

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4960103号

(P4960103)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 53/00 (2006. 01)	C O 8 L 53/00
C O 8 J 5/18 (2006. 01)	C O 8 J 5/18 C E S
C O 8 L 23/04 (2006. 01)	C O 8 L 23/04
C O 8 L 23/10 (2006. 01)	C O 8 L 23/10
B 3 2 B 27/32 (2006. 01)	B 3 2 B 27/32 Z
請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-547889 (P2006-547889)	(73) 特許権者	000222462
(86) (22) 出願日	平成17年11月28日 (2005. 11. 28)		東レフィルム加工株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/021761		東京都中央区日本橋本石町 3 丁目 3 番 1 6 号
(87) 国際公開番号	W02006/057378	(73) 特許権者	000002093
(87) 国際公開日	平成18年6月1日 (2006. 6. 1)		住友化学株式会社
審査請求日	平成20年3月11日 (2008. 3. 11)		東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号
(31) 優先権主張番号	特願2004-343559 (P2004-343559)	(74) 代理人	100091384
(32) 優先日	平成16年11月29日 (2004. 11. 29)		弁理士 伴 俊光
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	松浦 洋一
			大阪府高槻市宮之川原 5 丁目 3 7 - 1 3 - 3 0 2
		(72) 発明者	竹内 雅則
			滋賀県栗東市縄 2 丁目 2 - 3 4 - 2 8 1 0
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系フィルムおよびその積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次のポリマ (a) 70～90 重量%、ポリマ (b) 2～10 重量%、ポリマ (c) 2～10 重量%およびポリマ (d) 3～20 重量%からなるフィルム（但し、ポリマの全重量を100 重量%とする）であって、該フィルムのヘイズが8～30%であることを特徴とするポリプロピレン系フィルム。

ポリマ (a)：第1工程で不活性溶剤の不存在下にプロピレンを主体としたモノマを重合して重合体部分 (a1 成分) を生成し、ついで第2工程で気相中での重合によりエチレン・プロピレン共重合体部分 (a2 成分) を生成して得られるブロック共重合体であって、a2 成分の含有量が15～25 重量%であり（但し、a1 成分と a2 成分の合計を100 重量%とする）、かつ a2 成分の極限粘度 ($[\eta]$ a2) と a1 成分の極限粘度 ($[\eta]$ a1) の比 ($[\eta]$ a2 / $[\eta]$ a1) が0.8～1.5であるプロピレン・エチレンブロック共重合体

ポリマ (b)：密度が0.91～0.97 g/cm³、かつメルトフローレートが5～30 g/10 分のエチレン系重合体

ポリマ (c)：密度が0.86～0.90 g/cm³、かつメルトフローレートが0.3～5 g/10 分のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

ポリマ (d)：分子量が異なる2種以上のプロピレン系重合体からなり、分子量の最も高い成分 (d1 成分) の極限粘度 ($[\eta]$ d1) が5 dl/g 以上、10 dl/g 未満であり、ポリマ (d) 全体の極限粘度 ($[\eta]$ d) の2倍以上であるプロピレン系重合体

10

20

【請求項 2】

ポリマ (d) の 230℃でのメルトフローレートが 10～20 g/10 分であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリプロピレン系フィルム。

【請求項 3】

未延伸フィルムであることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリプロピレン系フィルム。

【請求項 4】

中心線平均粗さ (Ra) が 0.08～0.16 μm の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリプロピレン系フィルム。

【請求項 5】

単層または 2 層以上の透明なフィルムからなる基材層の片面に、請求項 1 に記載のポリプロピレン系フィルムが積層されていることを特徴とする積層体。

【請求項 6】

単層または 2 層以上の透明なフィルムとアルミニウム箔とが積層された基材層の片面に、請求項 1 に記載のポリプロピレン系フィルムが積層されていることを特徴とする積層体。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の積層体をヒートシールして被包装物が包装されていることを特徴とする包装体。

【請求項 8】

被包装物がレトルト食品であることを特徴とする請求項 7 に記載の包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリプロピレン系フィルムおよびその積層体に関し、さらに詳しくは透明性とシースルー性が良好で、かつ折り曲げ白化の問題が無く、包装袋または包装袋のシーラントとして通常のレトルト用途に好適に使用でき、また耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性を兼備したポリプロピレン系フィルムおよびその積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、120℃～135℃の高温でレトルト殺菌されるレトルト包装用のシーラントフィルムとしては、プロピレン・エチレンブロック共重合体を主成分とする未延伸フィルム（以下、CPP と略称することもある。）が使用されてきた。その主たる使用方法是エチレンテレフタレート延伸フィルム（以下、PET と略称することもある。）、ナイロン延伸フィルム（以下、ON と略称することもある。）、アルミニウム箔（以下、Al 箔と略称することもある。）と貼合わせ、PET/ON/Al 箔/CPP、PET/Al 箔/ON/CPP または PET/Al 箔/CPP 構成の積層体とした後、製袋して使用されてきた。これらレトルト袋においてはいずれも、内容物である食品を長期間常温で保存するために、殺菌時の高温に耐える耐熱性ととともにガスバリア性（酸素バリア性、水蒸気バリア性など）や遮光性が要求され、そのために Al 箔が使用されてきた。

【0003】

しかし、Al 箔を使用したレトルト袋は、食品充填後に食品の中に混入した金属異物を金属検知器で検査することができない、電子レンジで調理できない、袋の中の食品が視認できないという欠点がある。そこで最近、Al 箔フリーのレトルト袋が望まれており、バリア性フィルムとして、PET や ON にシリカを蒸着したり、アクリル系のバリア剤をコーティングしたフィルムが開発されている。これらの金属を使用しないバリア性フィルムと貼り合わせるシーラントフィルムに要求される特性としては、まず内容物の視認性、具体的には曇度（透過光の散乱度合い）で表される透明性、目視のシースルー性が挙げられる。また、折り曲げた部分や衝撃を受けた部分に白色の跡が残る現象（いわゆる折り曲げ白化）が起きにくいことも重要である。

【0004】

従来のレトルト包装用シーラントフィルムは不透明なA1箔と貼合わせるので、透明性は重視されず、耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性などの特性を向上することを主眼に開発されており、透明性が良好でかつ一般のレトルト包装袋として充分に使用できるシーラントフィルムはなかった。例えば、特許文献1や特許文献2には耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性に優れたレトルト食品包装用のシーラントフィルムが開示されているが、特許文献1においてはフィルムの曇値（ヘイズ）は45%以上であり、特許文献2の実施例1のフィルムのヘイズは53%であり、ともに透明性の悪いものであった。なお、特許文献2の比較例2にはヘイズが20%の透明性の良いフィルムが開示されているが、耐ブロッキング性が不良でレトルト包装用シーラントフィルムとして使用できるものではなかった。

10

【特許文献1】特開2000-186159号公報

【特許文献2】特開2003-96251号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで本発明の課題は、透明性とシースルー性が良好で、かつ折り曲げ白化の問題がなく、包装袋または包装袋のシーラントとして通常レトルト用途に好適に使用でき、また耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性を兼備したポリプロピレン系フィルムおよびその積層体を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは種々検討の結果、特定組成のポリマを混練製膜したフィルムにより、前記課題を解決した。すなわち、本発明に係るポリプロピレン系フィルムは、次のポリマ（a）70～90重量%、ポリマ（b）2～10重量%、ポリマ（c）2～10重量%およびポリマ（d）3～20重量%からなるフィルム（但し、ポリマの全重量を100重量%とする）であって、該フィルムのヘイズが8～30%であることを特徴とするものからなる。

ポリマ（a）：第1工程で不活性溶剤の不存在下にプロピレンを主体としたモノマを重合して重合体部分（a1成分）を生成し、ついで第2工程で気相中での重合によりエチレン・プロピレン共重合体部分（a2成分）を生成して得られるブロック共重合体であって、a2成分の含有量が15～25重量%であり（但し、a1成分とa2成分の合計を100重量%とする）、かつa2成分の極限粘度（ $[\eta]_{a2}$ ）とa1成分の極限粘度（ $[\eta]_{a1}$ ）の比（ $[\eta]_{a2}/[\eta]_{a1}$ ）が0.8～1.5であるプロピレン・エチレンブロック共重合体

30

ポリマ（b）：密度が0.91～0.97 g/cm³、かつメルトフローレートが5～30 g/10分のエチレン系重合体

ポリマ（c）：密度が0.86～0.90 g/cm³、かつメルトフローレートが0.3～5 g/10分のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

ポリマ（d）：分子量が異なる2種以上のプロピレン系重合体からなり、分子量の最も高い成分（d1成分）の極限粘度（ $[\eta]_{d1}$ ）が5 dl/g以上、10 dl/g未満であり、ポリマ（d）全体の極限粘度（ $[\eta]_d$ ）の2倍以上であるプロピレン系重合体

40

【0007】

また本発明は、上記ポリプロピレン系フィルムを含む積層体も提供する。すなわち、単層または2層以上の透明なフィルムからなる基材層の片面に、上記ポリプロピレン系フィルムが積層されていることを特徴とする積層体、および、単層または2層以上の透明なフィルムとアルミニウム箔とが積層された基材層の片面に、請求項1に記載のポリプロピレン系フィルムが積層されていることを特徴とする積層体を提供する。

【0008】

さらに本発明は、このような積層体をヒートシールして被包装物が包装されていること

50

を特徴とする包装体も提供する。被包装物としては、特にレトルト食品が例示される。

【発明の効果】

【0009】

本発明のポリプロピレン系フィルムは透明性とシースルー性が良好で、かつ折り曲げ白化の問題が無く、耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性を兼備し、通常レトルト包装袋のシーラントフィルムとして好適に使用できる。また、本発明の積層体によれば、このようなフィルムが積層されているので、この積層体を使用しポリプロピレン系フィルムの層をシーラント層として製袋することにより、優れた透明性とシースルー性を有し、かつ折り曲げ白化の問題がない優れたレトルト用包装袋を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0010】

以下に、本発明に係るポリプロピレン系フィルムおよびそのフィルムを含む積層体について具体的に説明する。

【0011】

本発明に係るポリプロピレン系フィルムは、下記ポリマ（a）70～90重量%、ポリマ（b）2～10重量%、ポリマ（c）2～10重量%、およびポリマ（d）3～20重量%（但し、前記4種のポリマの合計量を100重量%とする）を含有する組成物からなる必要がある。ポリマ（a）の量が70重量%未満ではフィルムの耐低温衝撃性が不足し、90重量%を越えると透明性が悪くなる。ポリマ（b）が2重量%未満ではフィルムの透明性が不足し、10重量%を越えると耐低温衝撃性が悪くなる。ポリマ（c）が2重量%未満ではフィルムの耐低温衝撃性が不足し、10重量%を越えると耐ブロッキング性が悪くなる。ポリマ（d）が3重量%未満ではフィルムのシースルーの改善効果がなく、20重量%を越えると耐低温衝撃性が悪くなる。

20

【0012】

ここで、ポリマ（a）は、第1工程で不活性溶剤の不存在下にプロピレンを主体としたモノマを重合して重合体部分（a1成分）を生成し、ついで第2工程で気相中での重合によりエチレン・プロピレン共重合体部分（a2成分）を生成して得られるブロック共重合体であって、a2成分の含有量が15～25重量%であり（但し、a1成分とa2成分の合計を100重量%とする）、かつa2成分の極限粘度（ $[\eta]$ a2）とa1成分の極限粘度（ $[\eta]$ a1）の比（ $[\eta]$ a2 / $[\eta]$ a1）の比が0.8～1.5であるプロピレン・エチレンブロック共重合体である。ポリマ（b）は、密度が0.91～0.97 g/cm³、かつメルトフローレートが5～30 g/10分のエチレン系重合体である。ポリマ（c）は、密度が0.860～0.900 g/cm³、かつメルトフローレートが0.3～5 g/10分のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。ポリマ（d）は、分子量が異なる2種以上のプロピレン系重合体からなり、分子量の最も高い成分（d1成分）の極限粘度（ $[\eta]$ d1）が5 dl/g以上、10 dl/g未満であり、ポリマ（d）全体の極限粘度（ $[\eta]$ d）の2倍以上であるプロピレン系重合体である。

30

【0013】

ポリマ（a）は、第1工程で不活性溶剤の不存在下にプロピレンを主体としたモノマを重合して重合体部分（a1成分）を生成し、ついで第2工程で気相中での重合によりエチレン・プロピレン共重合体部分（a2成分）を生成して得られるブロック共重合体である。前記第1工程で使用されるモノマ中のプロピレンの含有量は98～100重量%が好ましい。ポリマ（a）の製造のための重合には、触媒としてチーグラマー・ナッタ型触媒やメタロセン触媒などを用いることができ、例えば、特開平07-216017号公報に挙げられるものを好適に用いることができる。具体的には（1）Si-O結合を有する有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下に一般式 $Ti(OR)_3 \cdot aX_{4-a}$ （式中、R3は炭素数が1～20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは $0 < a \leq 4$ の数を表し、好ましくは $2 \leq a \leq 4$ 、特に好ましくは $a = 4$ である。）で表されるチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理したのち、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物

40

50

の混合物で処理することにより得られる三価のチタン化合物含有固体触媒、(2)有機アルミニウム化合物、(3)電子供与性化合物(ジアルキルジメトキシシラン等が好ましく用いられる)よりなる触媒系が挙げられる。ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性溶剤を媒体とした重合を行った場合にはフィルムは低温衝撃性に劣る場合がある。第1工程として具体的には、液状のプロピレンを媒体とした重合法、または気体プロピレン中での重合法などを挙げることができる。これら重合時に触媒を重合槽に導入する目的に限り、ごく少量の不活性溶剤を用いることは例外的に可能である。

【0014】

上記ポリマ(a)のa1成分としては、プロピレンのみの重合により得られたプロピレン単独重合体が好ましく、耐熱性の観点から融点が160℃以上であるプロピレン単独重合体が好ましい。また、融点が155℃以上であれば、少量のエチレンやブテン-1などが共重合されていてもよい。ポリマ(a)のエチレン・プロピレン共重合体部分(a2成分)に含まれるエチレンの含有量としては、透明性や耐低温衝撃性の観点から、好ましくは15~60重量%である(但し、エチレン・プロピレン共重合体部分(a2成分)に含有されるプロピレンの含有量とエチレンの含有量の合計を100重量%とする)。

10

【0015】

ポリマ(a)のうち、a2成分の割合は15~25重量%である(但し、a1成分とa2成分の合計を100重量%とする)。a2成分の割合が15重量%未満であると耐低温衝撃性が劣ることがあり、25重量%を超えると耐ブロッキング性が劣ることがある。a2成分の割合の調整方法としては、重合時の各工程の重合温度や滞留時間を制御する方法が挙げられる。

20

【0016】

また、ポリマ(a)は、a2成分の極限粘度($[\eta]_{a2}$)とa1成分の極限粘度($[\eta]_{a1}$)の比($[\eta]_{a2}/[\eta]_{a1}$)が0.8~1.5であることが必要であり、特に0.8~1.2が好ましい。 $[\eta]_{a2}/[\eta]_{a1}$ が0.8未満では耐ブロッキング性が悪化する場合があり、1.5を超えると透明性が悪化する。

【0017】

また、本発明におけるポリマ(a)の230℃、荷重21.18Nでのメルトフローレート(MFR、単位g/10分)は、透明性、製膜時の流動安定性、耐低温衝撃性の観点から、1.0~3.5が好ましく、1.5~2.5が特に好ましい。

30

【0018】

ポリマ(a)のa1成分およびa2成分の極限粘度、およびメルトフローレートの調整方法としては、重合時の各工程で水素ガスや金属化合物などの分子量調節剤を加える方法、パウダー状で得られた重合体を熔融混練する際に添加剤を添加する方法、パウダー状で得られた重合体を熔融混練する際の混練条件を調整する方法等が挙げられる。

【0019】

ポリマ(b)は、密度が0.91~0.97g/cm³、かつ190℃、荷重21.18Nでのメルトフローレートが5~30g/10分のエチレン系重合体、すなわちエチレンを主体とする重合体であり、好ましくは密度が0.91~0.97g/cm³、より好ましくは0.93~0.97g/cm³のエチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィン(例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン)との共重合体であり、一般的に知られている方法によって製造された市販製品が使用できる。共重合体の場合のエチレン由来の単位は、95重量%以上である。ポリマ(b)の密度が0.91g/cm³を下回る場合は、耐ブロッキング性が悪化する場合があり、0.97g/cm³を超える場合は、耐衝撃性が悪化する場合がある。ポリマ(b)の190℃、荷重21.18Nでのメルトフローレート(MFR)が5g/10分未満ではシースルーが悪化することがある。一方、MFRが30g/10分を超えると、耐低温衝撃性が悪くなることがある。ポリマ(b)のMFRは、好ましくは7~20g/10分である。

40

【0020】

50

ポリマ(c)は、密度が $0.860 \sim 0.900 \text{ g/cm}^3$ 、かつ 190°C 、荷重 21.18 N でのメルトフローレートが $0.3 \sim 5 \text{ g/10分}$ のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることが必要であり、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィン（例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン）との共重合体であることが好ましい。密度が 0.86 g/cm^3 未満では耐ブロッキング性が悪化し、密度が 0.90 g/cm^3 を越えると耐低温衝撃性が悪くなる。また、ポリマ(c)の 190°C 、荷重 21.18 N でのMFRが 0.3 g/10分 未満では他のポリマとの混和性が低下する場合があります、 5 g/10分 を超えるとフィルムの耐ブロッキング性が悪化する場合がある。ポリマ(c)として具体的には、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、エチレン・プロピレン・ブテンランダム3元共重合体から選ばれた共重合体を使用するのが好ましい。

10

【0021】

ポリマ(d)は、分子量が異なる2つ以上のプロピレン系重合体からなり、分子量の最も高い成分(d1成分)の極限粘度($[\eta]_{d1}$)が 5 dl/g 以上、 10 dl/g 未満であり、ポリマ(d)全体の極限粘度($[\eta]_d$)の2倍以上であるプロピレン系重合体である。このポリマ(d)を前記ポリマ(a)、(b)、(c)と混練製膜することにより、均一混練と溶融膜の安定押出しが可能となり、フィルムの透明性とシースルーが良好となる。このポリマ(d)の分子量の最も高い成分であるd1成分の極限粘度($[\eta]_{d1}$)は 5 dl/g 以上、 10 dl/g 未満である必要であり、 5 dl/g 未満ではシースルー性の改善が十分でなく、 10 dl/g 以上ではフィルム中に異物が発生する場合があります好ましくない。d1成分の極限粘度($[\eta]_{d1}$)が、ポリマ(d)全体の極限粘度($[\eta]_d$)の2倍未満の場合には混練性が悪くなり、フィルムの透明性とシースルー性が悪化する。ポリマ(d)のd1成分の割合は3~25重量%(ただし、ポリマ(d)全体を100重量%とする)が好ましく用いられる。

20

【0022】

ポリマ(d)の 230°C 、荷重 21.18 N でのメルトフローレート(MFR、単位 g/10分)は、他のポリマとの混和性、耐低温衝撃性を改良するという観点から、 $10 \sim 20$ が好ましい。

【0023】

ポリマ(d)はプロピレンを主体としたモノマを重合して得られる重合体であり、d1成分、d2成分はそれぞれ例えばプロピレンの単独重合体、プロピレンと5重量%以下のエチレンとのランダム共重合体、プロピレンと10重量%以下のブテンとのランダム共重合体、またはプロピレンと5重量%以下のエチレンと10重量%以下のブテンとの3元ランダム共重合体等を用いることができる。

30

【0024】

ポリマ(d)の製造方法としては、例えば特開平11-228629号公報に挙げる方法を用いることができ、d1成分の極限粘度およびポリマ(d)全体の極限粘度およびメルトフローレートの調整方法としては、重合時の各工程で水素ガスや金属化合物などの分子量調節剤を加える方法を用いることができる。

【0025】

本発明のフィルムのヘイズは8~30%であることが必要である。8%未満では光沢が過多となり外観が劣るなどの不具合が起こり好ましくない。30%を越えるとフィルムの包装袋としての透明性が不足する。フィルムを構成するポリマのうち、ポリマ(b)、ポリマ(c)を増加するとフィルムのヘイズを低下することができるが、フィルムのシースルー性は悪くなる傾向にある。一方、ポリマ(d)を増加することによりフィルムのシースルー性は改善される傾向がある。これらの傾向を踏まえて、目的とするヘイズに応じてポリマ(a)、(b)、(c)、(d)の混合比率を決定すればよい。また、製膜温度を高くしたり、溶融押出されたフィルムの冷却温度を低下することにより、ヘイズを低下することができるが、製膜温度が高過ぎたり、冷却温度が低すぎるとフィルムの耐ブロッキング性が悪化する傾向にある。

40

50

【0026】

また、フィルムの中心線平均粗さ（Ra）は、耐ブロッキング性、透明性の観点から、0.08～0.16 μmが好ましく、特に0.12～0.16 μmが好ましい。フィルムの中心線平均粗さは、ポリマ（a）の $[\eta]_{a2} / [\eta]_{a1}$ の値を大きくすると大きくなり、製膜温度を低下すると大きくなる傾向にある。

【0027】

本発明のフィルムは、前記したポリマ（a）、（b）、（c）、（d）を通常の方法で混合して、得られた混合物を通常の方法でフィルムに成形することによって得られる。例えば、1軸または2軸の溶融押出機で前記ポリマ（a）、（b）、（c）、（d）のペレットまたはパウダーを必要量溶融混練したのち、得られた混練物をフィルターで濾過して、フラットダイ（例えばTダイ）または環状のダイからフィルム状に押し出すことによって製造できる。溶融押出機から押し出す溶融ポリマの温度は通常200～300℃が適用できるが、ポリマの分解を防ぎ良好な品質のフィルムを得るためには、220～270℃が好ましい。Tダイから押し出す場合は、押し出されたフィルムを20～65℃の一定温度に設定した冷却ロールに接触させて、冷却し固化させた後巻き取る。環状ダイから押し出す場合は、一般にインフレーション法と呼ばれる方法でバブルを形成し、これを冷却し固化させた後スリットして巻き取る。本発明のフィルムは冷却固化の後に延伸を行うこともできるが、好ましくは実質的に延伸が行われていない未延伸フィルムである。本発明のフィルムの厚みは20～300 μmであることが好ましく、より好ましくは40～100 μmである。

【0028】

本発明のフィルムは、単独で包装用のフィルムとして使用することができ、特に透明性や耐折り曲げ白化性が要求されるレトルト食品包装用の透明袋用に好適に使用できる。透明性を要求されない用途に使用される場合、アルミニウム箔の層を含むレトルト食品包装袋用のシーラントフィルムとしても使用できる。この場合、副次効果として「ユズ肌」の発生が抑制されることが確認されている。ユズ肌とは、カレーなどの油性食品を封入しレトルト殺菌をした後、フィルム表面に凹凸が生じる不良現象である。

【0029】

本発明のフィルムは、酸化防止剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、塩酸吸収剤、アンチブロッキング剤、滑剤、造核剤等を含むことができる。

【0030】

また、本発明のフィルムには、大気下または窒素や炭酸ガス雰囲気下でのコロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理などの通常工業的に実施される表面処理を施すこともできる。

【0031】

本発明に係る積層体は、単層または2層以上の透明なフィルムからなる基材層の片面に前記した本発明のフィルム（以下、本発明フィルムと記載）が積層されているものである。例えばPET／本発明フィルム、ON／本発明フィルム、シリカ蒸着PET／本発明フィルム、アルミナ蒸着PET／本発明フィルム、シリカ・アルミナ二元蒸着PET／本発明フィルム、シリカ蒸着ON／本発明フィルム、アルミナ蒸着ON／本発明フィルム、アクリル酸系樹脂をコートしたバリヤ性PET／本発明フィルム、PET／ON／本発明フィルム、シリカ蒸着PET／ON／本発明フィルム、アルミナ蒸着PET／ON／本発明フィルム、アクリル酸系樹脂をコートしたバリヤ性PET／ON／本発明フィルム、PET／EVOH／本フィルム、PET／透明蒸着ON／本発明フィルムなどが好適な例として挙げられる。前記例示において、「EVOH」はエチレン・ビニルアルコール共重合体フィルムを意味する。特に、単層または2層以上の透明なフィルムとアルミニウム箔とが積層された基材層の片面に、本発明フィルムが積層されている積層体は、レトルト食品包装用の包装袋の材料として有用である。

【0032】

積層体の製造方法としては、積層体の構成フィルムを接着剤を用いて貼り合わせる通常

のドライラミネート法が好適に採用できるが、本発明フィルムの押出による形成と、押し出したフィルムと基材層との貼り合わせとを同時に行う押出ラミネーション法も採用できる。

【0033】

このような積層体は、本発明フィルムの層を内面シーラント層として、平袋、スタンディングパウチなどの袋状製品に製袋加工することができる。

【0034】

また、本発明の積層体の積層構造は、その用途に応じて適宜決定することができ、例えば包装体の材料として用いられる積層体の積層構造は、当該袋の要求特性（例えば、包装する内容物の品質保持期間を満たすためのバリア性能、内容物の重量に対応できるサイズ・耐衝撃性、内容物の視認性など）に応じて適宜選択される。

10

【0035】

本発明の説明、本発明の実施例中の各評価項目の測定は、下記の方法で行った。

【0036】

(1) a1成分、a2成分の含有量

特記なき限り、プロピレン・エチレンブロック共重合体中のa1成分、a2成分の含有量は、重合時の物質収支から求めた。

【0037】

(2) 極限粘度

重合体および組成物の極限粘度は、ウベローデ型粘度計を用いて135℃テトラリン中で測定を行った。

20

【0038】

(3) エチレン含量

重合体中のエチレン含量は、高分子ハンドブック（1995年、紀伊国屋書店発行）の616ページ以降に記載されている赤外分光測定により求めた。ポリマ（a）中のa2成分に含まれるエチレンの含有量は、次式から計算した。

$$(\text{a2成分に含まれるエチレンの含有量}) = (\text{ポリマ(a)に含まれるエチレン含有量}) \times 100 / (\text{ポリマ(a)中のa2成分の含有量})$$

【0039】

(4) メルトフローレート（MFR）

30

JIS K-7210に準拠し、プロピレン・エチレンブロック共重合体およびプロピレン系重合体のMFRは温度230℃で、荷重21.18Nで、エチレン系重合体およびエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のMFRは温度190℃で、荷重21.18Nで測定した。

【0040】

(5) ヘイズ

フィルムのヘイズはJIS K7136に準拠して測定した。

【0041】

(6) 密度

重合体の密度は、JIS K-7112に従い、密度勾配管による方法で測定した。

40

【0042】

(7) 表面粗さ

JIS-B-0601（1982年）に定める測定方法によりフィルム表面の中心線平均粗さ（Ra）を求めた。測定方向はフィルムの流れ方向に直交する方向とした。

【0043】

(8) 耐低温衝撃性

0℃に保持された試料上に、2mの高さから0.5351kgの鉄球を落として前記試料を破壊貫通させ、鉄球が試料を破壊貫通した時の鉄球の落下速度と、試料の無い場合の鉄球の落下速度との差に基づいて、耐低温衝撃性（耐衝撃エネルギー）を次式により求めた。

50

$$E = (1/2) \cdot M \cdot L^2 (1/t_0^2 - 1/t_1^2)$$

E：耐低温衝撃性 [J]

M：鉄球の質量 [0.5351 kg]

L：二つの光電管間の距離 [0.1 m]

t_0 ：フィルムの無い場合の鉄球通過時間 [s]

t_1 ：フィルムを破壊貫通した時の鉄球通過時間 [s]

【0044】

(9) 耐ブロッキング性

幅30mm、長さ100mmのフィルムサンプルを準備し、シール面どうしを30mm×40mmの範囲を重ね合わせて、500g/12cm²の荷重をかけ、60℃のオーブン内で24時間加熱処理した後、23℃、湿度65%の雰囲気下に30分以上放置した後、オリエンテック社製テンシロン（引張試験機）を使用して300mm/分の引張速度で剪断剥離力を測定した。本測定法で剪断剥離力が1.5kgf/12cm²以下のとき、該フィルムの耐ブロッキング性は良好であると判定した。

10

【0045】

(10) シースルー性

フィルムのシースルー性は、該フィルムを新聞紙の表面から10cm離してセットし、目視により、フィルムを通して記事の文字が極めてハッキリと読めるものをランク1、ハッキリ読めるものをランク2、少しぼやけるが読めるものをランク3、ぼやけて正確に読めないものをランク4、ぼやけて全く読めないものをランク5として評価した。本評価法でランク1、2をシースルー性良好と判定した。

20

【0046】

(11) 耐折曲げ白化性

東洋精機製作所製MIT耐揉疲労試験器を使用し、サンプル幅10mm、屈曲角度135度（左右）、荷重514gの条件で、100回屈曲した後のサンプルの屈曲部の白化状況を目視判定した。全く白化しなかったものをランク1、僅かに白化したものをランク2、軽度に白化したものをランク3、明確に白化したものをランク4、屈曲部が白く明瞭な線状となったものをランク5として評価した。本評価法でランク1、2を耐折曲げ白化性良好と判定した。

【0047】

30

(12) ヒートシール性

平板ヒートシーラーを使用し、シール温度180℃、シール圧力1kgf/cm²、シール時間1秒の条件でヒートシールしたサンプルを、オリエンテック社製テンシロンを使用して300mm/分の引張速度で剥離して、シール強度を測定した。本測定法でシール強度が4.5kgf/15mm以上であれば、通常レトルト用途で良好に使用できる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0049】

40

実施例1

ポリマ(a)、(b)、(c)、(d)は次のものを使用した。

(1) ポリマ(a)

チーグラー・ナッタ型触媒を用いて第一工程で気相中で極限粘度が2.8dl/gのプロピレン単独重合体部分を生成させ、次いで第二工程を気相中で極限粘度が2.8dl/g、エチレン含有量が36重量%のエチレン・プロピレン共重合体部分を生成させて重合体を製造し、この重合体100重量部にステアリン酸カルシウム0.05重量部、ビタミンEを0.05重量部を混合し、溶融混練した後の230℃、荷重21.18NでのMFRが2.0g/10分であるプロピレン・エチレンブロック共重合体のペレットを得た。エチレン・プロピレン共重合体部分(a2成分)の含有量は21重量%であった。

50

【0050】

(2) ポリマ (b)

ポリマ (b) としては、密度 0.950 g/cm^3 で 190°C 、荷重 21.18 N での MFR が 16.0 g/10 分 の市販の高密度エチレンペレットを使用した。

【0051】

(3) ポリマ (c)

ポリマ (c) としては、密度 0.88 g/cm^3 、 190°C 、荷重 21.18 N での MFR が 3.6 g/10 分 のエチレン・ブテン-1 ランダム共重合体ペレット (三井化学株式会社製タフマー A4085) を使用した。

【0052】

(4) ポリマ (d)

特開平 11-228629 号公報の実施例 1 に記載されている重合触媒を用いて、同例に記載されている重合方法および重合条件に準拠して、第 1 工程でプロピレンを重合して第一の成分を生成させた後、触媒を失活させずに、触媒と第一の成分を第 2 工程へ移し、第 2 工程でプロピレンを重合して第一の成分と分子量が異なる成分を生成させる方法によって、極限粘度が 7.6 dl/g である dl 成分 9 重量%と、極限粘度が 1.2 dl/g である成分 91 重量%からなり、全体の極限粘度 1.8 dl/g であるプロピレン単重合体を得た。この重合体 100 重量部に対し、酸化防止剤 Irganox 1010 (商品名、チバ・スペシャリティーケミカルズ社製) 0.2 重量部、酸化防止剤 Irgafos 168 (商品名、チバ・スペシャリティーケミカルズ社製) 0.25 重量部、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量部を混合し、二軸押出機 TEM 75 (商品名、東芝機械製) で吐出量 300 kg/時 、スクリュウ回転数 250 rpm で、 200°C で熔融混合を行い、ペレットを得た。このペレットの 230°C 、荷重 21.18 N での MFR は 14 g/10 分 であった。

【0053】

上記ポリマ (a) を 80 重量%、ポリマ (b) を 5 重量%、ポリマ (c) を 5 重量%、ポリマ (d) 10 重量%をブレンダーで混合して押出機に供給し、熔融混練して、フィルターで濾過し、次いで 250°C で T ダイより 60 m/分 の押出速度で押し出し、 45°C の冷却ロールに接触させて冷却・固化させた後、片面をコロナ放電処理して厚さ $70 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムはヘイズ 16%で、シースルー性が良好で、かつ耐折り曲げ白化性に優れたものであり、耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性も通常レトルト用途に十分な性能を有するものであった。

【0054】

実施例 2~4

実施例 1 で使用したポリマ (a)、(b)、(c)、(d) の混合比率を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と全く同様にして、厚さ $70 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。これらのフィルムの品質評価結果は表 2 のとおりであり、いずれもヘイズ、シースルー性が良好で、かつ耐折り曲げ白化性に優れたものであり、耐低温衝撃性、ヒートシール性、耐ブロッキング性も通常レトルト用途に十分な性能を有するものであった。

【0055】

比較例 1~7

実施例 1 で使用したポリマ (a)、(b)、(c)、(d) の混合比率を表 1 に示すように変更する以外は、実施例 1 と全く同様にして、厚さ $70 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。これらのフィルムの品質評価結果は表 2 のとおりであった。比較例 1 のポリマ (a) の単独ポリマからなるフィルムではヘイズ、シースルー、耐折り曲げ白化性のいずれも不良であった。比較例 2 のフィルムはポリマ (b) を含まないものであり、ヘイズ、シースルー性、耐折り曲げ白化性のいずれも不良であった。比較例 3 のフィルムはポリマ (c) を含まないものであり、耐低温衝撃性が不良であった。比較例 4 のフィルムはポリマ (d) を含まないものであり、シースルー性、耐折り曲げ白化性が不良であった。比較例 5 はポリマ (c) を本発明の範囲より多く含むものであり、耐低温衝撃性は良好であるが、シースルー

10

20

30

40

50

性と耐ブロッキング性が悪く、レトルト用途には使用できないものであった。比較例6のフィルムはポリマ(b)を本発明の範囲より多く含むものであり、耐低温衝撃性、ヒートシール性が不良であった。比較例7のフィルムはポリマ(a)が本発明の範囲より少なく、ポリマ(d)を本発明の範囲より多く含むものであり、耐低温衝撃性が非常に悪く、レトルト用途には使用できないものであった。

【0056】

比較例8

チーグララー・ナッタ型触媒を用いて第一工程で気相中で極限粘度が 1.8 dl/g のプロピレン単独重合体部分を製造し、次いで第二工程を気相重合で極限粘度が 3.5 dl/g 、エチレン含有量が30重量%のエチレン・プロピレン共重合体部分を重合生成させ、この重合体100重量部に水酸化カルシウム0.005重量部、酸化防止剤IRGANOX 1010(商品名、チバ・スペシャリティケミカルズ社製)を0.2重量部を混合し、溶融混練して 230°C 、荷重 21.18 N でのMFRが 3.0 g/10分 であるプロピレン・エチレンブロック共重合体を得た。エチレン・プロピレン共重合体部分(a2成分)の割合は22重量%であった。

【0057】

得られたこのポリマを実施例1のポリマ(a)に代えてして使用した以外は実施例1と全く同一の条件で厚さ $70 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果は表2のとおりであり、ヘイズが33%と高く、耐折り曲げ白化性がランク4であり、本願目的を満たすものではなかった。

【0058】

実施例5

厚さ $12 \mu\text{m}$ のシリカを蒸着したエチレンテレフタレート延伸フィルム(シリカ蒸着PET)と厚さ $15 \mu\text{m}$ のナイロン6延伸フィルム(ON)と実施例1のフィルムをウレタン系接着剤を用いて通常のドライラミネート法で貼り合わせ、次の構成の厚さ $102 \mu\text{m}$ の積層体を得た。

積層体構成：シリカ蒸着PET／接着剤／ON／接着剤／実施例1のフィルム

【0059】

この積層体は良好な透明性とシースルー性を有するものであった。この積層体2枚を実施例1のフィルムが袋の内面になるようにして、平板ヒートシーラーを使用し、シール温度 180°C 、シール圧力 1 kgf/cm^2 、シール時間1秒の条件でヒートシールし、 $160 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ (内部の寸法)の大きさの3方シール袋(平袋、シール幅 5 mm)を作成した。この袋に食塩水 500 g を充填した後、 125°C で30分レトルト処理をした。レトルト処理後の袋を 0°C で24時間冷蔵庫で保管した後、 150 cm の高さから平らな床面に5回落下させたが破袋せず、実用上十分な耐低温衝撃性があることを確認した。レトルト後のシール部の強度は 5.8 kgf/15 mm であり、実用上十分なものであった。また、この3方シール袋におでんを 450 g 入れたものは、内容物が明確に視認でき、透明レトルト袋として良好なものであった。

【0060】

実施例6

厚さ $12 \mu\text{m}$ のエチレンテレフタレート延伸フィルムと厚さ $15 \mu\text{m}$ のナイロン6延伸フィルム(ON)と厚さ $9 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔と実施例1のフィルムをウレタン系接着剤を用いて通常のドライラミネート法で貼り合わせ、次の構成の厚さ $115 \mu\text{m}$ の積層体を得た。

積層体構成：PET／接着剤／ON／接着剤／アルミニウム箔／接着剤／実施例1のフィルム

【0061】

この積層体2枚を実施例1のフィルムが袋の内面になるようにして、平板ヒートシーラーを使用し、シール温度 180°C 、シール圧力 1 kgf/cm^2 、シール時間1秒の条件でヒートシールし、 $160 \text{ mm} \times 210 \text{ mm}$ (内部の寸法)の大きさの3方シール袋(平

袋、シール幅 5 mm) を作成した。この袋に市販のレトルトカレー (ハウス食品工業社製のレトルトカレー「ククレカレー・辛口」) を充填した後、125℃で30分レトルト処理をした。レトルト処理後の袋を0℃で24時間冷蔵庫で保管した後、150 cmの高さから平らな床面に5回落下させたが破袋せず、実用上十分な耐低温衝撃性があることを確認した。レトルト後のシール部の強度は6.1 kgf / 15 mmであり、実用上十分なものであった。また、レトルト直後のユズ肌の発生はほとんど見られず、比較例1で作成したフィルムを用いた積層品よりも明らかに外観上優れるものであった。

【0062】

【表 1】

	ポリマ(a)						ポリマ(b)			ポリマ(c)			ポリマ(d)				
	a2成分含有量	[η]a1	[η]a2	[η]a2/ [η]a1	MFR	配合量	密度	MFR	配合量	密度	MFR	配合量	[η]d1	[η]d	[η]d1/ [η]d	MFR	配合量
	重量%	dl/g	dl/g		g/10分	重量%	g/cm ³	g/10分	重量%	g/cm ³	g/10分	重量%	dl/g	dl/g		g/10分	重量%
実施例1	21	2.8	2.8	1.00	2	80	0.95	16	5	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	10
実施例2	21	2.8	2.8	1.00	2	89	0.95	16	3	0.88	3.6	3	7.6	1.8	4.2	14	5
実施例3	21	2.8	2.8	1.00	2	70	0.95	16	8	0.88	3.6	10	7.6	1.8	4.2	14	12
実施例4	21	2.8	2.8	1.00	2	72	0.95	16	3	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	20
比較例1	21	2.8	2.8	1.00	2	100	0.95	16	0	0.88	3.6	0	7.6	1.8	4.2	14	0
比較例2	21	2.8	2.8	1.00	2	85	0.95	16	0	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	10
比較例3	21	2.8	2.8	1.00	2	85	0.95	16	5	0.88	3.6	0	7.6	1.8	4.2	14	10
比較例4	21	2.8	2.8	1.00	2	90	0.95	16	5	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	0
比較例5	21	2.8	2.8	1.00	2	75	0.95	16	5	0.88	3.6	15	7.6	1.8	4.2	14	5
比較例6	21	2.8	2.8	1.00	2	75	0.95	16	15	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	5
比較例7	21	2.8	2.8	1.00	2	65	0.95	16	5	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	25
比較例8	22	1.8	3.5	1.94	3	80	0.95	16	5	0.88	3.6	5	7.6	1.8	4.2	14	10

【表 2】

	フィルム特性							
	ヘイズ	シー スルー	表面粗 さ	筋部厚 み	耐折曲 げ白化 性	耐低温 衝撃性	ヒートシー ル性(シー ル強度)	耐ブロッ キング性
	%	ランク	μm	μm	ランク	J	kgf/ 15mm	kgf/ 12cm ²
実施例1	16	1	0.13	0.05	1	2.9	6.3	1.1
実施例2	28	2	0.14	0.15	2	3.0	7.0	1.0
実施例3	12	2	0.12	0.05	1	3.5	5.6	1.4
実施例4	10	2	0.13	0.05	1	2.8	5.2	1.2
比較例1	36	3	0.16	0.60	5	2.1	7.3	0.8
比較例2	32	4	0.11	0.30	4	2.4	6.9	0.9
比較例3	28	2	0.10	0.30	3	2.0	6.4	0.7
比較例4	26	4	0.13	0.30	4	3.1	6.6	1.1
比較例5	14	5	0.15	0.05	1	4.0	5.0	2.5
比較例6	15	3	0.13	0.05	2	2.1	3.9	1.0
比較例7	17	2	0.09	0.10	2	1.6	6.7	1.3
比較例8	33	2	0.17	0.30	4	5.0	7.1	0.9

(注)耐低温衝撃性:120℃で30分レトルト処理したフィルムを測定

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 3 2 B	15/085	(2006.01)	B 3 2 B	15/08 1 0 3 A
B 6 5 D	81/24	(2006.01)	B 6 5 D	81/24 M
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 6 5 D	65/40 D
A 2 3 L	3/00	(2006.01)	A 2 3 L	3/00 1 0 1 A

(72)発明者 片岡 功司
大阪府高槻市南庄所町 1 7 - 2 5 - 3 0 2

(72)発明者 野澤 博
千葉縣市原市有秋台西 1 - 9 - 4 1 1

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 2 8 3 8 2 (J P, A)
特開 2 0 0 4 - 0 5 1 6 7 5 (J P, A)
特開 2 0 0 3 - 3 1 1 8 3 0 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08L 53/00
A23L 3/00
B32B 15/085
B32B 27/32
B65D 65/40
B65D 81/24
C08J 5/18
C08L 23/00-24