(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
2013 年 8 月 29 日(29.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/125665 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
B65D 65/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054442

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 22 日(22.02.2013)

(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 2012-038837 2012 年 2 月 24 日(24.02.2012) JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社(**UNITIKA LTD.**) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 前原 淳(**MAEHARA, Atsushi**). 西村 弘(**NISHIMURA, Hiroshi**). 荒平 篤(**ARAHIRA, Atsushi**).

(74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(**MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE**); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町1丁目4番1号オリックス本町ビル4階 Osaka (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, 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: CONCEALABLE FILM, LAMINATE, AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称 : 隠蔽性フィルム、積層体、および包装材料

[図1]

(57) Abstract: This concealable film is characterized by containing 10-94 mass% of a crystalline polyamide resin, 1-40 mass% of an amorphous polyamide resin, and 5-50 mass% of titanium oxide, the total thereof being 100 mass%.

(57) 要約: 結晶性ポリアミド樹脂１０～９４質量%、非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量%、および酸化チタン５～５０質量%を含有し、これらの合計が１００質量%であることを特徴とする隠蔽性フィルム。

WO 2013/125665 A1

明 細 書

発明の名称 ： 隠蔽性フィルム、積層体、および包装材料

技術分野

[0001] 本発明は隠蔽性フィルムおよびこれを用いた積層体、包装材料に関し、例えば、各種食品包装材料、特に包装袋、の内層として使用可能な隠蔽性フィルムおよびこれを用いた積層体、包装材料に関する。

背景技術

[0002] 隠蔽性が付与されたフィルムとして、無機粒子や有機粒子などの顔料を多量に含む樹脂層を熱可塑性フィルムの表面に積層したものや、顔料を熱可塑性樹脂に直接添加してフィルム化したものが知られている。

[0003] 例えば特許文献１には、顔料としての酸化チタンと、熱可塑性樹脂としてのポリアミド樹脂とを含有する隠蔽性フィルムが記載され、この隠蔽性フィルムにバリア樹脂層とシーラント層とを積層してなる隠蔽性積層体（バリア樹脂層／隠蔽性フィルム／シーラント層）にて構成された包装材料が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１０／０８４８４６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記包装材料は、隠蔽性フィルムが酸化チタンを含有するため、白色である。しかしながら、前記包装材料に、油と水を含む内容物を充填し、レトルト処理を行うと、包装材料の、油が接触した部分と、水が接触した部分とにおいて、白さが相違することがあった。この白さの相違は、濃淡ムラの様に観察されるので、包装材料の外観が著しく損なわれるといった問題が発生することがあった。

[0006] 本発明は、油と水を含む内容物を充填し、レトルト処理を行っても外観を

損ねることなく、さらには隠蔽性・遮光性に優れる包装材料、およびそれを構成するための積層体や隠蔽性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

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、酸化チタンを含有する隠蔽性フィルムに、非晶性ポリアミド樹脂を特定量含有させることで前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下の（１）～（１３）を要旨とするものである。

（１）結晶性ポリアミド樹脂１０～９４質量%、非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量%、および酸化チタン５～５０質量%を含有し、これらの合計が１００質量%であることを特徴とする隠蔽性フィルム。

（２）非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量%、酸化チタン１０～６０質量%、および結晶性ポリアミド樹脂０～８９質量%を含有し、これらの合計が１００質量%であるＡ層の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂にて構成され、酸化チタンを含有しないＢ層が積層されていることを特徴とする隠蔽性フィルム。

（３）隠蔽度が０．３以上であることを特徴とする（１）または（２）に記載の隠蔽性フィルム。

（４）結晶性ポリアミド樹脂の主成分がナイロン６であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

（５）Ｂ層を構成するポリアミド樹脂の主成分がナイロン６であることを特徴とする（２）～（４）のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

（６）さらにヒンダードアミン系光安定剤を含有し、結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミド樹脂と酸化チタンの合計１００質量部に対して、ヒンダードアミン系光安定剤が０．０１～２質量部であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

（７）１２０℃、３０分間のレトルト処理した後の、Ａ層とＢ層とのラミネート強力が、３．０Ｎ／ｃｍ以上であることを特徴とする（２）～（６）のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

（８）同時二軸延伸されたものであることを特徴とする（１）～（７）のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

（９）上記（１）～（８）のいずれかに記載の隠蔽性フィルムの一方の面に水蒸気バリア性フィルムが積層され、他方の面にシーラントフィルムが積層されていることを特徴とする積層体。

（１０）水蒸気バリア性フィルムの水蒸気透過度が７０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（４０℃、９０％ＲＨ）以下であることを特徴とする（９）記載の積層体。

（１１）上記（９）または（１０）に記載の積層体にて構成されていることを特徴とする包装材料。

（１２）水と油を含む内容物を充填するための（１１）記載の包装材料。

（１３）レトルト処理用途に供されるものである（１２）記載の包装材料。

発明の効果

[0009] 本発明の隠蔽性フィルムによれば、酸化チタンとともに非晶性ポリアミド樹脂を特定量含有することで、このフィルムを用いた包装材料に油と水を含む内容物を充填してレトルト処理を行った場合でも、包装材料に白さの濃淡ムラが観察されず、その外観を損ねることがない。本発明の隠蔽性フィルムは、包装材料を構成するための素材として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、実施例２４の隠蔽性フィルムを用いた包装袋のレトルト処理後の外観画像である。

[図2]図２は、比較例６の隠蔽性フィルムを用いた包装袋のレトルト処理後の外観画像である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の隠蔽性フィルムは、酸化チタンを含有するポリアミド樹脂層からなる単層構造のフィルム、または、酸化チタンを含有するポリアミド樹脂層（Ａ層）と酸化チタンを含有しないポリアミド樹脂層（Ｂ層）とからなる複層構造のフィルムであり、いずれの構造のフィルムも、酸化チタンを含有す

るポリアミド樹脂層は、非晶性ポリアミド樹脂を特定量含有するものである。

[0012] 本発明の隠蔽性フィルムが単層構造である場合、隠蔽性フィルムは、結晶性ポリアミド樹脂１０～９４質量％、非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量％、および酸化チタン５～５０質量％を含有し、これらの合計が１００質量％であることが必要である。

また、本発明の隠蔽性フィルムが複層構造である場合、酸化チタンを含有するポリアミド樹脂層（Ａ層）は、非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量％、酸化チタン１０～６０質量％、および結晶性ポリアミド樹脂０～８９質量％を含有し、これらの合計が１００質量％であることが必要である。

[0013] 上記のように、本発明の単層構造の隠蔽性フィルムは、結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミド樹脂とを含有する。本発明においては、結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミド樹脂とは、次のように区別する。すなわち、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、窒素雰囲気下で１６℃／分の昇温速度により測定した融解熱量の値が、１ｃａｌ／ｇより大きいポリアミド樹脂を、結晶性ポリアミド樹脂であるとし、１ｃａｌ／ｇ以下のポリアミド樹脂を、非晶性ポリアミド樹脂であるとする。

[0014] [単層構造の隠蔽性フィルム]

本発明の隠蔽性フィルムにおいて用いることができる結晶性ポリアミド樹脂としては、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン４６、ナイロン６９、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン１１、ナイロン１２、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンＭＸＤ６）、およびそれらの混合物や共重合体や複合体等が挙げられる。なかでも、特に、コストパフォーマンスに優れるナイロン６を主成分とすることが、生産性や性能の面で好ましく、結晶性ポリアミド樹脂におけるナイロン６の含有量は、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、１００質量％であることがさらに好ましい。

結晶性ポリアミド樹脂は、溶融時のモノマー生成を抑制する等の目的で、

末端封鎖されていてもよい。末端封鎖剤としては、有機グリシジルエステル、無水ジカルボン酸、安息香酸などのモノカルボン酸、ジアミンなどが用いられる。

[0015] 結晶性ポリアミド樹脂の相対粘度は、特に限定されるものではない。しかし、溶媒として９６％硫酸を用い、温度２５℃、濃度１ｇ／ｄｌの条件で測定した相対粘度が１．５～５．０であることが好ましく、２．５～４．５であることがさらに好ましく、３．０～４．０のであることがいっそう好ましい。結晶性ポリアミド樹脂の相対粘度が１．５未満であると、得られるフィルムの力学的特性が著しく低下しやすくなり、相対粘度が５．０を超えると、フィルムの製膜性に支障をきたしやすくなる。

[0016] 本発明の単層構造の隠蔽性フィルムにおいて、結晶性ポリアミド樹脂の含有量は、１０～９４質量％であることが必要であり、５０～８５質量％であることが好ましい。結晶性ポリアミド樹脂の含有量が１０質量％未満であると、機械物性の低下に加えて、延伸する際に破断頻度が高くなり、生産性が低下しやすくなる。一方、結晶性ポリアミド樹脂の含有量が９４質量％を超えると、酸化チタンを必要量含有させることができず、フィルムの隠蔽度が０．３未満となることがあり、十分な遮光性を得ることができない。

[0017] 本発明の単層構造の隠蔽性フィルムは、上記結晶性ポリアミド樹脂とともに、非晶性ポリアミド樹脂を、１～４０質量％含有することが必要であり、５～２０質量％含有することが好ましい。

非晶性ポリアミド樹脂の含有量が１質量％未満であると、水蒸気バリア性フィルム／隠蔽性フィルム／シーラントフィルムの３層からなる積層体から構成された包装材料に、油と水を含む内容物を充填し、レトルト処理を行った場合、油と接触している部分と水と接触している部分の白色度の差が顕著となり、包装材料全体が濃淡ムラとなる。その濃淡ムラによって包装材料の外観が著しく損なわれ、意匠性が要求される用途では商品価値が低下する。しかしながら、隠蔽性フィルムに非晶性ポリアミド樹脂を１質量％以上含有させると、包装材料に油と水を含む内容物を充填し、レトルト処理を行って

も、油と接触している部分と水と接触している部分の白色度の差がほとんどなくなり、意匠性を損ねるような濃淡ムラの発生を抑制することができる。

一方、非晶性ポリアミド樹脂の含有量が４０質量％を超えると、隠蔽性フィルムの機械物性が著しく低下する。

[0018] 本発明で用いられる非晶性ポリアミド樹脂は、上述のように融解熱量の値が、１ｃａｌ／ｇ以下であるポリアミド樹脂である。非晶性ポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸および／またはイソフタル酸が好ましく、ジアミン成分としては、脂環式ジアミンおよび／または脂肪族ジアミンが好ましい。ジアミン成分の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、４，４′－ジアミノ－ジシクロヘキシレンメタン、イソフォロンジアミンなどが挙げられる。また非晶性ポリアミド樹脂は、上記成分にさらにラクタム成分や、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート成分を共重合させたものでもよい。

市販の非晶性ポリアミド樹脂としては、ＥＭＳ－ＣＨＥＭＩＥ社製の「グリボリーＸＥ３０３８」、「グリボリーＸＥ３６５３」、「Ｇｒｉｌａｍｉｄ」、三井デュポンポリケミカル社製の「シーラーＰＡ３４２６」、三菱エンジニアリングプラスチックス社製の「ノバミッドＸ２１」などが挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

[0019] 本発明の隠蔽性フィルムは、酸化チタンを含有するものであり、単層構造の隠蔽性フィルムにおいては、含有量が５～５０質量％であることが必要であり、１０～３０質量％であることが好ましい。酸化チタンの含有量が５質量％未満であると、フィルムの隠蔽度が０．３未満となることがあり、十分な遮光性を得ることができない。一方、酸化チタンの含有量が５０質量％を超えると、隠蔽性フィルムは、機械物性の低下に加えて、延伸する際に破断頻度が高くなり、生産性が低下しやすくなる。

[0020] 酸化チタンの結晶構造としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルカライト型等が挙げられ、隠蔽性向上の点から、ルチル型が好ましい。

[0021] 酸化チタンは光活性作用を有することが知られている。すなわち、紫外線を照射すると酸化チタン粒子の表面にフリーラジカルが発生する。このフリーラジカルがポリマーマトリックス中に取り込まれると、ポリマー鎖の分解が起こり、フィルムの黄変の要因となる。従って、酸化チタン粒子に表面処理を施すことが好ましい。表面処理としては、無機処理と有機処理がある。

無機処理としては、アルミナ処理、シリカ処理、チタニア処理、ジルコニア処理、酸化錫処理、酸化アンチモン処理、酸化亜鉛処理等が挙げられ、中でもアルミナ処理が好ましい。

有機処理としては、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン等のポリオール系の処理剤や、トリエタノールアミン、トリメチロールアミン等のアミン系の処理剤や、シリコーン樹脂、アルキルクロロシラン等のシリコーン系の処理剤を用いた処理を挙げることができる。

[0022] 酸化チタンの粒径は、特に限定されないが、平均粒径が０．１～０．５μｍであることが好ましく、０．２～０．４μｍであることがより好ましい。平均粒径が０．１μｍ未満であるとポリアミド樹脂中での分散性が低く、酸化チタンの粗大凝集物がフィルム中に散在し、フィルム中にピンホールを生成してその価値を低下させることがある。一方、平均粒径が０．５μｍを超えると、製膜する時にフィルムが破断する頻度が高くなり生産性が低下する傾向がある。

[0023] 酸化チタンをポリアミド樹脂に配合する方法は、特に限定されるものではなく、製造工程の任意の時点でこれを配合することができる。例えば、ポリアミド樹脂の重合時に酸化チタンを添加する方法、ポリアミド樹脂中に酸化チタンを高濃度に練り込んで配合したマスターバッチを製造し、これをポリアミド樹脂に添加して希釈する方法（マスターバッチ法）、ポリアミド樹脂と酸化チタンとを押出機にて溶融混合する方法などが挙げられる。

本発明においては、マスターバッチ法を用いて、フィルム化前に所望の酸化チタン濃度に調整する方法が好ましく採用される。

[0024] 本発明の隠蔽性フィルムは、上記のように、結晶性ポリアミド樹脂と、非

晶性ポリアミド樹脂と、酸化チタンとを含有する単層構造とすることにより、製膜が容易なフィルムとして、良好に使用することができる。

[0025] ［複層構造の隠蔽性フィルム］

一方、隠蔽性フィルムを、酸化チタンを含有するポリアミド樹脂層（Ａ層）の少なくとも片面に、酸化チタンを含有しないポリアミド樹脂層（Ｂ層）が積層された複層構造とすることにより、単層構造のものに比べて機械物性を向上させることができる。複層構造の隠蔽性フィルムにおけるＡ層とＢ層は、それぞれ複数存在していてもよい。

[0026] 複層構造の隠蔽性フィルムのＡ層は、非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量%、酸化チタン１０～６０質量%、および結晶性ポリアミド樹脂０～８９質量%を含有し、これらの合計が１００質量%であることが必要である。Ａ層を構成するこれらの成分として、上記単層構造の隠蔽性フィルムを構成する成分と同じものを使用することができる。

[0027] 複層構造の隠蔽性フィルムのＡ層における非晶性ポリアミド樹脂の含有量は、単層構造の隠蔽性フィルムの場合と同様の理由で、１～４０質量%であることが必要であり、５～２０質量%であることが好ましい。

また複層構造の隠蔽性フィルムのＡ層は、非晶性ポリアミド樹脂を含有することによって、レトルト処理後も、Ｂ層と優れたラミネート強力を有することができる。酸化チタンは、レトルト処理条件下において、凝集することがあり、酸化チタンを含有するフィルム層は、レトルト処理後に、隣接するフィルム層とのラミネート強力が低下することがある。しかしながら、酸化チタンを含有するフィルム層が非晶性ポリアミド樹脂を含有することにより、酸化チタンの凝集を抑制することができ、レトルト処理後も、Ｂ層と優れたラミネート強力を有することができる。

[0028] 複層構造の隠蔽性フィルムは、酸化チタンを含有しないポリアミド樹脂層（Ｂ層）を有するため、Ａ層における酸化チタンの含有量は、単層構造の隠蔽性フィルムの場合より多く、１０～６０質量%であることが必要であり、１０～５０質量%であることがより好ましい。酸化チタン含有量が１０質量

％未満であると、十分な隠蔽度が得られない。一方、６０質量％を超えると、複層構造のフィルムを延伸する際に破断頻度が高くなって、生産性が低下しやすくなる。

酸化チタンをポリアミド樹脂に配合する方法として、上記単層構造の隠蔽フィルムの場合と同じ方法を採ることができる。

[0029] 複層構造の隠蔽性フィルムのＡ層は、上記のように、非晶性ポリアミド樹脂と酸化チタンとを含有することが必要であり、結晶性ポリアミド樹脂を含有しなくてもよい。しかしながら、隠蔽性フィルムの機械物性を向上させるために、Ａ層は結晶性ポリアミド樹脂を含有することが好ましい。したがって、隠蔽性フィルムのＡ層における結晶性ポリアミド樹脂の含有量は、０～８９質量％であり、１０～８９質量％であることが好ましく、３０～８５質量％であることがより好ましい。

[0030] また、複層構造の隠蔽性フィルムのＢ層は、ポリアミド樹脂にて構成されるものであり、酸化チタンは含有しない。Ｂ層を構成するポリアミド樹脂としては、前述の結晶性ポリアミド樹脂や非晶性ポリアミド樹脂が挙げられ、なかでも、特に、コストパフォーマンスに優れるナイロン６を主成分とすることが、生産性や性能の面で好ましく、Ｂ層を構成するポリアミド樹脂におけるナイロン６の含有量は、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、１００質量％であることがさらに好ましい。

[0031] 複層構造の隠蔽性フィルムにおける、Ａ層の厚み（Ａ層が複数ある場合はそれらの合計）と、Ｂ層の厚み（Ｂ層が複数ある場合はそれらの合計）との比率（Ａ／Ｂ）は、１／４～６／１であることが好ましい。Ａ層とＢ層の厚み比率がこの範囲であると、隠蔽性等の物性を調整しやすく、また十分な機械物性を持たせることが可能である。

[0032] 複層構造の隠蔽性フィルムにおける層構成としては、（Ａ）／（Ｂ）の２種２層や、（Ｂ）／（Ａ）／（Ｂ）、（Ａ）／（Ｂ）／（Ａ）などの２種３層や、（Ｂ）／（Ａ）／（Ｂ）／（Ａ）／（Ｂ）などの２種５層などが挙げ

られる。その中でも、厚み制御が簡単であり、しかも機械物性等のバランスに優れることから、外層にＢ層を配した（Ｂ）／（Ａ）／（Ｂ）の２種３層が望ましい。

また酸化チタンを含有しないＢ層を外層とすることにより、フィルム表面に酸化チタンが滲みだすのを防ぐことができ、しかも表面平滑性を持たせることが可能である。それにより、ポリアミド樹脂が本来持っている印刷適性・半調特性を失うことがない隠蔽性フィルムを得ることができる。

[0033] ［添加剤］

本発明の隠蔽性フィルムは、酸化チタンを含有するものであり、酸化チタンは、上記のように、光活性作用を有して、フィルムの黄変の要因となるものである。したがって、この作用を抑制するために、隠蔽性フィルムは、酸化チタンとともにヒンダードアミン系光安定剤を含有することが好ましい。

ヒンダードアミン系光安定剤の含有量は、単層構造の隠蔽性フィルムにおいても、また複層構造の隠蔽性フィルムのＡ層においても、結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミド樹脂と酸化チタンの合計１００質量部に対して、０．０１～２質量部であることが好ましく、０．１～１質量部であることがより好ましい。

ヒンダードアミン系光安定剤の含有量が０．０１質量部未満であると、酸化チタンへの紫外線照射によって生じるラジカル（アルキルラジカル、パーオキシラジカル等）が引き起こす光酸化反応をより効果的に抑止することができず、耐候性が不十分となり、酸化劣化による引張強度や引張伸度の低下が生じることがある。一方、含有量が２質量部を超えると、ブリードアウト等の不具合を生じることがある。

本発明において使用されるヒンダードアミン系光安定剤は、紫外線の照射によって生じるラジカルをトラップすることにより、光酸化反応を抑止する光安定剤であればよく、例えば、ヒンダードピペリジン骨格を有する化合物などが例示される。具体的には、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）［［３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒ

ドリキシフェニル］メチル］ブチルマロネート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ポリ［{６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル}｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ}ヘキサメチレン｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ}]などが挙げられる。

[0034] 本発明の隠蔽性フィルムは、必要に応じて、フィルムの性能に悪影響を与えない範囲で、酸化チタン以外の顔料、ヒンダードアミン系光安定剤以外の光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、無機微粒子等の各種の添加剤を、１種あるいは２種以上含有することができる。

また、隠蔽性フィルムは、フィルムのスリップ性を向上させるなどの目的で、滑剤を含有していてもよい。滑剤としては、無機系滑剤、有機系滑剤いずれも用いることができる。滑剤の具体例としては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、層状ケイ酸塩、エチレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。中でも、シリカが好ましい。滑剤の含有量は、ポリアミド樹脂の０．０１～０．３質量％であることが好ましい。

[0035] ［物性］

本発明の隠蔽性フィルムの隠蔽度は、０．３以上であることが好ましく、０．４以上であることがより好ましく、０．５以上であることがさらに好ましい。隠蔽度が０．３未満では、隠蔽性および遮光性が不十分となるため、内容物が透けて見えてしまうことがあり、また、油等を含む内容物は酸化劣化しやすくなり、好ましくない。隠蔽性フィルムの隠蔽度を０．３以上とするためには、酸化チタン含有量を本発明で規定する範囲で調整するとともに

、隠蔽性フィルムの厚みを調整すればよい。

本発明において、隠蔽度とは、光学濃度計により測定される光学濃度（Ｏ．Ｄ．）を意味する。この値が大きいほど隠蔽性が高い。

[0036] 本発明の複層構造の隠蔽性フィルムにおいて、１２０℃、３０分間のレトルト処理した後の、Ａ層とＢ層とのラミネート強力は、３．０Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましい。ラミネート強力が３．０Ｎ／ｃｍ未満であると、熱水処理後、特にレトルト処理後の包装材料において、デラミネーションが発生する可能性が高くなる。

上述のように、酸化チタンは、レトルト処理条件下において、凝集することがあり、酸化チタンを含有するフィルム層は、レトルト処理後に、隣接するフィルム層とのラミネート強力が低下することがある。しかしながら、酸化チタンを含有するＡ層が非晶性ポリアミド樹脂を含有することにより、酸化チタンの凝集を抑制することができ、レトルト処理後も、Ｂ層と優れたラミネート強力を有することができる。

[0037] 本発明の隠蔽性フィルムの引張強度は、１８０ＭＰa以上であることが好ましく、１９０～２２０ＭＰａであることがより好ましい。引張強度が１８０ＭＰａ未満であると、十分な機械強度が得られない。

また本発明の隠蔽性フィルムの引張伸度は、引張強度と同様の観点から、８０％以上であることが好ましく、９０～１２０％であることがより好ましい。

[0038] 本発明の隠蔽性フィルムの厚みは、必要な隠蔽度や、目的とする機械強度や、目的とする白色度などに応じて適宜選択できる。本発明の隠蔽性フィルムを包装材料に供する場合には、その厚みは、機械的強度やハンドリングのしやすさの観点から、１０～３０μｍであることが好ましく、１５～３０μｍであることがより好ましい。厚みが１０μｍ未満であると、十分な機械強度が得られない。

[0039] ［製造方法］

本発明の隠蔽性フィルムは、以下の方法などにより製造することができる

。

[0040] 単層構造の隠蔽性フィルムは、例えば、結晶性ポリアミド樹脂、非晶性ポリアミド樹脂および酸化チタンを押出機で加熱溶融してＴダイよりフィルム状に押出し、エアーナイフキャスト法、静電印加キャスト法など公知のキャスティング法により回転する冷却ドラム上で冷却固化して未延伸フィルムを製膜し、この未延伸フィルムに延伸処理を施すことで製造することができる。

複層構造の隠蔽フィルムは、例えば、第１の押出機からＡ層を構成する成分を押出し、第２の押出機からＢ層を構成する成分を押出し、これらの成分をダイス中で、所望の層構成になるように重ね合わせて、複層構造の未延伸フィルムを製膜したのち、上記同様の処理を施すことで製造することができる。

[0041] 十分な機械物性を保持するために、本発明の隠蔽性フィルムは、延伸フィルムであることが好ましい。延伸前のフィルムが配向していると、後工程で延伸性が低下することがあるため、延伸前のフィルムは、実質的に無定形、無配向の状態であることが好ましい。

延伸フィルムの延伸倍率は、一軸延伸の場合は１．５倍以上が好ましい。縦横二軸延伸の場合は、縦横に各々１．５倍以上が好ましく、面積倍率で通常３倍以上、好ましくは面積倍率にして６～２０倍、より好ましくは、６．５～１３倍である。この範囲とすることで、優れた機械物性のフィルムを得ることが可能である。

[0042] フィルムの延伸方法は、特に限定されないが、同時二軸延伸方法が好ましい。

同時二軸延伸方法を適用すると、一般に、機械的特性、光学特性、熱寸法安定性、耐ピンホール性などの実用特性をフィルムに兼備させることができる。

同時二軸延伸方法が好ましい他の理由として、縦延伸の後に横延伸を行う逐次二軸延伸方法では、縦延伸時にフィルムの配向結晶化が進行して横延伸

時のポリアミド樹脂の延伸性が低下することにより、酸化チタン濃度が高い場合にフィルムの破断頻度が高くなる傾向がある点を挙げることができる。

二軸配向ポリアミド系樹脂フィルムは二軸配向ポリエステル系樹脂フィルムと比較して寸法安定性が低い。このため、一般的には、包装袋として用いる際にカール現象が発生して、自動充填装置が袋を正確に掴んで袋口を開口させることができず、食品等の内容物が漏洩してしまう問題がある。このような現象は、逐次二軸延伸法では顕著に現れる。そして、フィルムの幅方向に沿った端部ほどそのような現象が大きくなるため、フィルム端部と中心部に近い所とを半切して合わせる包装袋では、収縮率差が起こり、袋の表側の寸法と裏側の寸法が異なるために、カール現象が発生する。このカール現象を抑制するために、幅方向に均一な物性を有するフィルムであるところの、いわゆるボーイングの抑制されたフィルムを製造できる、同時二軸延伸方法を採ることが望ましい。

[0043] 延伸処理工程を経たフィルムは、延伸処理が行われたテンター内において１５０～２２０℃の温度で熱固定され、必要に応じて０～１０％、好ましくは２～６％の範囲で、縦方向および／または横方向の弛緩処理が施される。

得られる隠蔽性フィルムの熱収縮率を低減するためには、熱固定時間の温度および時間を最適化することだけでなく、熱弛緩処理を熱固定処理の最高温度より低い温度で行うことが望ましい。

[0044] こうして得られた単層または複層構造の遮蔽性フィルムには、必要に応じて、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよい。

[0045] ［積層体］

本発明の積層体は、隠蔽性フィルムの一方の面に水蒸気バリア性フィルムが積層され、他方の面にシーラントフィルムが積層されたものである。

隠蔽性フィルムにシーラントフィルムを積層してヒートシール性を付与することで、積層体は、包装袋を構成したり、トレー包装の蓋材などとして使用することができる。

シーラントフィルムを構成する樹脂としては、従来から知られた樹脂が使

用でき、例えば、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）や高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）などのポリエチレン、酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン－ビニルアセテート共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、アイオノマーなどのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。中でもポリエチレン樹脂、酸変性ポリエチレン樹脂が好ましく、特に酸変性ポリエチレン樹脂が、包装材料において低温ヒートシール性が得られる点で最も好ましい。これらは、単独で用いても、他の樹脂や成分と共重合や溶融混合して用いても、また変性などを行って用いてもよい。

シーラントフィルムは、これらの樹脂成分を含むものであり、単層であっても多層であってもよい。シーラントフィルムの厚みは用途に応じて決められるが、一般的には１５～２００μｍである。

[0046] また、隠蔽性フィルムに水蒸気バリア性フィルムを積層することによって、積層体は水蒸気バリア性を有することができる。

水蒸気バリア性フィルムとしては、シリカ蒸着、アルミナ蒸着、シリカアルミナ２元蒸着などを用いた蒸着フィルムや、塩化ビニリデン系樹脂、変性ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ＭＸＤナイロンなどからなる有機バリアフィルムが挙げられる。ゾルゲル法によって得られるシリカ系（無機－有機のハイブリッド）のバリアフィルムでもよい。

バリア性の点から、シリカ蒸着やアルミナ蒸着等を用いた蒸着フィルムが好ましく、その厚みは特に限定されないが、経済的な面から３～５０μｍの範囲が好ましい。

[0047] 水蒸気バリア性フィルムは、水蒸気透過度が７０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（４０℃、９０％ＲＨ）以下であることが好ましく、２０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以下であることがより好ましく、１０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以下であることがさらに好ましい。水蒸気透過度が７０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（４０℃、９０％ＲＨ）を超える場合には、実用上、レトルト用途等に用いることが難しい。

[0048] 市販の蒸着フィルムとしては、大日本印刷社製の「ＩＢシリーズ」、凸版

印刷社製の「ＧＬ、ＧＸシリーズ」、東レフィルム加工社製の「バリアロックス」、三菱樹脂社製の「テックバリア」、尾池工業社製の「ＭＯＳ」、東洋紡社製の「エコシアール」などが挙げられる。また市販の有機バリアフィルムとしては、クラレ社製の「クラリスタ」、呉羽化学工業社製の「ベセーラ」、三菱樹脂社製の「スーパーニール」、興人社製の「コーバリア」、ダイセル社製の「セネシ」などが挙げられる。

[0049] 隠蔽性フィルムに、シーラントフィルムや水蒸気バリア性フィルムを積層する方法として、ドライラミネーション法、ウエットラミネーション法、無溶剤ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法などのラミネーション法や、二つ以上の樹脂層を同時に押出し積層する共押し出し法、コーターなどで膜を生成するコーティング法などが挙げられるが、密着性、耐熱性、耐水性などを勘案するとドライラミネーション法が好ましい。

[0050] 隠蔽性フィルムに、シーラントフィルムや水蒸気バリア性フィルムを積層する際に使用される接着剤としては、イソシアネート系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、ポリオレフィン系、アルキルチタネート系等の接着剤が挙げられる。これらの中で密着性、耐熱性、耐水性などの効果を勘案すると、イソシアネート系、ポリウレタン系、ポリエステル系の接着剤が好ましく、イソシアネート化合物、ポリウレタンおよびウレタンプレポリマーの１種または２種以上の混合物および反応生成物；ポリエステル、ポリオールおよびポリエーテルの１種または２種以上とイソシアネートとの混合物および反応生成物；またはこれらの溶液または分散液であることが好ましい。また、本発明の包装材料の使用形態に応じて、ボイル処理可能である接着剤やレトルト処理可能である接着剤などを用いることができる。

[0051] 接着剤を隠蔽性フィルムに塗布する方法は特に限定されないが、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、エアーナイフコーティング等の通常の方法を用いることができる。

接着剤の固形分濃度は、塗装装置や乾燥・加熱装置の仕様によって適宜変

更され得るものであるが、あまりに希薄な溶液では、ラミネート強力が低くなることがある。一方、固形分濃度が高すぎると、均一な接着剤が得にくく、塗装性に問題を生じ易い。この様な観点から、接着剤の固形分濃度は、５～５０質量％であることが好ましい。

接着剤層の厚みは、密着性を充分高めるために、０．０５～５．０μｍであることが好ましく、特にドライラミネーション法により接着剤が塗布される場合は、１．０～５．０μｍであることか好ましい。

[0052] ［包装材料］

本発明の包装材料は、水蒸気バリア性フィルム／隠蔽性フィルム／シーラントフィルムの３層を有する積層体によって構成されたものである。

包装材料の形態としては、包装袋、シート、トレー、ケース、真空パック包装、蓋材、カートン包装、ラベル、窓材、コンテナ、アンプル包装などが挙げられ、包装袋の形態としては、三方シール袋、四方シール袋、ピロー袋、スタンディングパウチ、ロケット包装袋などが挙げられる。

本発明の包装材料は、包装袋とした場合に、特に顕著な効果を奏する。すなわち、この包装袋に油と水を含む内容物を充填しレトルト処理を行った際に、油と接触している部分と水と接触している部分の白色度の差がきわめて小さくなるので、外観が損なわれるような濃淡差が発生しない。具体的には、油と接触している部分と水と接触している部分の後述する白色度の差を１未満とすることができる。

[0053] 本発明の包装材料は、例えば、果物、ジュース、飲料水、酒、調理食品、水産練り製品、冷凍食品、肉製品、煮物、餅、スープ、調味料等の各種の飲食品；液体洗剤；化粧品；化成品といった内容物を充填包装することができる。特に、酸化劣化の影響を受けやすい油を含んだ製品の包装に適しており、店頭での商品陳列時に太陽光や蛍光灯光に晒されるような条件下で効果を発揮することができる。

実施例

[0054] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれら

の実施例に限定されるものではない。

[0055] １．測定方法

（１）厚み

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により隠蔽性フィルムの断面の観察を行って、その総厚みや各層の厚みを測定した。

[0056] （２）隠蔽度

マクベス社製光学濃度計ＴＲ９３２を用い、直径３ｍｍの透過ノズルを使用して測定される隠蔽性フィルムの光学濃度（Ｏ．Ｄ．）を隠蔽度とした。

[0057] （３）引張強度および引張伸度

島津製作所社製ＤＳＳ－５００型オートグラフを使用し、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準じて、隠蔽性フィルムの引張強度、引張伸度を、フィルムのＭＤ、ＴＤの二方向について測定し、平均値で評価した。測定は、２３℃、５０％ＲＨの環境下に２時間以上放置した試料について、２３℃、５０％ＲＨの条件下で実施した。

[0058] （４）延伸性

隠蔽性フィルムを延伸して１０００ｍ製膜する間に、破断の発生する回数が２回未満である場合は、延伸性が○であると評価し、２回以上である場合は、延伸性が×であると評価した。

[0059] （５）耐候性

隠蔽性フィルムに、ＡＴＬＡＳ社製Ｃｉ４０００を用いて、ＩＳＯ４８９２－２に準じ、光源：キセノンランプ、放射照度：３４０ｎｍ、０．５５Ｗ／ｍ^{2}、温度：６０℃、相対湿度：６５％、照射時間：３００時間の条件にて、紫外線照射を行った。

紫外線照射後の隠蔽性フィルムの引張強度および引張伸度を上記（３）に記載の方法で測定し、紫外線照射されていない隠蔽性フィルムのそれらも用いて、次式のようにして保持率を算出した。

引張強度保持率（％）＝（紫外線照射後の隠蔽性フィルムの引張強度／紫外線照射されていない隠蔽性フィルムの引張強度）×１００

引張伸度保持率（％）＝（紫外線照射後の隠蔽性フィルムの引張伸度／紫外線照射されていない隠蔽性フィルムの引張伸度）×１００

隠蔽性フィルムの耐候性を、以下の基準で評価した。

○：引張強度・引張伸度保持率が８０％以上

×：引張強度・引張伸度保持率が８０％未満

[0060] （６）レトルト処理後の外観評価（濃淡ムラ）

作成した三方袋に、植物性油（日清オイリオ社製、サラダ油）５０ｇと、水５０ｇを充填し密封し、高温高圧調理殺菌装置（日阪製作所社製ＲＣＳ－６０ＳＰＸＴＧ）を使用して、温度１２０℃、圧力１．８ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件下、熱水シャワー式で３０分間レトルト処理を実施した。

油と接触している部分の白色度Ｌ（ｏｉｌ）と、水と接触している部分の白色度Ｌ（ｗａｔｅｒ）とを、日本電色工業社製の分光式色差計ＳＥ－６０００を用い、反射法によって、ＪＩＳＺ８７２９の試験方法にて測定した。

Ｌ（ｏｉｌ）－Ｌ（ｗａｔｅｒ）の絶対値が１未満である場合は、濃淡ムラとして確認することができないため、外観が○であると評価し、絶対値が１以上である場合は、濃淡ムラとして目視することができるため、外観が×であると評価した。

濃淡ムラが確認できない、外観評価が○である包装袋の外観画像の例を図１に示した。また、明瞭な濃淡ムラが目視確認でき、外観評価が×である包装袋の外観画像の例を図２に示した。

[0061] （７）レトルト処理後のラミネート性能

作成した三方袋に、純水１００ｍｌを充填し密封し、高温高圧調理殺菌装置（日阪製作所社製ＲＣＳ－６０ＳＰＸＴＧ）を使用して、温度１２０℃、圧力１．８ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件下、熱水シャワー式で３０分間レトルト処理を実施した。

レトルト処理された三方袋を構成する積層体を、ＭＤ１００ｍｍ×ＴＤ１５ｍｍの短冊に裁断し、隠蔽性フィルムとシーラントフィルムとの間をピンセットでＭＤに３０ｍｍ剥離して、ラミネート強力測定用試験片を作成した

。

試験片を、２３℃、５０％ＲＨの環境下に２時間以上放置した後、５０Ｎ測定用ロードセルとサンプルチャックとを取り付けた島津製作所社製ＡＳ－１Ｓ型オートグラフを用い、剥離したそれぞれのフィルムの端部を固定した後、試験片が「Ｔ型」に保たれるようにしながら、引張速度３００ｍｍ／ｍｉｎにてＭＤに３０ｍｍ剥離した。２０点の試験片について、剥離の際の強力を測定し、それらの平均値をラミネート強力とした。ラミネート強力が、３．０Ｎ／ｃｍ以上であった場合は○（良好）と評価し、３．０Ｎ／ｃｍ未満の場合は×（不良）と評価した。

また、ラミネート強力測定によって現われた剥離界面の特定を行い、酸化チタン含有層内にて剥離された試験片の数が１点以下である場合は○、２点以上である場合は×と評価した。

[0062] （８）水蒸気透過度

積層体を構成する水蒸気バリア性フィルムの水蒸気透過度は、ＪＩＳ Ｋ－７１２９Ｂ法に記載の方法に準じて、モコン社製ＰＥＲＭＡＴＲＡＮ－Ｗ ３／３３を用いて、温度４０℃、湿度９０％ＲＨの条件下で測定した。単位はｇ／（$ｍ^2$・ｄａｙ）である。

[0063] ２．原料

下記の実施例・比較例において使用した原料は、以下のとおりである。

（１）ナイロン６樹脂

・ユニチカ社製　Ａ１０３０ＢＲＦ、相対粘度３．０

（２）ＭＸナイロン樹脂（ＭＸＤ－６）

・三菱瓦斯化学社製　ＭＸナイロン－Ｓ　Ｓ６０１１、相対粘度２．７

（３）非晶性ポリアミド樹脂

・ＥＭＳ－ＣＨＥＭＩＥ社製　ＸＥ－３０３８（ジアミン：ヘキサメチレンジアミン、４、４′－ジアミノ－３，３′－ジメチル－ジシクロヘキシレンメタン、ジカルボン酸：テレフタル酸、イソフタル酸）

・ＥＭＳ－ＣＨＥＭＩＥ社製　グリボリーＧ２１（ジアミン：ヘキサメチレ

ンジアミン、ジカルボン酸：テレフタル酸、イソフタル酸）（ガラス転移温度：１２５℃）

（４）ポリアミドエラストマー樹脂（ＰＡエラストマー）

・旭化成社製　タフテック　Ｍ１９１３（Ｍ－ＳＥＢＳ、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（変性タイプ））（分解開始温度：２４５℃）

（５）酸化チタン

・デュポン社製Ｔｉ－Ｐｕｒｅ（ルチル型、平均粒径０．３５μｍ）

（６）酸化チタンマスターバッチ

ナイロン６樹脂４０質量部と酸化チタン６０質量部とをドライブレンドし、得られたブレンド物を、シリンダー設定温度２５０℃で３０ｍｍ径の２軸押出機で溶融混練し、ストランド状に押出し、冷却、固化後、切断した。得られたペレットを酸化チタンマスターバッチとして使用した。

[0064] （７）ヒンダードアミン系光安定剤（ＨＡＬＳ）

・チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製　ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ　２０２０　ＦＤＬ

[0065] （８）水蒸気バリア性フィルム

・バリアＰＥＴフィルム：東レフィルム加工社製　ＶＭ－ＰＥＴ１０１１ＨＧ－ＣＲ（蒸着層：アルミナ、水蒸気透過度：１．５ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（４０℃、９０％ＲＨ））

・バリアナイロンフィルム：東洋紡社製　エコシアールＶＮ４００（蒸着層：シリカ／アルミナ、水蒸気透過度：２ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（４０℃、９０％ＲＨ））

（９）シーラントフィルム

・ＣＰＰフィルム：東セロ社製　無延伸ポリプロピレンフィルム　ＲＸＣ－２１（厚み５０μｍ）

[0066] 実施例１

ナイロン６樹脂８９質量部と、非晶性ポリアミド樹脂（ＸＥ－３０３８）１質量部と、酸化チタン１０質量部と、ヒンダードアミン系光安定剤０．５

質量部とをブレンドし、シリンダー温度２６０℃に設定した単軸押出機に供給して溶融し、Ｔダイより押出し、設定温度２０℃の冷却ロールに接触させて、厚さ１８０μｍの未延伸シートを得た。

得られた未延伸シートを５０℃に調整した温水槽に２分間浸漬し、次いで同時二軸延伸機にて延伸温度１８０℃で縦３倍、横３．３倍に延伸し、２００℃で５秒間の熱処理を行い、さらに横方向に５％の弛緩処理を行い、冷却して、厚さ１８μｍの単層構造の隠蔽性フィルムを得た。

[0067] 得られた隠蔽性フィルムの片面にコロナ放電処理を実施し、そのコロナ処理面に、接着剤（三井化学ポリウレタン社製　タケラックＡ－５２５／タケネートＡ－５２　二液型）を塗布し、塗布したフィルムを８０℃の熱風乾燥機で１０秒間乾燥させて、接着剤塗布量が４ｇ／ｍ²となるようにした。その接着剤塗布面に対して、水蒸気バリア性フィルムとして、バリアＰＥＴフィルムをニップロールにて貼り合わせて（ニップ条件：８０℃）、隠蔽性フィルムとバリアＰＥＴフィルムとのラミネートフィルムを得た。

さらにそのラミネートフィルムの隠蔽性フィルム面にコロナ放電処理を施し、そのコロナ処理面に、上記同様、接着剤を塗布し、乾燥させた。その接着剤塗布面に対して、シーラントフィルムを、そのコロナ処理面が重なるようにしてニップロールにより貼り合わせ（ニップ条件：８０℃）、４０℃の雰囲気で７２時間エージングした。これによって、バリアＰＥＴフィルム／隠蔽性フィルム／シーラントフィルムの３層からなる積層体を得た。

[0068] 得られたバリアＰＥＴフィルム／隠蔽性フィルム／シーラントフィルムの３層からなる積層体を、外寸ＭＤ３００ｍｍ、ＴＤ２００ｍｍの大きさに切り出し、富士インパルス社製インパルスシーラーを用いて、包装材料として、外寸ＭＤ１５０ｍｍ、ＴＤ２００ｍｍ、シール幅１０ｍｍの三方袋を作成した。

[0069] 実施例２～３、５～１３、１５～１６、比較例１～５

結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミド樹脂の種類や配合割合、酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤の配合割合、フィルムの厚み等を表１記

載のように変更した以外は実施例１と同様の操作により、単層構造の隠蔽性フィルム、積層体および包装材料を作成した。なお、比較例５は、非晶性ポリアミド樹脂に代えてポリアミドエラストマー樹脂を用いた。

[0070] 実施例４

水蒸気バリア性フィルムを、バリアＰＥＴフィルムからバリアナイロンフィルムに変更した以外は実施例３と同様の操作により積層体および包装材料を得た。

[0071] 実施例１４

未延伸シートの延伸に際して、縦方向に延伸温度６０℃、延伸倍率２．８倍で延伸し、次いで、横方向に３．５倍に逐次延伸した以外は、実施例１３と同様の操作により、隠蔽性フィルム、積層体および包装材料を得た。

[0072] 実施例１７

酸化チタンの代わりに、酸化チタンマスターバッチを用い、また結晶性ポリアミド樹脂の配合量を変更した以外は実施例２と同様の操作により、単層構造の隠蔽性フィルム、積層体および包装材料を作成した。

[0073] 実施例１８

第１の押出機に、ナイロン６樹脂８９質量部と、非晶性ポリアミド樹脂（ＸＥ－３０３８）１質量部と、酸化チタン１０質量部と、ヒンダードアミン系光安定剤０．５質量部とをブレンドしてから投入し、２６０℃で溶融押出した。一方、第２の押出機に、ナイロン６樹脂を投入し、２６０℃で溶融押出した。第１および第２の押出機でそれぞれ溶融した２種の樹脂をダイス中で重ね合わせて、第１の押出機由来の、酸化チタンを含有するＡ層と、第２の押出機由来の、酸化チタンを含有しないＢ層とからなる、Ｂ／Ａ／Ｂの三層構成のシートをＴダイから押し出した。これを、表面温度２０℃の冷却ロールに密着させて、各層の厚み（Ｂ／Ａ／Ｂ）が４０／１００／４０（μｍ）であり、総厚みが１８０μｍである未延伸シートを得た。

得られた未延伸シートを５０℃に調整した温水槽に２分間浸漬し、その後に同時二軸延伸機にて延伸温度１８０℃で縦３倍、横３．３倍に延伸し、２

００℃で５秒間の熱処理を行い、さらに横方向に５％の弛緩処理を行い、冷却して、二軸延伸された厚さ１８μｍの複層構造の隠蔽性フィルムを得た。この隠蔽性フィルムの各層の厚み（Ｂ／Ａ／Ｂ）は４／１０／４（μｍ）であった。

[0074] 得られた隠蔽性フィルムを用いた以外は実施例１と同様にして、バリアＰＥＴフィルム／隠蔽性フィルム／シーラントフィルムの３層からなる積層体を得、得られた積層体を用いて、包装材料を作成した。

[0075] 実施例１９～２４、２６～３２、比較例６～１０

Ａ層に用いる結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミドの種類と配合割合、酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤の配合割合、Ａ層とＢ層の層構成等を表２記載のように変更した以外は実施例１８と同様の操作により、複層構造の隠蔽フィルム、積層体および包装材料を作成した。なお、実施例２３ではＡ層に結晶性ポリアミド樹脂を配合しなかった。また、比較例１０では、非晶性ポリアミド樹脂に代えてポリアミドエラストマー樹脂を用いた。

[0076] 実施例２５

水蒸気バリア性フィルムを、バリアＰＥＴフィルムからバリアナイロンフィルムに変更した以外は実施例２４と同様の操作により、積層体および包装材料を作成した。

[0077] 実施例３３

酸化チタンの代わりに、酸化チタンマスターバッチを用い、またＡ層の結晶性ポリアミド樹脂の配合量を変更した以外は実施例１９と同様の操作により、複層構造の隠蔽フィルム、積層体および包装材料を作成した。

[0078] 実施例１～１７、比較例１～５で得られた単層構造の隠蔽性フィルム、積層体、包装材料について、組成や特性などを表１に示す。

また実施例１８～３３、比較例６～１０で得られた複層構造の隠蔽性フィルム、積層体、包装材料について、組成や特性などを表２に示す。

[0079]

［表1］

		単層構造の隠蔽性フィルム														積層体	包装材料
		組成						厚み	二軸延伸方法	特性						構成	特性
		結晶性ポリアミド樹脂		非晶性ポリアミド樹脂		酸化チタン	HALS			隠蔽度	引張強度	引張伸度	延伸性	耐候性（保持率）		水蒸気バリア性フィルム	レトルト処理後の外観評価（濃淡ムラ）
		種類	質量部	種類	質量部	質量部	質量部	μm			MPa	%		引張強度	引張伸度	種類	
実施例	1	ナイロン6	89	XE−3038	1	10	0.5	18	同時	0.38	220	100	○	○	○	PET系	○
	2	ナイロン6	70	XE−3038	20	10	0.5	18	同時	0.38	195	109	○	○	○	PET系	○
	3	ナイロン6	50	XE−3038	40	10	0.5	18	同時	0.38	190	115	○	○	○	PET系	○
	4	ナイロン6	50	XE−3038	40	10	0.5	18	同時	0.38	190	115	○	○	○	ナイロン系	○
	5	ナイロン6	85	XE−3038	10	5	0.05	18	同時	0.30	240	110	○	○	○	PET系	○
	6	ナイロン6	60	XE−3038	10	30	0.5	18	同時	0.70	210	100	○	○	○	PET系	○
	7	ナイロン6	40	XE−3038	10	50	0.5	18	同時	1.20	189	92	○	○	○	PET系	○
	8	ナイロン6	10	XE−3038	40	50	0.5	18	同時	1.20	183	88	○	○	○	PET系	○
	9	ナイロン6	94	XE−3038	1	5	0.5	18	同時	0.34	245	121	○	○	○	PET系	○
	10	ナイロン6	80	XE−3038	10	10	0.5	10	同時	0.32	200	108	○	○	○	PET系	○
	11	ナイロン6	80	XE−3038	10	10	1	18	同時	0.38	221	108	○	○	○	PET系	○
	12	ナイロン6	80	XE−3038	10	10	2	30	同時	0.45	230	125	○	○	○	PET系	○
	13	ナイロン6	80	G21	10	10	0.5	18	同時	0.38	212	109	○	○	○	PET系	○
	14	ナイロン6	80	G21	10	10	0.5	18	逐次	0.42	235	95	○	○	○	PET系	○
	15	MXD−6	50	XE−3038	40	10	0.5	18	同時	0.40	192	108	○	○	○	PET系	○
	16	ナイロン6	80	G21	10	10	—	18	同時	0.38	213	111	○	×	×	PET系	○
	17	ナイロン6	70	XE−3038	20	10*	0.5	18	同時	0.39	197	110	○	○	○	PET系	○
比較例	1	ナイロン6	90	−	−	10	0.5	18	同時	0.38	220	102	○	○	○	PET系	×
	2	ナイロン6	40	XE−3038	50	10	0.5	18	同時	0.38	150	60	○	○	○	PET系	○
	3	ナイロン6	87	XE−3038	10	3	0.5	18	同時	0.24	246	106	○	○	○	PET系	○
	4	ナイロン6	35	XE−3038	10	55	0.5	18	同時	−	160	70	×	○	○	PET系	○
	5	ナイロン6	80	PAエラストマー	10	10	0.5	18	同時	0.38	223	112	○	○	○	PET系	×

*:酸化チタンマスターバッチを使用

[0080]

[表2]

		複層構造の隠蔽性フィルム A層 結晶性ポリアミド樹脂 種類	結晶性ポリアミド樹脂 質量部	非晶性ポリアミド樹脂 種類	非晶性ポリアミド樹脂 質量部	酸化チタン 質量部	HALS 質量部	B層 ナイロン6 質量%	層構成	厚み 各層厚み μm	厚み 総厚み μm	二軸延伸方法	特性 隠蔽度	引張強度 MPa	引張伸度 %	延伸性	耐候性（保持率） 引張強度	耐候性（保持率） 引張伸度	レトルト処理後のラミネート性能 強力 N/cm	強力 評価	剥離界面	積層体 構成 水蒸気バリア性フィルム 種類	包装材料 特性 レトルト処理後の外観評価（濃淡ムラ）
実施例	18	ナイロン6	89	XE-3038	1	10	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.30	235	111	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	19	ナイロン6	80	XE-3038	10	10	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.33	231	125	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	20	ナイロン6	50	XE-3038	40	10	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.32	198	134	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	21	ナイロン6	60	XE-3038	10	30	1	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.54	228	109	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	22	ナイロン6	30	XE-3038	10	60	2	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	1.02	194	113	○	○	○	7.1	○	○	PET系	○
	23	－	－	XE-3038	40	60	2	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	1.02	190	100	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	24	ナイロン6	35	XE-3038	15	50	0.5	100	B/A/B	6/6/6	18	同時	0.37	214	109	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	25	ナイロン6	35	XE-3038	15	50	0.5	100	B/A/B	6/6/6	18	同時	0.37	214	109	○	○	○	7.0	○	○	ナイロン系	○
	26	ナイロン6	30	XE-3038	10	60	1	100	B/A/B	7/4/7	18	同時	0.32	231	110	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	27	ナイロン6	80	XE-3038	10	10	0.5	100	B/A/B	8/9/8	25	同時	0.31	241	127	○	○	○	7.2	○	○	PET系	○
	28	ナイロン6	60	XE-3038	10	30	0.5	100	A/B/A	5/8/5	18	同時	0.41	223	115	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	29	ナイロン6	80	XE-3038	10	10	0.5	100	A/B	9/9	18	同時	0.32	231	110	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	30	ナイロン6	80	G21	10	10	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.31	221	118	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	31	MXD-6	40	XE-3038	10	50	0.5	100	B/A/B	6/6/6	18	同時	0.38	210	105	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	32	ナイロン6	60	XE-3038	10	30	—	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.54	229	111	○	×	×	7.0	○	○	PET系	○
	33	ナイロン6	80	XE-3038	10	10*	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.33	232	127	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
比較例	6	ナイロン6	50	－	－	50	0.5	100	B/A/B	6/6/6	18	同時	0.37	220	110	○	○	○	2.8	×	×	PET系	×
	7	ナイロン6	40	XE-3038	50	10	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.32	170	69	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	8	ナイロン6	85	XE-3038	10	5	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.21	234	110	○	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	9	ナイロン6	25	XE-3038	10	65	2	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	1.05	171	70	×	○	○	7.0	○	○	PET系	○
	10	ナイロン6	80	PAエラストマー	10	10	0.5	100	B/A/B	4/10/4	18	同時	0.32	234	117	○	○	○	7.0	○	○	PET系	×

*：酸化チタンマスターバッチを使用

[0081] 表１、表２に示すように、実施例１～３３では、優れた隠蔽性・機械物性を備えた隠蔽性フィルムが得られ、しかも、この隠蔽性フィルムから構成された包装袋は、実施例２４の隠蔽性フィルムを用いた包装袋のレトルト処理後の外観画像（図１）が示すように、油と水を含む内容物を充填し、レトルト処理を行っても濃淡ムラが発生せず、外観を損ねることがなかった。実施例１６と３２を除いた、ヒンダードアミン系光安定剤を含有する実施例の隠蔽性フィルムは、耐候性に優れるものであった。また実施例１８～３３の複層構造の隠蔽性フィルムは、酸化チタン含有層に非晶性ポリアミド樹脂を含有するため、レトルト処理した後も優れたラミネート強力を有するものであった。

[0082] 比較例１、５、６、１０の隠蔽性フィルムは、優れた機械物性が得られたものの、酸化チタン含有層に非晶性ポリアミド樹脂を含有しないため、この隠蔽性フィルムから構成された包装袋は、比較例６の隠蔽性フィルムを用いた包装袋のレトルト処理後の外観画像（図２）が示すように、包装袋内部において食用油が接触した部分と水が接触した部分とでは、包装体の外観に色調の差が生じており、その差は、明瞭な濃淡ムラとして視覚的に確認された。また、比較例６の複層構造の隠蔽性フィルムでは、酸化チタン含有層に非晶性ポリアミド樹脂を含有しないため、レトルト処理後に酸化チタンが凝集し、ラミネート強力が低いものとなった。

比較例２、７の隠蔽フィルムは、濃淡ムラは発生しなかったものの、非晶性ポリアミド樹脂の含有量が規定量より多いため、機械物性が著しく低く、１８０ＭＰａ以上の引張強度、８０％以上の引張伸度を得ることができなかった。

比較例３、８の隠蔽性フィルムは、濃淡ムラは発生しなかったものの、酸化チタンの含有量が規定量より少ないため、隠蔽度が０．３未満となり、十分な隠蔽性が得られなかった。

比較例４、９の隠蔽性フィルムは、濃淡ムラは発生しなかったものの、酸化チタンの含有量が規定量より多いため、機械物性が低いばかりでなく、延

伸工程におけるフィルム切断頻度が高く、操業性が著しく低いものであって、実用に供することができないものであった。

請求の範囲

［請求項1］　結晶性ポリアミド樹脂１０～９４質量％、非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量％、および酸化チタン５～５０質量％を含有し、これらの合計が１００質量％であることを特徴とする隠蔽性フィルム。

［請求項2］　非晶性ポリアミド樹脂１～４０質量％、酸化チタン１０～６０質量％、および結晶性ポリアミド樹脂０～８９質量％を含有し、これらの合計が１００質量％であるＡ層の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂にて構成され、酸化チタンを含有しないＢ層が積層されていることを特徴とする隠蔽性フィルム。

［請求項3］　隠蔽度が０．３以上であることを特徴とする請求項１または２に記載の隠蔽性フィルム。

［請求項4］　結晶性ポリアミド樹脂の主成分がナイロン６であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

［請求項5］　Ｂ層を構成するポリアミド樹脂の主成分がナイロン６であることを特徴とする請求項２～４のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

［請求項6］　さらにヒンダードアミン系光安定剤を含有し、結晶性ポリアミド樹脂と非晶性ポリアミド樹脂と酸化チタンの合計１００質量部に対して、ヒンダードアミン系光安定剤が０．０１～２質量部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隠蔽性フィルム。

［請求項7］　１２０℃、３０分間のレトルト処理した後の、Ａ層とＢ層とのラミネート強力が、３．０Ｎ／ｃｍ以上であることを特徴とする請求項２～６のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

［請求項8］　同時二軸延伸されたものであることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の隠蔽性フィルム。

［請求項9］　請求項１～８のいずれかに記載の隠蔽性フィルムの一方の面に水蒸気バリア性フィルムが積層され、他方の面にシーラント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10］　水蒸気バリア性フィルムの水蒸気透過度が７０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（

４０℃、９０％ＲＨ）以下であることを特徴とする請求項９記載の積層体。

[請求項11] 請求項９または１０に記載の積層体にて構成されていることを特徴とする包装材料。

[請求項12] 水と油を含む内容物を充填するための請求項１１記載の包装材料。

[請求項13] レトルト処理用途に供されるものである請求項１２記載の包装材料。

[図1]

[図2]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/054442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/00(2006.01)i, *B32B27/34*(2006.01)i, *B65D65/02*(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *C08K3/22*(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)
C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2000-233443 A (Unitika Ltd.), 29 August 2000 (29.08.2000), paragraphs [0002], [0013], [0021]; example 2 (Family: none)	1-13
Y	WO 2010/084846 A1 (Unitika Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims & TW 201037023 A	1-13
Y	JP 2004-107536 A (Toray Industries, Inc.), 08 April 2004 (08.04.2004), claim 3; paragraph [0001] (Family: none)	6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 April, 2013 (08.04.13)	16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3057753 B2 (JSR Corp.), 04 July 2000 (04.07.2000), claims; page 3, left column (Family: none)	1-13
A	JP 2011-026486 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; paragraphs [0066], [0070] (Family: none)	1-13
A	JP 2005-330478 A (Ube Industries, Ltd.), 02 December 2005 (02.12.2005), claims; paragraph [0023] (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５４４４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L77/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B65D65/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(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.　C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y	JP 2000-233443 A（ユニチカ株式会社）2000.08.29,【0002】,【0013】,【0021】,実施例２（ファミリーなし）	1-13
Y	WO 2010/084846 A1（ユニチカ株式会社）2010.07.29, 特許請求の範囲 & TW 201037023 A	1-13
Y	JP 2004-107536 A（東レ株式会社）2004.04.08, 請求項3, 【0001】（ファミリーなし）	6

☑　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　０８．０４．２０１３

国際調査報告の発送日　１６．０４．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　４０５０
井上　政志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
A	JP 3057753 B2（ジェイエスアール株式会社）2000.07.04，特許請求の範囲,第3頁左欄（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2011-026486 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2011.02.10，特許請求の範囲，【0066】，【0070】（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2005-330478 A（宇部興産株式会社）2005.12.02，特許請求の範囲，【0023】（ファミリーなし）	1-13