(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3665144号

(P3665144)

(45)発行日　平成17年6月29日(2005.6.29)　(24)登録日　平成17年4月8日(2005.4.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B32B 27/32	B32B 27/32	E
B32B 27/28	B32B 27/28	102
C08L 23/10	C08L 23/10	
// C08L 23/18	C08L 23/18	
C08L 23/26	C08L 23/26	

請求項の数 13　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-197348
(22)出願日　平成8年7月26日(1996.7.26)
(65)公開番号　特開平9-94934
(43)公開日　平成9年4月8日(1997.4.8)
審査請求日　平成15年4月14日(2003.4.14)
(31)優先権主張番号　特願平7-190546
(32)優先日　平成7年7月26日(1995.7.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　100080609
弁理士　大島　正孝
(72)発明者　河内　秀史
千葉県市原市千種海岸３番地　三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者　田中　晴彦
千葉県市原市千種海岸３番地　三井石油化学工業株式会社内

審査官　川端　康之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層積層フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）プロピレン重合体からなる少なくとも一軸配向された第１層、

（Ｂ）第１層のプロピレン重合体の融点よりも低い融点を持つプロピレン共重合体からなる第２層、

（Ｃ）不飽和カルボン酸もしくはその誘導体がグラフトされたグラフト変性オレフィン重合体を含有する重合体組成物からなる第３層　および

（Ｄ）エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる第４層がこの順序で積層された多層積層フィルム。

【請求項２】

第１層のプロピレン重合体がプロピレンのホモポリマーまたは他のα－オレフィンの含有率が２モル％以下のプロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体である請求項１記載の多層積層フィルム。

【請求項３】

第１層が二軸配向されている請求項１記載の多層積層フィルム。

【請求項４】

第２層のプロピレン共重合体のプロピレン含有率が８０～９８モル％の範囲にある請求項１記載の多層積層フィルム。

【請求項５】

第２層のプロピレン共重合体がプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・１

－ブテンランダム共重合体およびプロピレン・エチレン・１－ブテンランダム共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種のランダム共重合体である請求項４の多層積層フィルム。
【請求項６】
第２層のプロピレン共重合体が１２０～１４０℃の範囲にある融点を持つ請求項１～５のいずれか記載の多層積層フィルム。
【請求項７】
第３層の重合体組成物におけるグラフト変性オレフィン重合体がグラフト変性エチレン共重合体またはグラフト変性プロピレン共重合体である請求項１記載の多層積層フィルム。
【請求項８】
第３層の重合体組成物がグラフト変性オレフィン重合体を１～３０重量％の割合で含有する請求項７記載の多層積層フィルム。
【請求項９】
第３層の重合体組成物が、Ｘ線法で測定した結晶化度が４０％未満のエチレン・α－オレフィンランダム共重合体５０～９７重量％、炭化水素樹脂１～２０重量％およびグラフト変性オレフィン重合体１～３０重量％からなる請求項８記載の多層積層フィルム。
【請求項１０】
第３層の重合体組成物がプロピレン・エチレンランダム共重合体３０～９３重量％、エチレン・α－オレフィン共重合ゴム５～４０重量％、高圧法ポリエチレン１～２０重量％およびグラフト変性オレフィン重合体１～３０重量％からなる請求項１記載の多層積層フィルム。
【請求項１１】
第４層のエチレン・ビニルアルコール共重合体のエチレン含有率が２０～５０モル％である請求項１～１０のいずれか記載の多層積層フィルム。
【請求項１２】
第１層、第２層、第３層および第４層の厚みがそれぞれ５～１００μｍ、０．５～１０μｍ、０．５～５０μｍおよび０．５～５０μｍの範囲にある請求項１～１０のいずれか記載の多層積層フィルム。
【請求項１３】
第１層、第２層、第３層および第４層の総厚みが１０～５０μｍの範囲にある請求項１２記載の多層積層フィルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は多層積層フィルムに関する。さらに詳しくは、ポリオレフィン層とエチレン・ビニルアルコール共重合体層とからなり、優れた層間接着力を示す多層積層フィルムに関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリオレフィン延伸フィルム、特にポリプロピレン二軸延伸フィルムは安価でかつ透明性、機械的強度に優れていることから包装用フィルムとして多用されている。しかし、このポリオレフィンフィルムはガスバリアー性が劣るという欠点があった。この欠点を改良するため、ポリプロピレン二軸延伸フィルムでは従来はポリ塩化ビニリデン（ＰＶＤＣ）のエマルジョンを塗布し、層を形成させたものが煙草包装等の保香性を要求する用途に使用されていた。しかし、このフィルムは焼却時に問題を生じる可能性があり、代替が望まれていた。
【０００３】
一方、ガスバリアー性のある材料としてナイロン、エチレン・ビニルアルコール共重合体等の極性材料が知られておりかつこれらのガスバリアー性樹脂層とポリオレフィン層とからなる積層フィルムも多く提案されている。しかし、ポリオレフィンが延伸された積層フ

ィルムにおいてはこれらの極性材料とポリオレフィンとの接着強度は極めて低く実用に供し得ない水準にあった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、ガスバリアー性、透明性、機械的強度の優れた多層積層フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリオレフィン層とエチレン・ビニルアルコール共重合体層とからなる、層間接着性の優れた積層フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、耐熱性が優れた積層フィルムを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、製造時に環境問題を発生しにくく、かつ使用後の焼却処分または再生使用が容易な積層フィルムを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、比較的高温、例えば６０℃においても優れた接着力を維持する多層積層フィルムを提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

（Ａ）プロピレン重合体からなる少くとも一軸配向された第１層、

（Ｂ）第１層のプロピレン重合体の融点よりも低い融点を持つプロピレン共重合体からなる第２層、

（Ｃ）不飽和カルボン酸もしくはその誘導体がグラフトされたグラフト変性オレフィン重合体を含有する重合体組成物からなる第３層　および

（Ｄ）エチレン・ビニルアルコール共重合体からなる第４層がこの順序で積層された多層積層フィルムによって達成される。

【０００６】

本発明の多層積層フィルムは、上記のとおり、第１層～第４層の各層を有する。

第１層はプロピレン重合体からなり、そして少なくとも一軸配向されている。第１層のプロピレン重合体は、プロピレンのホモポリマーまたは他のα－オレフィンの含有率が２モル％以下のプロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体であることができる。

他のα－オレフィンとしては、例えばエチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、１－デセン等を挙げることができる。

プロピレン重合体としては、プロピレンのホモポリマーが好ましい。

プロピレン重合体としては、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８（２３０℃、荷重２,１６０ｇ）に準じて測定したメルトフローレート（ＭＦＲ）が０.０１～１００ｇ／分、より好ましくは０.１～１０ｇ／分であるものが有利に用いられる。

【０００７】

第１層は、好ましくは二軸延伸され配向されている。二軸延伸方法としては、それ自体公知の種々の方法を採用することができる。

【０００８】

第２層は、第１層のプロピレン重合体の融点よりも低い融点を持つプロピレン共重合体からなる。このプロピレン共重合体としては、プロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体であって、プロピレン含有率が８０～９８モル％を占めるものが好ましい。他のα－オレフィンとしては、第１層のプロピレン重合体について上記したものと同じものを例示できる。

第２層のプロピレン共重合体としては、例えばプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・１－ブテンランダム共重合体およびプロピレン・エチレン・１－ブテンランダム共重合体を好ましいものとして挙げることができる。これらは１種または２種以上一緒に用いることができる。

第２層のプロピレン共重合体は１２０～１４０℃の融点を持つのが好ましい。また、このプロピレン共重合体は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８（２３０℃、荷重２,１６０ｇ）に準じて

測定したメルトフローレート（ＭＦＲ）が、好ましくは０.１～１００ｇ／分、より好ましくは１～１０ｇ／分を示す。

【０００９】

第３層の重合体組成物は不飽和カルボン酸またはその誘導体がグラフトされたグラフト変性オレフィン重合体を含有することを特徴とする。このグラフト変性オレフィン重合体を含有することによって、第２層および第４層に対して優れた接着力を示す。グラフト変性オレフィン重合体は、重合体組成物中に、好ましくは１～３０重量％、より好ましくは１～２０重量％で含有される。グラフト変性オレフィン重合体は、オレフィン重合体に不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の方法でグラフトさせることによって製造される。グラフト変性前のオレフィン重合体としては、例えばエチレンのホモポリマー、プロピレンのホモポリマー、エチレンと他のα－オレフィンとの共重合体、プロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体を好ましいものとして挙げることができる。

【００１０】

エチレンと他のα－オレフィンとの共重合体としては、エチレンと炭素数３～２０のα－オレフィン、例えばプロピレン、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－テトラデセン、１－オクタデセン等との共重合体を挙げることができる。他のα－オレフィンは、好ましくは１０モル％以下、より好ましくは５モル％以下で含有される。また、プロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体としては、プロピレンと炭素数２または４～２０のα－オレフィン、例えばエチレン、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－テトラデセン、１－オクタデセンとの共重合体を挙げることができる。他のα－オレフィンは、ここでも、好ましくは３０モル％以下、より好ましくは１０モル％以下で含有される。

【００１１】

グラフト変性オレフィン重合体としては、好ましくはグラフト変性エチレン共重合体すなわちエチレンと他のα－オレフィンとの共重合体のグラフト変性体あるいはグラフト変性プロピレン共重合体すなわちプロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体のグラフト変性体が有利に用いられる。

【００１２】

不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸（エンドシス－ビシクロ［２.２.１］ヘプト－５－エン－２,３－ジカルボン酸）等の不飽和カルボン酸；またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。

かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【００１３】

不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されたグラフト変性オレフィン重合体は、好ましくは変性前のオレフィン重合体に基づいて０.０５～１５重量％、より好ましくは０.１～１０重量％の不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されている。

また、グラフト変性オレフィン重合体は、好ましくはメルトフローレート（ＭＦＲ、２３０℃）０.１～５０ｇ／１０分、より好ましくはＭＦＲ０.３～３０ｇ／１０分を示す。メルトフローレートはＡＳＴＭ　Ｄ１２３８（エチレン系重合体に対して１９０℃、プロピレン系重合体に対して２３０℃、荷重２,１６０ｇ）に準じて測定した。

【００１４】

第３層の重合体組成物は、上記変性オレフィン重合体に加えて、他の重合体を含有することができる。他の重合体としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・α－オレフィンランダム共重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、エチレン・α

－オレフィン共重合ゴムあるいは炭化水素樹脂等を好ましいものとして挙げることができる。これらのうちでは、エチレン含量が９５～９０モル％のエチレン・α－オレフィンランダム共重合体、具体的にはエチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・ブテンランダム共重合体および炭化水素樹脂を好ましいものとして挙げることができる。

【００１５】

また炭化水素樹脂としては、例えば石油、ナフサ等の分解によって得られるC_4留分、C_5留分、これらの混合物あるいはこれらの任意の留分、例えばC_5留分中のイソプレンおよび１,３－ペンタジエン等を主原料とする脂肪族炭化水素樹脂；石油、ナフサ等の分解によって得られるC_9留分中のスチレン誘導体およびインデン類を主原料とする芳香族系炭化水素樹脂；C_4・C_5留分の任意の留分とC_9留分を共重合した脂肪族・芳香族共重合炭化水素樹脂；芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂；脂肪族、脂環族および芳香族を含む構造をもつ合成テルペン系炭化水素樹脂；テレピン油中のα、β－ピネンを原料とするテルペン系炭化水素樹脂；コールタール系ナフサ中のインデンおよびスチレン類を原料とするクマロンインデン系炭化水素樹脂；低分子量スチレン系樹脂およびロジン系炭化水素樹脂を挙げることができる。

炭化水素樹脂は第３層の重合体組成物において、有利には、３０重量％以下の量を配合することができる。

【００１６】

第３層の重合体組成物としては、Ｘ線法で測定した結晶化度が４０％未満のエチレン・α－オレフィンランダム共重合体５０～９７重量％、炭化水素樹脂１～２０重量％およびグラフト変性オレフィン共重合体１～３０重量％からなるもの、およびプロピレン・エチレンランダム共重合体３０～９３重量％、エチレン・α－オレフィン共重合ゴム５～４０重量％、高圧法ポリエチレン１～２０重量％およびグラフト変性オレフィン重合体１～３０重量％からなるものが好ましい。前者の組成において、グラフト変性オレフィン重合体がグラフト変性エチレン重合体であるのがさらに好ましい。また、後者の組成において、プロピレン・エチレンランダム共重合体はエチレン含量１０モル％以下が好ましく、０.５～３モル％であるのがより好ましい。また、その含有量は３５～７０重量％が好ましい。さらに、エチレン・α－オレフィン共重合ゴム、高圧法ポリエチレンおよびグラフト変性オレフィン重合体それぞれの好ましい含有量は１０～３５重量％、５～２０重量％および２～２０重量％である。

【００１７】

第４層はエチレン・ビニルアルコール共重合体からなる。エチレン・ビニルアルコール共重合体は、好ましくは２０～５０モル％のエチレン含有率を有する。エチレン・ビニルアルコール共重合体はエチレンと酢酸ビニル共重合体をケン化することにより調製できる。本発明に用いられるエチレン・ビニルアルコール共重合体は、融点が１３０～２００℃であるものが好ましい。

【００１８】

本発明の多層積層フィルムは、例えば第１層と第２層からなる二層ベースフィルムを共押出しにより製造し、他方第３層と第４層とからなる二層フィルムをやはり共押出しにより製造し、これらの二層フィルムを溶融状態において、第２層と第３層が隣接するように重ね合わせることによって工業的に有利に製造することができる。もちろん、第１層、第２層、第３層および第４層を予め準備しておき、これらを一度に加熱して積層する方法、あるいは第１層と第２層を積層し、得られた積層シートに第３層を積層し、さらに第４層を積層するといった、各層を順次積層する方法により製造することができる。

【００１９】

本発明の多層積層フィルムにおいて、第１層、第２層、第３層および第４層の厚みはそれぞれ５～１００μm、０.５～１０μm、０.５～５０μmおよび０.５～５０μmの範囲にあることができる。

また、本発明の多層積層フィルムは、好ましくは６.５～１０１.５μm、特に１０～５０μmの厚みを有している。

本発明の多層積層フィルムは、例えば魚、肉、乳製品、コーヒー、紅茶、ココア、香辛料、調味料、果物等の食品、煙草および食品添加物等の包装用に有利に用いられる。特に比較的高温度においても層間接着力を有するので、シール部分が冷却される前に内容物が充填されるような使用され方をする場合に、有利に使用することができる。

【００２０】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述する。

本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【００２１】

実施例１

（１）第３層を形成するための重合体組成物として、エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン含有率８０モル％、密度０．８７ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝４．５、Ｘ線回折法で測定した結晶化度１％未満）８５重量％、脂肪族系炭化水素樹脂（荒川化学工業（株）製、商品名　アルコン、軟化点１２５℃）１０重量％および無水マレイン酸グラフトポリエチレン（エチレン含有率１００％、グラフト率２重量％、ＭＩ＝５）５重量％からなる重合体組成物（以下、重合体組成物Ａという）を準備した。

【００２２】

（２）重合体組成物Ａとエチレン・ビニルアルコール共重合体（クラレ（株）製、エバールＥＰ－Ｌ１０５、以下ＥＶＯＨという）とを２層押出ラミネーター（ダイ巾＝５００ｍｍ）に供給し、重合体組成物Ａ層（厚み４μｍ）／エチレン・ビニルアルコール共重合体層（厚み４μｍ）の共押出し積層体（厚み８μｍ）を得、これを直ちに、第１層（Ａ）と第２層（Ｂ）からなる二層ベースフィルムの第２層（Ｂ）と、重合体組成物Ａ層が直接重なり合うように積層せしめ、４層積層フィルムを製造した。二層ベースフィルムは、第１層（Ａ）がプロピレンのホモポリマー（ＭＦＲ（２３０℃）＝１．２）からなる厚み２３μｍの２軸延伸層であり、そして第２層（Ｂ）はプロピレン・１－ブテン共重合体（１－ブテン含有率１５モル％、融点１３５℃）からなり、厚み２μｍの層である。

得られた４層積層体について、第２層と第３層間および第３層と第４層間の接着力（ｇ／１５ｍｍ）を測定した（剥離速度３００ｍｍ／ｍｉｎ）。結果を表１に示す。

【００２３】

実施例２

重合体組成物として、エチレン・１－ブテンランダム共重合体（エチレン含有率９０モル％、Ｘ線回析法で測定した結晶化度２０％、密度０．８８ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝３．６）８５重量％、脂環族系炭化水素樹脂（荒川化学工業（株）製、商品名アルコン、軟化点１２５℃）１０重量％および無水マレイン酸変性ポリエチレン（エチレン含有率１００％、グラフト率２重量％、ＭＩ＝５）５重量％からなる重合体組成物Ｂを準備した。

実施例１において、重合体組成物Ａに代えて重合体組成物Ｂを用いる以外は実施例１と同様にして４層積層体を得た。この積層体についての接着力を表１に示す。

【００２４】

実施例３

重合体組成物として、プロピレン・エチレンランダム共重合体（エチレン含有率２モル％、ＭＩ＝２０）５０重量％、エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン含有率７０モル％、密度０．８８ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝４５）３０重量％、高圧法ポリエチレン（エチレン含有率１００％、密度０．９１７ｇ／ｃｍ3、ＭＩ＝７）１０重量％および無水マレイン酸グラフトポリプロピレン（プロピレン含有率１００％、グラフト率３重量％、ＭＩ＝１００）１０重量％からなる重合体組成物Ｃを準備した。

実施例１において、重合体組成物Ａに代えて重合体組成物Ｃを用いる他は実施例１と同様にして４層積層体を得た。この積層体についての接着力を表１に示す。

【００２５】

実施例４

重合体組成物として、エチレン・１－ブテンランダム共重合体（エチレン含有率９０重量

%、密度０．８９ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝１８）４５重量%、エチレン・４－メチル－１－ペンテン共重合体（エチレン含有率９６重量%、密度０．９２０ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝８）３０重量%、高圧法ポリエチレン（エチレン含有率１００%、密度０．９１７ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝７）１０重量%、脂環族系炭化水素樹脂（軟化点１２５℃）１０重量%および無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン（エチレン含有率１００%、グラフト率２重量%、ＭＩ＝５）５重量%からなる重合体組成物Ｄを準備した。

【００２６】

実施例１において、重合体組成物Ａに代えて重合体組成物Ｄを用いる他は実施例１と同様にして４層積層体を得た。この積層体についての接着力を表１に示す。

【００２７】

【表１】

実施例	重合体組成物	接着力第２層と第３層間			接着力第３層と第４層間		
		23℃	60℃	80℃	23℃	60℃	80℃
1	A	7600	(10)	10	600	10	2
2	B	510	2340	剥離不能	320	340	21
3	C	320	60	38	320	60	38
4	D	410	220	5	200	170	剥離不能

【００２８】

比較例１

ベースフィルムとして、プロピレンホモポリマーからなる厚さ２０μｍの二軸延伸単層フィルムを用いた他は実施例２と同様にして３層積層体を得た。得られた３層積層体について、第１層と第２層間および第２層と第３層間の接着力を測定した。結果を表２に示す。

【００２９】

比較例２

ベースフィルムとして、二軸延伸プロピレン単独重合体フィルム（ＭＦＲ（２３０℃）＝１．２、厚み２０μｍ）を用いた他は実施例３と同様にして３層積層体を得た。得られた３層積層体について、第１層と第２層間および第２層と第３層間の接着力を測定した。結果を表２に示す。

【００３０】

【表２】

比較例	重合体組成物	接着力第１層と第２層間			接着力第２層と第３層間		
		23℃	60℃	80℃	23℃	60℃	80℃
1	B	100	120	30	340	350	20
2	C	30	20	5	350	70	40

【００３１】
実施例５
ベースフィルムとして、第２層に融点が１４７℃であるプロピレン・エチレンランダム共重合体（エチレン含量２．３モル％）を用いた他は実施例２と同様にして４層積層体を得た。得られた４層積層体について、第２層と第３層間および第３層と第４層間の接着力を測定した。結果を表３に示す。
【００３２】
【表３】

実施例	重合体組成物	接着力第２層と第３層間			接着力第３層と第４層間		
		23℃	60℃	80℃	23℃	60℃	80℃
5	B	150	140	60	300	310	30

【００３３】
【発明の効果】
本発明の多層積層フィルムは優れた層間接着力を有し、食品の包装等に有利に使用される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－３００９３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１３０３５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１４３５１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２６２６４０（ＪＰ，Ａ）
特表平０３－５０６０５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０５７２７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B32B1/00-35/00