以上であってよく、255℃以上であってよい。

[0021] 結晶性ポリエステルは、例えば、ジオール類とジカルボン酸とを縮重合させることによって得ることができる。

[0022] ジオール類としては、脂肪族ジオールや脂環族ジオールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、

ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられ、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-デドセニルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、これらの酸の無水物又は低級アルキルエステル等の化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 包材の基材層としての機能を十分に発現する観点から、結晶性ポリエステルとして、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等を用いることができる。

[0025] 基材層は、例えば水蒸気や酸素に対するガスバリア性向上の観点から、少なくとも一方の表面に無機酸化物の蒸着層を備えてよい。無機酸化物の蒸着層を用いることにより、積層体のリサイクル性に影響を与えない範囲のごく薄い層で、高いバリア性を得ることができる。無機酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化錫等が挙げられる。透明性及びバリア性の観点から、無機酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、及び酸化マグネシウムからなる群より選択されてよい。無機酸化物の蒸着層の厚さは、例えば5 nm以上100 nm以下とすることができ、10 nm以上50 nm以下であってよい。厚さが5 nm以上であることでバリア性が良好に発揮され易く、厚さが100 nm以下であることで、積層体の可撓性が維持され易い。蒸着層は、例えば物理気相成長法、化学気

相成長法等によって形成することができる。

[0026] 基材層は結晶性ポリエステルフィルムを複数層含んでよく、その場合各結晶性ポリエステルフィルムは同一であっても異なってもよい。基材層が結晶性ポリエステルフィルムを複数層含む場合は、少なくとも一層の結晶性ポリエステルフィルムが、その表面に無機酸化物の蒸着層を備えてよい。

[0027] 基材層の厚さは、例えば5 μm～1 mm以下とすることができ、5～800 μmであってよく、5～500 μmであってよい。基材層が結晶性ポリエステルフィルムを複数層含む場合は、その合計厚さを上記範囲内としてよい。

[0028] [接着層]

接着層の接着成分としては、例えば、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等の主剤に、硬化剤として2官能以上の芳香族系又は脂肪族系イソシアネート化合物を作用させる、2液硬化型のポリウレタン系接着剤が挙げられる。

[0029] 接着層は、接着成分を基材層上に塗工後、乾燥することで形成することができる。ポリウレタン系接着剤を用いる場合、塗工後、例えば40℃で4日以上のエージングを行うことで、主剤の水酸基と硬化剤のイソシアネート基の反応が進行して強固な接着が可能となる。

[0030] 接着層の厚さは、接着性、追従性、加工性等の観点から、2～50 μmとすることができ、3～20 μmであってよい。

[0031] [シーラント層]

シーラント層は、積層体においてヒートシールによる封止性を付与する層であり、ポリエステルフィルムを含む。シーラント層がポリエステルフィルムからなるものであってよい。

[0032] 反射法によりFT-IR分析を行い、下記式より得られるポリエステルの結晶化度は、15%より大きく70%以下である。

$$I_{1409} = p_1 \times I_{1340} + p_2 \times I_{1370} \quad \dots \quad (\text{式1})$$

$$\text{結晶化度 [\%]} = p_1 \times (I_{1340} / I_{1409}) \times 100 \quad \dots \quad (\text{式2})$$

(式中、 I_{1409} は波数 1409 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1370} は波数 1370 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1340} は波数 1340 cm^{-1} における吸光度をそれぞれ示す。p1及びp2は予め市販のフィルムを用いて算出される。

)

[0033] 結晶化度が15%より大きいと、ポリエステルガラス転移温度 T_g 以上で非晶部が流動し難くなるため、加熱殺菌処理によりシーラント層同士が融着することを抑制できる。また、結晶化度が70%以下であると、ポリエステルの融点が高くなり過ぎることを抑制でき、シール可能温度範囲を広く保つことができる。この観点から、結晶化度は16%以上とすることができ、17.5%以上であってよく、20%以上であってよく、25%以上であってよい。また、結晶化度は、60%以下とすることができ、55%以下であってよく、50%以下であってよい。

[0034] ポリエステルフィルムに対する反射法によるFT-IR分析は、例えば以下のように実施することができる。

シーラント層として用いるポリエステルフィルムのシール面をプリズムに接触させ、1回反射ATR測定装置にて吸光度を測定する。プリズムとしてはZnSe、Ge等を用いることができる。各ピークの吸光度は、吸収スペクトル高波数側から波数 1409 cm^{-1} のピークが立ち上がり始める波数における吸光度と、低波数側から波数 1340 cm^{-1} のピークが立ち上がり始める波数における吸光度とを結ぶ直線をベースライン(0点)として算出する。

[0035] ポリエステルフィルムの結晶化度は、共重合に供するモノマーの種類を変えることで調整することができる。また、ポリエステルフィルムを成膜する際の冷却速度を変えることで、結晶化の進行の程度を調整し、結晶化度を調整することができる。さらに、成膜したポリエステルフィルムに熱処理を施すことによっても、結晶化度を調整することができる。その他、熱固定温度や延伸倍率等の成膜条件を変えることで、結晶化度を調整することができる。ポリエステルフィルムは、例えば、ジオール類とジカルボン酸とを縮重合

させることによって得ることができる。ジオール類及びジカルボン酸としては、上記基材層において例示した化合物が挙げられる。

[0036] 包材のシーラント層としての機能を十分に発現する観点から、ポリエステルとして、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等を用いることができる。

[0037] シーラント層はポリエステルフィルムを複数層含んでよく、その場合各ポリエステルフィルムは同一であっても異なってもよい。シーラント層がポリエステルフィルムを複数層含む場合は、少なくとも包装袋としたときに最内層側となるポリエステルフィルムが、上記結晶化度を有していればよい。

[0038] シーラント層を構成するポリエステルフィルムには、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加材が添加されてよい。

[0039] シーラント層の厚さは、優れた強度及び充填適性の確保という観点から、 $15\ \mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $15\sim 100\ \mu\text{m}$ であってよく、 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ であってよい。なお、シーラント層の厚さが $15\ \mu\text{m}$ 未満であると、積層体のサイズや内容物の量によってはシール強度が不足する傾向がある。また、積層体における接着剤やインキの占める質量比が高くなる傾向がある。シーラント層がポリエステルフィルムを複数層含む場合は、その合計厚さを上記範囲内としてよい。

[0040] シーラント層を構成するポリエステルフィルムのガラス転移温度 T_g は、 $30\sim 90^\circ\text{C}$ とすることができ、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ であってよい。ガラス転移温度 T_g は、測定温度 $20\sim 300^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件にて示差走査熱量(DSC)測定を行い決定することができる。

[0041] シーラント層同士を下記条件(1)にてヒートシールした際の、JIS K 7127に準拠して測定されるシール強度は、 $1\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以下であってよい。シール強度が $1\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以下であるということは、温度 120°C 程度での熱処理(例えば、加熱殺菌処理)により、シール部分以外の箇所

でシーラント層同士が融着し難いことを意味する。この観点から、シール強度は $0.5\text{ N}/15\text{ mm}$ 以下であってよく、 $0.3\text{ N}/15\text{ mm}$ 以下であってよい。

(1) ヒートシール温度 120°C 、エア圧力 0.2 MPa 、及び時間1秒間。

[0042] シーラント層同士を下記条件(2)にてヒートシールした際の、JIS K7127に準拠して測定されるシール強度は、 $10\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上であってよい。シール強度が $10\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上であるということは、温度 190°C 程度での熱処理(例えば、ヒートシール)により、シール部分のシーラント層同士が適切に融着され、十分な耐圧性及び耐衝撃性を得易いことを意味する。この観点から、シール強度は $12.5\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上であってよく、 $15\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上であってよい。なお、レトルト包材に求められるシール強度(JIS Z0238)の観点から、シール強度は $23\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上であってよい。

(2) ヒートシール温度 190°C 、エア圧力 0.2 MPa 、及び時間1秒間。

[0043] シーラント層同士は、上記のとおり加熱殺菌処理時の温度では容易に融着されない。シーラント層同士を密着させた状態で 120°C の熱水に5秒間浸した後の、JIS K7127に準拠して測定されるシーラント層間のシール強度は、 $1\text{ N}/15\text{ mm}$ 以下であってよい。シール部分以外の箇所でのシーラント層同士が融着し難い観点から、当該シール強度は $0.5\text{ N}/15\text{ mm}$ 以下であってよく、 $0.3\text{ N}/15\text{ mm}$ 以下であってよい。

[0044] 積層体の水蒸気透過量は $10\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下とすることができる。また、積層体の酸素透過量は $5\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下とすることができる。これにより内容物を水蒸気や酸素による劣化から保護し、長期的に品質を保持し易くなる。この観点から、水蒸気透過量は $7.5\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であってよく、 $5\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であってよい。また、酸素透過量は $4\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であってよく、 $3\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であってよい。

[0045] 上記のとおり、積層体を構成するフィルムは、全てポリエステルフィルムとすることができる。そのような積層体は、リサイクル性に優れる単一素材からなる（モノマテリアルの）包装材料とすることができる。この観点から、積層体の全質量に対し、ポリエステル成分以外の成分（例えば、接着剤やインキ成分）の合計質量は10質量%以下とすることができ、7.5質量%以下であってよく、5.0質量%以下であってよい。

[0046] <積層体の製造方法>

積層体の製造方法は、結晶性ポリエステルフィルムを含む基材層、接着層及びシーラント層をこの順に備える上記積層体を製造する方法である。

[0047] 積層体の製造方法は、結晶性ポリエステルフィルムを含む基材層及びシーラント層を接着層を介して積層する工程を備える。積層方法は特に限定されないが、例えばドライラミネート法を用いることができる。この際、シーラント層としては、結晶化度が15%より大きく70%以下であるポリエステルフィルムを用いる。このようにして得られた積層体は、上記のとおりパッケージとしたときに高温の加熱殺菌処理が可能である。

[0048] <パッケージの製造方法>

パッケージの製造方法は、上記の製造方法により製造された積層体のシーラント層同士を対向させた状態でヒートシールを行い、内容物が充填されたパッケージを得る工程を備える。同工程は、より具体的には、積層体を用いて包装袋を製造する工程と、包装袋内に内容物を充填する工程と、包装袋を密閉する工程と、を備えることができる。この場合、包装袋は、例えば積層体のシーラント層同士を対向させた状態で、積層体の三辺をヒートシールすることにより得ることができる。その後、ヒートシールされていない残りの一辺から内容物を充填し、最後に残りの一辺をヒートシールすることによりパッケージを得ることができる。

[0049] シーラント層を構成するポリエステルフィルムの結晶化度が15%より大きいいため、シーラント層同士をそのガラス転移温度近辺で融着させることは困難である。そのため、シーラント層を部分的に溶融させることで、シーラ

ント層同士を融着させることができる。ヒートシール温度は140℃以上とすることができ、165℃以上であってよく、190℃以上であってもよい。ヒートシール温度の上限は、基材層の劣化を抑制する観点から240℃以下とすることができる。

[0050] 内容物としてはスープ等の液状物、煮物等の固形物、あるいはカレー等の液状物と固形物の固液混合物などが挙げられる。上記積層体は、パッケージとしたときに高温の加熱殺菌処理が可能であり、ボイル・レトルトパウチ用途に好適に用いることができる。

実施例

[0051] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0052] [ポリエステルフィルムの作製]

ポリエステルフィルムA：

ジカルボン酸成分として、テレフタル酸88mol%及びイソフタル酸12mol%、ジオール成分としてエチレングリコール100mol%を出発原料とするポリエステルフィルム形成用のレジンを準備した。このレジンを、キャスト法により厚さ30μmで押し出し、表面温度30℃に設定した冷却ロール上で冷却することによって、未延伸のポリエステルシーラントフィルム（ヒートシールPET：HSPET）を得た。このフィルムを、ロールtoロール方式の乾燥炉に通すことで、ポリエステルフィルムAを得た。その際、乾燥炉の温度設定を170℃とし、フィルムが1分間加熱されるように搬送速度を調整した。

[0053] ポリエステルフィルムA'：

上記レジンをキャスト法により厚さ12μmで押し出したこと以外は、ポリエステルフィルムAと同様にしてポリエステルフィルムA'を得た。

[0054] ポリエステルフィルムB：

ポリエステルフィルムAを得る過程で製造した、未延伸のポリエステルシーラントフィルムをポリエステルフィルムBとした。

[0055] ポリエステルフィルムC :

ジカルボン酸成分として、テレフタル酸95mol%及びイソフタル酸5mol%、ジオール成分としてエチレングリコール100mol%を出発原料とするポリエステルフィルム形成用のレジンを準備した。このこと以外は、ポリエステルフィルムAと同様にして、ポリエステルフィルムCを得た。

[0056] ポリエステルフィルムD :

ジカルボン酸成分として、テレフタル酸85mol%及びイソフタル酸15mol%、ジオール成分としてエチレングリコール100mol%を出発原料とするポリエステルフィルム形成用のレジンを準備した。このレジンを、キャスト法により厚さ30 μ mで押し出し、表面温度30 $^{\circ}$ Cに設定した冷却ロール上で冷却することによって、未延伸のポリエステルシーラントフィルムを得た。これをポリエステルフィルムDとした。

[0057] ポリエステルフィルムE :

フィルムが3分間加熱されるように搬送速度を調整したこと以外は、ポリエステルフィルムCと同様にして、ポリエステルフィルムEを得た。

[0058] (ポリエステルフィルムの結晶化度測定)

各ポリエステルフィルムに対して反射法によりFT-IR分析を行い、下記式よりポリエステルフィルムの結晶化度を測定した。まず、市販のAPEフィルムと市販の結晶性延伸PETフィルムに対して反射法によりFT-IR分析を行い、吸光度 I_{1340} 、 I_{1370} 、 I_{1409} を下記式1に代入し、連立方程式により p_1 、 p_2 を求めた。次に、作製したポリエステルフィルムに対して反射法によりFT-IR分析を行い、吸光度 I_{1340} 、 I_{1409} と、上記で求めた p_1 とを下記式2に代入し、結晶化度を算出した。

$$I_{1409} = p_1 \times I_{1340} + p_2 \times I_{1370} \quad \dots (式1)$$

$$\text{結晶化度 [\%]} = p_1 \times (I_{1340} / I_{1409}) \times 100 \quad \dots (式2)$$

(式中、 I_{1409} は波数1409 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1370} は波数1370 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1340} は波数1340 cm^{-1} における吸光度をそれぞれ示す。)

[0059] ポリエステルフィルムに対する反射法によるFT-IR分析は、以下のよう
に実施した。

シーラント層として用いるポリエステルフィルムのシール面をプリズムに
接触させ、1回反射ATR測定装置にて吸光度を測定した。プリズムとして
はGeを用いた。各ピークの吸光度は、吸収スペクトル高波数側から波数1
409 cm^{-1} のピークが立ち上がり始める波数における吸光度と、低波数側
から波数1340 cm^{-1} のピークが立ち上がり始める波数における吸光度と
を結ぶ直線をベースライン（0点）として算出した。

[0060] （ガラス転移温度測定）

ポリエステルフィルムのガラス転移温度 T_g は、測定温度20～300℃
、昇温速度10℃/分の条件にて示差走査熱量（DSC）測定を行い決定し
た。

[0061] [積層体の作製]

（実施例1）

ベースフィルムとして、結晶性ポリエステルフィルムである、厚さ12 μm
の延伸PETフィルムを準備し、その一方の表面に、バリア層としてシリ
カ蒸着膜を設けることでバリアフィルムとした。このバリアフィルムのシリ
カ蒸着面と、ポリエステルフィルムAとを、ドライラミネート法により貼り
合わせて積層体を得た。ドライラミネートに用いる接着剤には、一般的なウ
レタン樹脂系接着剤を用いた。ウレタン樹脂系接着剤の乾燥後の塗布量は3
g/ m^2 （厚さ3 μm ）になるように調整した。

[0062] （実施例2）

ポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムBを用いたこと以
外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

[0063] （実施例3）

ポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムCを用いたこと以
外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

[0064] （実施例4）

バリアフィルム上に、さらに結晶性ポリエステルフィルムである厚さ12 μm の延伸PETフィルムを積層したこと、ポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムA'を用いたこと、ウレタン樹脂系接着剤の乾燥後の塗布量を4 g/m² (厚さ4 μm) になるように調整したこと以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。延伸PETフィルムの積層においても上記ウレタン樹脂系接着剤を用いた。

[0065] (実施例5)

上記バリアフィルムに代えて、PVDC (ポリ塩化ビニリデン) コーティングされたPETフィルム (ベースフィルムは結晶性ポリエステルフィルム) を用いたこと以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

[0066] (比較例1)

ポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムDを用いたこと以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

[0067] (比較例2)

ポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムEを用いたこと以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

[0068] [各種評価]

得られた積層体について、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0069] (シール強度測定)

積層体のシーラント層同士を、下記条件(1)及び(2)にてヒートシールした。そして、JIS K7127に準拠して、それぞれの条件におけるシーラント層同士のシール強度を測定した。

(1) ヒートシール温度120℃、エア圧力0.2 MPa、及び時間1秒間。

(2) ヒートシール温度190℃、エア圧力0.2 MPa、及び時間1秒間。

[0070] (酸素透過度及び水蒸気透過度測定)

JIS K7126Bに準拠して、積層体の酸素透過度及び水蒸気透過度

を測定した。

[0071] [加熱殺菌適正評価]

積層体の加熱殺菌適正試験を、下記条件にて行った。

サンプル形態：三方袋

サンプルサイズ：10cm×15cm

内容物：水60ml

シール条件：温度190℃、圧力0.2MPa、時間1秒間

ボイル条件：90℃、30分間

レトルト条件：121℃、30分間、貯湯式

[0072] 試験結果を、下記基準に従って評価した。

判定基準：

A評価 ボイル・レトルト処理をしてもシール部以外でシーラント層の融着が発生しなかった。破袋は生じなかった。

B評価 ボイル・レトルト処理をするとシール部以外でシーラント層の融着が発生した。破袋は生じなかった。

C評価 ボイル・レトルト処理をしてもシール部以外でシーラント層の融着は発生しなかったが、破袋が生じた。

[0073] [融着試験]

シーラント層同士を密着させた状態で、120℃の熱水に5秒間浸した後、JIS K7127に準拠して測定されるシーラント層間のシール強度を測定した。測定結果を下記基準に従って評価した。

判定基準：

A評価 密着強度が1N/15mm以下であった。

B評価 密着強度が1N/15mmより大きかった。

[0074] (ポリエステル成分の質量比率)

積層体を構成する材料の全質量を基準として、ポリエステル成分の質量割合を算出した。

[0075]

[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	比較例2
ポリエステルフィルムの種類		A	B	C	A'	A	D	E
ポリエステルフィルムの結晶化度		30%	16%	70%	30%	30%	10%	75%
ポリエステルフィルムのT _g		75°C	70°C	78°C	75°C	75°C	70°C	78°C
シール強度:条件(1)	N/15mm	0.3	1	0.1	0.1	0.3	20	0.1
シール強度:条件(2)	N/15mm	15	25	11	10	15	22	3
酸素透過度	cc/m ² ·day	2	2	2	2	80	2	2
水蒸気透過度	g/m ² ·day	1	1	1	1	15	1	1
加熱殺菌適性	-	A	A	A	A	A	B	C
融着試験	-	A	A	A	A	A	B	A
ポリエステル質量比率	-	95%	95%	95%	86%	92%	95%	95%

産業上の利用可能性

[0076] 本発明に係る積層体は、パッケージとしたときに高温の加熱殺菌処理（ボイル・レトルト処理）が可能であると共に、その構成フィルムを実質的に全てポリエステルフィルムとすることができる。そのような積層体は、単一素材からなる（モノマテリアルの）包装材料とすることができ、優れたリサイクル性が期待される。

符号の説明

[0077] 1…基材層、2…接着層、3…シーラント層、10…積層体。

請求の範囲

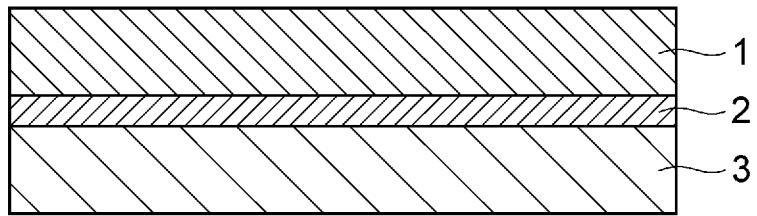
- [請求項1] 結晶性ポリエステルフィルムを含む基材層、接着層及びシーラント層をこの順に備える積層体であって、
前記シーラント層がポリエステルフィルムを含み、
反射法によりFT-IR分析を行い、下記式より得られる前記ポリエステルフィルムの結晶化度が15%より大きく70%以下である、積層体。
- $$I_{1409} = p_1 \times I_{1340} + p_2 \times I_{1370} \quad \dots \quad (\text{式1})$$
- $$\text{結晶化度 [\%]} = p_1 \times (I_{1340} / I_{1409}) \times 100 \quad \dots \quad (\text{式2})$$
- (式中、 I_{1409} は波数 1409 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1370} は波数 1370 cm^{-1} における吸光度を、 I_{1340} は波数 1340 cm^{-1} における吸光度をそれぞれ示す。)
- [請求項2] 前記積層体の全質量に対し、ポリエステル成分以外の成分の合計質量が10質量%以下である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記シーラント層の厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記結晶性ポリエステルフィルムが、少なくとも一方の表面に無機酸化物の蒸着層を備える、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項5] 水蒸気透過量が $10\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項6] 酸素透過量が $5\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項7] ボイル・レトルトパウチ用である、請求項1～6のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の積層体の前記シーラント層同士を対向させた状態でヒートシールを行い、内容物が充填されたパツ

ケージを得る工程を備える、パッケージの製造方法。

[請求項9] 前記ヒートシールにおけるヒートシール温度が140℃以上である、請求項8に記載の製造方法。

[図1]

10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B 27/36 (2006.01) i FI: B32B27/36 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) B32B27/36 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Published examined utility model applications of Japan</td> <td>1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2020</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2020</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2020</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996											
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020											
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020											
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	JP 2013-500908 A (GRAPHIC PACKAGING INTERNATIONAL, INC.) 10.01.2013 (2013-01-10) claims 1, 7, 12, 13, paragraphs [0002], [0024], [0025], [0041], [0047], [0055]-[0075], examples	1, 3-6										
A	entire text, all drawings	2, 7-9										
A	WO 2017/164190 A1 (KURARAY CO., LTD.) 28.09.2017 (2017-09-28) entire text, all drawings	1-9										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“I” 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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“I” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“I” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 19 August 2020 (19.08.2020)		Date of mailing of the international search report 01 September 2020 (01.09.2020)										
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/024470

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-500908 A	10 Jan. 2013	US 2011/0011854 A1 claims 1, 7, 12, 13, paragraphs [0002], [0032], [0033], [0055], [0064], [0075-[0095], examples	
WO 2017/164190 A1	28 Sep. 2017	WO 2011/014630 A2 EP 3434442 A1 entire text, all drawings CN 108883569 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/36(2006.01)i FI: B32B27/36		
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）） B32B27/36 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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 2013-500908 A (グラフィック パッケージング インターナショナル インコーポ レイテッド) 10.01.2013 (2013 - 01 - 10) 請求項1, 7, 12, 13, 段落[0002], [0024], [0025], [0041], [0047], [0055]-[0075], 実 施例	1, 3-6
A	全文, 全図	2, 7-9
A	WO 2017/164190 A1 (株式会社クラレ) 28.09.2017 (2017 - 09 - 28) 全文, 全図	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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		
国際調査を完了した日 19.08.2020		国際調査報告の発送日 01.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 塩屋 雅弘 4S 5879 電話番号 03-3581-1101 内線 3472

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/024470

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-500908	A	10.01.2013	US	2011/0011854	A1	
				請求項1, 7, 12, 13, 段落 [0002], [0032], [0033], [0055], [0064], [0075- [0095], 実施例			
				WO	2011/014630	A2	
WO	2017/164190	A1	28.09.2017	EP	3434442	A1	
				全文, 全図			
				CN	108883569	A	