

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-188923

(P2014-188923A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E	3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/02 (2006.01)	B 6 5 D 65/02 E	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-68179 (P2013-68179)	(71) 出願人	303060664 日本ポリエチレン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成25年3月28日 (2013.3.28)	(74) 代理人	100123423 弁理士 柿澤 紀世雄
		(72) 発明者	小玉 和史 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内
		(72) 発明者	雨宮 隆浩 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】

透明性及び引張弾性率等強度に優れ、且つ高い衝撃強度を有する、医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に好適な積層体フィルムを提供する。

【構成】

特定のMFR、密度および分子量分布を有するエチレン系樹脂(a)、及び、特定のMFRおよび分子量分布を有するプロピレン系樹脂(b)からなる少なくとも3層の積層体であって、内層(A)及び外層(C)がエチレン系樹脂(a)からなる時、中間層(B)はプロピレン系樹脂(b)であり、内層(A)及び外層(C)がプロピレン系樹脂(b)からなる時、中間層(B)はエチレン系樹脂(a)である積層体を、成形時に樹脂を急冷により固化させて積層フィルムとする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の (a - 1) ~ (a - 3) の特徴を有するエチレン系樹脂 (a) 層、及び、以下の (b - 1)、(b - 2) の特徴を有するプロピレン系樹脂 (b) 層を含む少なくとも 3 層からなる積層体を、成形時に樹脂を急冷により固化させることを特徴とする積層フィルム。

(a - 1) MFR (190、21.18 N 荷重) : 0.1 ~ 20 g / 10 分

(a - 2) 密度 : 0.860 ~ 0.950 g / cm³

(a - 3) Mw / Mn : 2 ~ 20

(b - 1) MFR (230、21.18 N 荷重) : 1 ~ 20 g / 10 分

(b - 2) Mw / Mn : 2 ~ 20

10

【請求項 2】

内層 (A) 及び外層 (C) がエチレン系樹脂 (a) からなり、中間層 (B) はプロピレン系樹脂 (b) である 3 層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の積層フィルム。

【請求項 3】

内層 (A) 及び外層 (C) がプロピレン系樹脂 (b) からなり、中間層 (B) はエチレン系樹脂 (a) である 3 層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の積層フィルム。

【請求項 4】

表層 (D) としてポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物、塩化ビニリデン樹脂からなる樹脂 (c) を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層フィルム。

20

【請求項 5】

ポリエチレン系樹脂 (a) がチーグラ触媒によって得られることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 6】

厚みが 10 ~ 200 μm 以下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フィルム。

【請求項 7】

インフレーション成形され得られ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フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層フィルムから成形された医療用容器又は食品包装容器。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層フィルムを成形により延伸配向してなることを特徴とする請求項 8 に記載の医療用容器又は食品包装容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性、引張弾性、耐衝撃性に優れる医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に好適な積層体フィルムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般にポリエチレン系樹脂は強度が大きく、耐薬品性、耐腐食性が有り、安価である等という理由から射出成形、押出成形、吹込成形などによって、フィルム、容器、ブロー瓶などに成形され、広範囲な用途に使用されている。

ポリエチレンフィルム (及びそれにより形成したパウチ類) の衝撃強度などを向上させるために、エチレン系重合体を共重合体とする手法や、エチレン系重合体に他の樹脂をブレンドして組成物フィルムとする手法、或いはその組成物をさらに積層して積層フィルムとする手法は多数が開示されており、衝撃強度と易引裂性がバランスにおいて優れるとされ

50

る、エチレン・ - オレフィン共重合体と特定の H P - L D P E (高圧法によるランダムポリエチレン共重合体) の組成物フィルム (特許文献 1) 、耐衝撃性に優れ易開封性を有すとされる、低密度ポリエチレン (L D P E) とエチレン・ブテン - 1 共重合体のブレンドフィルムを二軸延伸ポリオレフィンフィルムとナイロンフィルムに積層した三層積層フィルムによるパウチ (特許文献 2) 、透明性、耐衝撃性に優れたフィルム層を調整しうる変性エチレン共重合体組成物、及びそれを用いた積層体、または成形品が提案されている (特許文献 3) などが開示されている。

又、高密度ポリエチレンフィルムを含むポリオレフィンフィルムを水冷のような急冷により、透明性、熱安定性に優れたフィルムを得ることができることも知られている (特許文献 4) 。

しかし、いずれの先行技術においても、透明性、引張弾性、耐衝撃性などフィルムとしての性能がバランス良く十分に優れ、併せて他の物性や成形性までも十分に良好であるとは、必ずしもいえなくさらなる改良が進められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

本発明は、透明性、引張弾性、耐衝撃性に優れた医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に好適な積層体フィルムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、特定の樹脂材料により構成した内層、中間層及び外層を組み合わせた積層体とすることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の第 1 の特徴点は、以下の (a - 1) ~ (a - 3) の特徴を有するエチレン系樹脂 (a) 層、及び、以下の (b - 1) 、 (b - 2) の特徴を有するプロピレン系樹脂 (b) 層を含む少なくとも 3 層からなる積層体を、成形時に樹脂を急冷により固化させることを特徴とする積層フィルム。

(a - 1) M F R (1 9 0 、 2 1 . 1 8 N 荷重) : 0 . 1 ~ 2 0 g / 1 0 分

(a - 2) 密度 : 0 . 8 6 0 ~ 0 . 9 5 0 g / c m ³

(a - 3) M w / M n : 2 ~ 2 0

(b - 1) M F R (2 3 0 、 2 1 . 1 8 N 荷重) : 1 ~ 2 0 g / 1 0 分

(b - 2) M w / M n : 2 ~ 2 0

【 0 0 0 5 】

本発明の第 2 の特徴点は、内層 (A) 及び外層 (C) がエチレン系樹脂 (a) からなり、中間層 (B) はプロピレン系樹脂 (b) である 3 層からなることを特徴とする積層フィルム。

本発明の第 3 の特徴点は、内層 (A) 及び外層 (C) がプロピレン系樹脂 (b) からなり、中間層 (B) はエチレン系樹脂 (a) である 3 層からなることを特徴とする積層フィルム。

【 0 0 0 6 】

本発明の第 4 の特徴点は、表層 (D) としてポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物、塩化ビニリデン樹脂からなる樹脂 (c) を含むことを特徴とする積層フィルム。

本発明の第 5 の特徴点は、ポリエチレン系樹脂 (a) がチーグラ-触媒によって得られることを特徴とする積層フィルム。

本発明の第 6 の特徴点は、厚みが 1 0 ~ 2 0 0 μ m 以下であることを特徴とする積層フィルム。

【 0 0 0 7 】

本発明の第 7 の特徴点は、インフレーション成形され得られることを特徴とする積層フィルム。

10

20

30

40

50

本発明の第 8 の特徴点は、積層フィルムから成形された医療用容器又は食品包装容器。

本発明の第 9 の特徴点は、積層フィルムを成形により延伸配向してなることを特徴とする医療用容器又は食品包装容器。

【発明の効果】

【0008】

本発明の積層フィルムは、透明性、引張弾性、耐衝撃性に優れた医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に好適なものである。特に、三層の積層体フィルムによる包装後には、電子レンジ、調理具により加熱を伴うレトルト食品のような場合でも、破壊、変形、変質に耐え得る性能を有する。血液、薬品、排尿のような収納物を収容した医療用容器に供した場合に、高い位置から落下した場合でも収納袋が破壊することがないばかりか、容器の溶着部分、接合部分或いは接着部分の剥離により容器が崩壊することがない。このような、少なくとも三層の積層体フィルムは、比較的過酷な状態で取り扱っても、破壊、変形がなく、耐薬品性においても優れているばかりでなく、内容物や外気に対して、悪影響となる、臭気、低分子化合物、揮発性物質を放出することがない。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の積層体に使用されるエチレン系樹脂 (a) とプロピレン系樹脂 (b) について以下に説明する。

1. エチレン系樹脂 (a)

本発明に用いるエチレン系樹脂 (a) は、エチレンと炭素数 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 12 の α -オレフィンとの共重合体である。炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。重合方法としては、従来公知のいずれの方法を用いることが可能である。本発明においては、公知の種々の重合触媒、重合方法をもちいることができるが、チーグラ触媒を用いる重合方法が、ポリマー物性、製造コスト面から好まれる。

20

【0010】

(a-1) 密度

本発明に用いるエチレン系樹脂 (a) の密度は、 $0.860 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$ であり、好ましくは $0.910 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $0.920 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ である。密度が 0.860 g/cm^3 未満では、成形した時のフィルムがべたつき、ブロッキング性が悪くなる。また密度が 0.950 g/cm^3 を超える時はフィルムの衝撃強度が劣る。

30

ここで、密度は、JIS 7112-1999 の「プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法」の D 法 (密度勾配管法) に準拠して測定する値である。

【0011】

(a-2) メルトフローレート

本発明に用いるエチレン系樹脂 (a) の MFR は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10 分}$ であり、好ましくは $0.2 \sim 15 \text{ g/10 分}$ であり、より好ましくは $0.3 \sim 10 \text{ g/10 分}$ である。ここで、MFR は、JIS K 7210-1999 の「プラスチック-熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレート (MFR) 及びメルトボリュームフローレート (MVR) の試験方法」に準拠して、試験方法: 190、21.18 (2.16 kg) 荷重で測定する値である。MFR が 0.1 g/10 分 未満では、成形加工時に、樹脂圧が上昇し押出し加工性が悪くなることと樹脂の過大な発熱によりフィルムに発泡などを生じ問題となる。MFR が 20 g/10 分 を超えると、機械的強度の低下及びフィルム成形加工時のバブル安定性などの加工性が劣り問題となる。

40

【0012】

(a-3) 分子量分布

分子量分布 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した M_w/M_n をもって分子量分布の指標とする。この値が大きいほど分子量分布が広いことになる。) は一

50

般に2以上20未満であり、3以上20未満が好ましく、3以上15未満が特に好ましい。 M_w / M_n が2未満ではフィルムの成形性が著しく低下してしまい、 M_w / M_n が20を超えると成形したフィルムの透明性が著しく低下する。

【0013】

本発明で用いられるエチレン系樹脂はエチレン単位を80～100モル%、好ましくは82～98.5モル%、より好ましくは84～95モル%含有している必要がある、ここでエチレン単位はフーリエ変換赤外分析法によって計測される値である。

またエチレン系樹脂(A)は単独で、又は二種以上混合して1つの層を構成するために用いてよい。

【0014】

2. プロピレン系樹脂(b)

本発明に用いるプロピレン系樹脂(b)は、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン及び/又はブテンとのランダム共重合体等であり、具体的には、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン三元ランダム共重合体等が挙げられる。重合方法としては従来公知のいずれの方法のものを使用することができる。

本発明においては、公知の種々の重合触媒、重合方法をもちいることができるが、チーグラ触媒を用いる重合方法がポリマー物性、製造コスト面から好まれる。

なお、上記プロピレン系樹脂(b)は、エチレン、ブテン以外のモノマー成分がプロピレンと共重合されていてもよい。モノマーとしては、炭素数5～20の α -オレフィン等が挙げられる。炭素数5～20の α -オレフィンは、例えば、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。

【0015】

本発明で用いられるプロピレン系樹脂は、下記性状(b-1)、(b-2)を有している必要がある。

(b-1) メルトフローレート

本発明に用いるプロピレン系樹脂(b)のMFRは、1～20g/10分であり、好ましくは2～20g/10分であり、より好ましくは4～15g/10分である。MFRが1g/10分未満では、成形加工時に、樹脂圧が上昇し押出し加工性が悪くなることと樹脂の過大な発熱によりフィルムに発泡などを生じ問題となる。MFRが20g/10分を超えると、機械的強度の低下及びフィルム成形加工時のバブル安定性などの加工性が劣り問題となる。

【0016】

(b-2) 分子量分布

分子量分布(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した M_w / M_n をもって分子量分布の指標とする。この値が大きいほど分子量分布が広いことになる。)は一般に2以上20未満であり、3以上20未満が好ましく、3以上15未満が特に好ましい。 M_w / M_n が2未満ではフィルムの成形性が著しく低下してしまい、 M_w / M_n が20を超えると成形したフィルムの透明性が著しく低下する。

【0017】

本発明で用いられるプロピレン系樹脂はプロピレン単位を85～100モル%、好ましくは90～99.5モル%、より好ましくは92～98.5モル%、エチレン単位及び/又はブテン単位を0～15モル%、好ましくは0.5～10モル%、より好ましくは1.5～8モル%を含有している必要がある。

ここで、プロピレン単位及びエチレン及び/又はブテン単位は、フーリエ変換赤外分析法によって計測される値である。

またプロピレン系樹脂(B)は単独で、又は二種以上混合して1つの層を構成するために用いてよい。

【0018】

3. その他の成分

本発明に用いるエチレン系樹脂 (a)、プロピレン系樹脂 (b) には本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加剤、例えば、造核剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、抗ブロッキング剤、防曇剤、着色剤、充填剤、エラストマー、木質系材料などを配合することができる。

【0019】

4. 積層体の層構成

本発明の積層体の層構成は特定のエチレン系樹脂 (a)、及び、特定のプロピレン系樹脂 (b) を用いて、内層 / 中間層 / 外層が

(1) エチレン系樹脂 (a) / プロピレン系樹脂 (b) / エチレン系樹脂 (a)

あるいは、

(2) プロピレン系樹脂 (b) / エチレン系樹脂 (a) / プロピレン系樹脂 (b)

である。

内層と外層に使われる樹脂は上記のように同じ種類であることが必要であるが、同種であればまったく同じ樹脂を使う必要はない。

層の数については、前記外層 / 中間層 / 内層からなる3層が最も好ましいが、それに限られず、外層 / 中間層 / 内層での中間層の中にさらに層を構成させた外層 / 中間層 / 最中間層 / 中間層 / 内層という層構成や、外層と中間層、又は中間層と内層との間に必要に応じて適宜他の層を設けることができる。そのような他の層としては、接着層、ガスバリアー層、紫外線吸収層等が挙げられる。例えば、外層 / ガスバリアー層 / 中間層 / 接着層 / 内層といった5層構造をとることもできる。また、外層のさらに外側に新たに層を設けることもできる。場合によっては、樹脂の種類により共押出成形によって積層構造を同時一体成形することも可能である。

【0020】

本発明の少なくとも3層積層体フィルムの場合に、エチレン系樹脂 (a) の密度が異なるエチレン系樹脂 (a') の積層体が例示できる。さらに表面層 (D) として、印刷特性、表面硬度、ガスバリアー性などの相応の機能を有する樹脂フィルム層を形成することができる。例えば、ガスバリアー層としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体のケン化物、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリアミドなどの公知の重合体を使用される。同様に、エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリエステル、アルミニウム箔、蒸着層などを任意に積層することができる。

(3) エチレン系樹脂 (a) / プロピレン系樹脂 (b) / エチレン系樹脂 (a')

(4) エチレン系樹脂 (a) / プロピレン系樹脂 (b) / エチレン系樹脂 (a) / ポリアミド (d)

(5) プロピレン系樹脂 (b) / エチレン系樹脂 (a) / プロピレン系樹脂 (b) / ポリビニルアルコール (d)

などの、任意の樹脂層 (d) を、3層積層体フィルムの成形と同時に、または、成形後に樹脂層 (d) を、塗布、接着、コーティング、流延法などの慣用の手法で任意に形成することができる。

【0021】

なお、接着層を構成する接着剤としては、ポリウレタン系接着剤、酢酸ビニル接着剤、ホットメルト接着剤、あるいは無水マレイン酸変性ポリオレフィン、アイオノマー樹脂等の接着性樹脂が挙げられる。層構成に接着層を含める場合は、内層、中間層等の必須構成層を、これらの接着剤とともに共押出することにより積層することができる。

本発明における積層体の全体厚みは特に限定されず、必要に応じて適宜決定することができるが、好ましくは0.005~0.2mm、より好ましくは0.01~0.15mmであり、各層の厚み比は特に限定されないが、内層：中間層：外層=1：1：1程度がよい。全体の厚みが上記範囲内であれば、透明性、耐衝撃性に優れるという利点がある。

【0022】

5. 積層体の成形方法

本発明では、積層体の成形時に該成形体を空気中で徐々に冷却するのではなく、急冷す

10

20

30

40

50

ることを要する。積層体の成形方法は特に限定されないが、共押出多層インフレーション法、共押出多層Ｔダイ法、ドライラミネーション法、押出ラミネーション法等により積層フィルム又はシートとする方法が挙げられる。これらの中で、共押出多層インフレーション成形法又は共押出多層Ｔダイ成形法を用いるのが好ましい。急冷の方法は特に限定しないが水冷式であることが好ましい。

本願は特定のエチレン系樹脂、プロピレン系樹脂から得られる層からなる積層体を成形時に急冷すると、耐衝撃性が大幅に向上したフィルムが得られるものである。このような効果が発揮される理由は必ずしも明確ではないが、樹脂により衝撃が加わった際の破壊機構が異なるため各層が弱点を補い合うことによると思われる。このような特定の層の組み合わせにより得られる利点については先行技術に記載も示唆されていないものである。

10

【 0 0 2 3 】

積層フィルムの具体的な冷却法としては、冷却（チル）ロール冷却法、水槽冷却法などが挙げられ、空冷冷却法は、好ましくない。冷却ロール法は、ロール内の水を循環させて一定の温度で、急速に冷却する方法が好ましい。ダイから押し出されたインフレーションフィルムは、ダイから出て、ブロー比をあげて、できるだけ早く１～３０秒内で冷却するのが好ましい。

水槽冷却法は、押出した積層フィルムを冷却水槽に直接投入することにより急冷する方法である。特にインフレーション成形では、空冷する場合が多いので、フィルムの吹出方向を下向きにして、温度１０～４０程度の水、好ましくは水道水程度の温度に保たれた水槽にチューブを直接投入することが好ましい。又、マンドレル内に冷却水を循環させてフィルムと接触させることにより冷却する方法も選択できる。典型的なフィルムの成形方法である、フィルムの吹出方向を上向きにした場合に、散水、放水などにより強制的に冷却するというように、水冷方式を工夫することが好ましい。これらの冷却装置は、慣用のものであり、容易に入手でき実施することが可能である。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の三層積層体フィルムは、共押出しインフレーション成形法、Ｔダイ法によることが推奨されるが、エチレン樹脂（ａ）、プロピレン樹脂（ｂ）という、いずれもオレフィン系樹脂の範疇に属する樹脂であることが原因するのか、成形性や分子量の指標とも言える、ＭＦＲを約０．１～２０ｇ／１０分、 M_w / M_n を約２～２０という範囲を共通させることにより、例えば急冷のような成形条件を付加すれば、少なくとも三層積層体フィルムとしての優れた性能を発現することができる。

30

このインフレーション成形の段階で、ブロー比を２～６倍程度に調整をして、両方向にバランスの取れた強度、厚さを任意に調整することができる。本発明のように、ＭＦＲが１～２０と比較的低い範囲のものは、例えば、ＭＩが３５のものに比較して、ブロー比を上げると光学特性が上昇する傾向を示す。

【 0 0 2 5 】

また、少なくとも三層積層体フィルムは、インフレーション成形法、Ｔダイ法などの成形段階で、三層一体で、二軸延伸、一軸延伸を任意に付加して、縦横に等しい強度、収縮性をもたせることができる。勿論、縦横等延伸により、縦横が同じ強度や、偏延伸により一方向に強度や収縮性を有するフィルムを成形することができる。この延伸は、エチレン樹脂（ａ）、プロピレン樹脂（ｂ）の融点以下二次転移温度以上の温度で、一方向または二方向に延伸温度１００～１６０、延伸倍率２～６程度延伸をして、配向させるものである。この、配向フィルムは、如何なる状態で、医療用容器、食品用容器の材料として使用するかということを考慮して決める。

40

この、三層積層体フィルムの延伸または未延伸フィルムは、二次加工によりフィルム包装、袋状包装、容器状包装に任意に使用できるが、この三層積層体フィルムを、加圧成形、真空成形のような二次加工により、容器、卵ケース、などの立体構造を有する容器を成形する場合に、成形温度および延伸倍率を考慮して、延伸配向を付加することにより、より強度の高い立体構造の容器製品類を成形することができる。

【 0 0 2 6 】

50

この少なくとも三層積層体フィルムは、二次加工手段として、例えば、ヒートシール、高周波、超音波により任意に熱接合を採用することにより、袋状物、容器のような収納具を加工することができる。

また、容器の表示、装飾などを考慮して、表面処理を施すこともできる。表面処理として、コロナー放電、火炎処理、オゾン処理、紫外線処理のような、表面処理を採用して、印刷特性、接着性などを高めることができる。

【0027】

6. 積層体フィルムの特性

本発明の積層フィルムは透明性及び引張弾性率等強度に優れ、且つ高い衝撃強度を有し、医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に好適に用いることができる。

例えば、強靱性、ヒートシール、ヒートシール強度、二次加工性、防水・防湿性、耐薬品性、耐油性、保香性、包装適正、美観性などにおいて、卓越した性質を有する。したがって、ビニールハウス、肥料袋、米、麦、茶、コーヒー、飼料、穀物袋のような農業用資材、梱包材料として使用することができる。菓子、食品、インスタント食品、レトルト食品、砂糖、食塩のような食品包装材料、医薬品、殺虫剤、のような医療包装材料、容器、各種家庭用品、工業材料の簡易包装材料、容器のような汎用のフィルム、袋、パック、容器、使い捨て手袋、ラベル、電子機器、建材、機械類の保護フィルム、などの各種用途に供することができる。

特に、フィルム包装材料は勿論のこと、容器の場合には、袋状物にして、開口部を開封を容易にするために、切り込み部（カット）を形成したものが成形できる。同様に、開口部にチャックの爪と溝を形成して、手で簡単にシールする、通常ユニバック構造のものが成形できる。または、蓋が一体に、または別部となった卵、食品などを収納する浅底、深底の立体構造の容器、など、各種の医療用、食品用等の各種容器類に成形することができる。

【0028】

ポリエチレン樹脂フィルムは、熱接合性、耐水性、透明性、ヒートシール性などに優れているが、結晶化度が比較的高い傾向がある。また、医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に供する場合に、ポリエチレン樹脂フィルムは、耐加熱殺菌処理、形態安定性、透明性、および揮発性の低分子化合物の抽出、揮散がないことなどが求められる。

一方、ポリプロピレン樹脂フィルムは、透明性に優れたフィルムである。特に急冷により結晶化が進み、剛性、可撓性が向上し、容器にした場合の、薄型でも形状保持も良く、ポリエチレン系樹脂フィルムを補足することになる。このようなポリエチレン樹脂フィルムとポリプロピレン樹脂フィルムの好ましい特性を表し、或いは補足した、いわゆる、ポリエチレン樹脂フィルムとポリプロピレン樹脂フィルムからなるラミネートフィルムは、ヒートシール性、透明性、耐熱性などに優れ、特に包装特性等に優れて、特に、透明性、引っ張り弾性率、および耐衝撃性に優れている。

しかし、ポリエチレン樹脂とポリプロピレン樹脂とが、結晶化温度に若干の違いがあること、融点、軟化温度に違いがあること、などの物性に微妙な違いがあるばかりでなく、非常に薄い、しかも幅広のラミネートフィルムという独特の形態をしたものであることや、ポリエチレン樹脂とポリプロピレン樹脂をラミネートした場合の積層構造により発生することが予測される微妙な違いにより生じる急冷の温度差、時間差の違いにより発生する微妙な収縮率の差などの原因を是正して、しかも、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂の優れた特性を最大限に発揮させるということが期待される。

このために、ポリエチレン樹脂とポリプロピレン樹脂の積層フィルムの性能を最大限に発現するために、まず、ラミネートフィルムの積層構造の面から究明すれば、ポリエチレン樹脂とポリプロピレン樹脂の二層構造のフィルムより、三層構造にすることが、三層の厚さを比較的薄くしても、層が補足しあって、相乗的な強度を発現することになり、さらに、積層構造により発生する歪みなどの各種障害を是正する傾向にあることを見出したことに本発明の意義がある。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

以下において、本発明をより具体的にかつ明確に説明するために、本発明を実施例及び比較例との対照において説明し、本発明の構成の要件の合理性と有意性を実証する。なお、各実施例、比較例で用いた物性測定法、原材料は以下のとおりである。

【 0 0 3 0 】

1. 物性測定法

(1) メルトフローレート (MFR) : エチレン系樹脂については JIS K - 7 2 1 0 に従い、温度 1 9 0 、荷重 2 1 . 1 8 N の条件で測定した。プロピレン系樹脂については測定温度を 2 3 0 で行った。

(2) 密度 : JIS K - 7 1 1 2 に従い測定した。

(3) ヘーズ : JIS K - 7 1 3 6 に従い測定した。

(4) 引張弾性率 : JIS K - 7 1 2 7 に従い測定した。

(5) ダートドロップインパクト : JIS K - 7 1 2 4 に従い測定した。

【 0 0 3 1 】

2. 原材料

(1) エチレン系樹脂 (a)

PE - 1 : チーグラ触媒を用い製造された日本ポリエチレン株式会社製 ノバテック L L U F 4 2 5 (MFR 0 . 8 g / 1 0 m i n、密度 0 . 9 2 6 g / c m ³)

PE - 2 : チーグラ触媒を用い製造された日本ポリエチレン株式会社製 ノバテック L L U F 9 4 6 C (MFR 1 . 2 g / 1 0 m i n、密度 0 . 9 3 6 g / c m ³)

PE - 3 : チーグラ触媒を用い製造された日本ポリエチレン株式会社製 ノバテック H D H M 1 6 0 (MFR 5 . 0 g / 1 0 m i n、密度 0 . 9 5 3 g / c m ³)

(2) プロピレン系樹脂 (b)

PP - 1 : チーグラ触媒を用い製造された日本ポリプロ株式会社製 ノバテック P P F G 3 D E (MFR 9 . 0 g / 1 0 m i n、密度 0 . 9 0 g / c m ³)

【 0 0 3 2 】

(3) 積層フィルムの成形

単軸押出機 (1)、(2)、(3) の三台を準備して、6 5 m m 径、L / D ; 2 8 の押出機 (1) には内層となる樹脂を、押出機 (2) には中間層となる樹脂を、押出機 (3) には外層となる樹脂を、三層共押出環状ダイに供給する。各押出機のスクリュウの回転速度を約 5 9 r p m、6 5 r p m、7 2 r p m 程度で押し出す。ダイス温度は 2 1 0 、ブロー比 (ダイのノズル径とチューブ状フィルムの直径比) を約 3 として、インフレーションしてから、ダイより約 8 0 c m 程度離れた位置に設置されている、水温約 1 9 の水槽に直接投入して、急冷をしてから、インフレーションフィルムを巻き取る。

このフィルムを、所定の寸法に切断をして、サンプル試験片とする。

【 0 0 3 3 】

(実施例 1)

内層 : PP - 1、中間層 : PE - 1、外層 : PP - 1 からなる積層フィルムを水冷式共押出多層インフレーション成形機を用いて製造した。各層の厚みは 1 0 μ m / 1 0 μ m / 1 0 μ m であった。なお、物性評価結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

内層 : PP - 1、中間層 : PE - 2、外層 : PP - 1 からなる積層フィルムを実施例 1 と同様の条件にて積層フィルムを製造した。各層の厚みは 1 0 μ m / 1 0 μ m / 1 0 μ m であった。なお、物性評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

(比較例 1)

10

20

30

40

50

内層：PP-1、中間層：PP-1、外層：PP-1からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表1に示す。

(比較例2)

内層：PE-2、中間層：PE-2、外層：PE-2からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表1に示す。

(比較例3)

内層：PP-1、中間層：PE-3、外層：PP-1からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表1に示す。

【0035】

(比較例4)

内層：PE-1、中間層：PE-1、外層：PE-1からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表1に示す。

(比較例5)

内層：PE-1、中間層：PE-1、外層：PE-1からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを空冷式共押出多層インフレーション成形機を用いて製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表2に示す。

【0036】

(比較例6)

内層：PP-1、中間層：PE-1、外層：PP-1からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを空冷式共押出多層インフレーション成形機を用いて製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表2に示す。

(比較例7)

内層：PP-1、中間層：PP-1、外層：PP-1からなる積層フィルムを実施例1と同様の条件にて積層フィルムを空冷式共押出多層インフレーション成形機を用いて製造した。各層の厚みは10 μ m/10 μ m/10 μ mであった。なお、物性評価結果を表2に示す。

【0037】

【表1】

表1.

	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
外層／中間層／ 内層 冷却方法		PP/PE1/PP 水冷	PP/PE2/PP 水冷	PP/PP/PP 水冷	PE2/PE2/PE2 水冷	PP/PE3/PP 水冷	PE1/PE1/PE1 水冷
ヘーズ	%	3.7	3.7	3.6	4.4	4.8	4.6
引張弾性率 MD 方向	MPa	440	490	620	260	600	160
引張弾性率 TD 方向	MPa	460	520	660	280	630	190
ダートドロップ インパクト	g	249	229	175	57	70	140

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】

	単位	比較例 5	比較例 6	比較例 7
外層／中間層／内層 冷却方法		PE1/PE1/PE1 空冷	PP/PE1/PP 空冷	PP/PP/PP 空冷
ヘーズ	%	8.1	—	—
引張弾性率 MD 方向	MPa	340	—	—
引張弾性率 TD 方向	MPa	450	—	—
ダートドロップイ ンパクト	g	59	43	<28

10

【 0 0 3 9 】

20

実施例と比較例を比較すると、PPあるいはPE単一層とするよりも、複合化することにより衝撃強度が向上することが分かる（実施例1，2と比較例1，2，4の比較）。また、PE層の密度が高すぎると衝撃強度の改善が見られないことも分かる（実施例1，2と比較例3の比較）。さらに、衝撃強度の改善には急冷条件であることが必要であることが分かる（実施例1，比較例1，4と比較例5，6，7の比較）。衝撃強度が向上するメカニズムとしては層構成の違いによるフィルムの強度の異方性には明確な違いはないため、それぞれの材料の破壊メカニズムの違いによる効果が考えられる。具体的には、PPは衝撃が加わった際に破壊が起こるが、PEはある程度変形した後に破壊するという、破壊メカニズムの異なる2種の材料がお互いの弱点を補うことにより衝撃強度の改善につながっているものと推察される。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 0 】

本発明の積層体は、透明性、引張弾性、耐衝撃性に優れるものであるため、医療用容器やレトルト用袋等の食品用容器等に用いる際に特に好適に使用することができ、産業上大いに有用である。

特に、積層フィルムの使用において、ポリエチレン、ポリプロピレンという無毒性のフィルムであり、更に、衛生、安全、強度、耐久性などが要求される産業分野に供給することにより、その産業分野の有用性、需要、安全性を高めることになり、又、機械的強度が高いために、比較的少ない材料で適用できるために、省資源化も期待される。焼却において、有害物を発生しないので、快適な生活環境の向上や、プラスチック産業の発展に寄与するため、さらに需要を高めることができる。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 4 1 】

- 特許文献 1 特開 2 0 0 0 - 2 1 2 3 3 9 号公報
- 特許文献 2 特開平 5 - 1 9 3 0 7 9 号公報
- 特許文献 3 特開 2 0 1 0 - 2 4 8 4 0 9 号公報
- 特許文献 4 特開平 8 - 1 4 2 2 8 8 号公報

フロントページの続き

(72)発明者 木村 勝義

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号

日本ポリエチレン株式会社内

Fターム(参考) 3E086 AA23 AD01 BA04 BA15 BB22 BB85 CA01 CA27 DA08

4F100 AK04A AK04B AK04C AK07A AK07B AK07C AK16D AK41D AK46D AK62A

AK62B AK62C AK64A AK64B AK64C AK66A AK66B AK66C AK69D BA03

BA04 BA06 BA07 BA10A BA10C BA10D EJ37 GB16 GB23 GB66

JA06A JA06B JA06C JA07A JA07B JA07C JA13A JA13B JA13C JK07

JK10 JN01 YY00