

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/252926 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01) 桜町1番5号 東レフィルム加工株式会社 高槻事業所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018779 (74) 代理人: 福岡 満 (FUKUOKA Mitsuru);
〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株
(22) 国際出願日: 2024年5月22日(22.05.2024) 式会社東レ知的財産センター Shiga (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
(26) 国際公開の言語: 日本語 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,
(30) 優先権データ: CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
特願 2023-092835 2023年6月6日(06.06.2023) JP EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
特願 2023-103021 2023年6月23日(23.06.2023) JP HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
(71) 出願人: 東レフィルム加工株式会社 LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
(TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) [JP/JP]; MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
〒1030022 東京都中央区日本橋室町3丁 PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
目4番4号 Tokyo (JP). SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (72) 発明者: 徳田 浩忠 (TOKUDA Hirotada); (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
〒5690807 大阪府高槻市桜町1番5号 東レフ 護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
ィルム加工株式会社 高槻事業所内 Osaka (JP). MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
豊島 裕 (TOYOSHIMA Yutaka); 〒5690807 大 ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
阪府高槻市桜町1番5号 東レフィルム加 TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
工株式会社 高槻事業所内 Osaka (JP). 松浦 DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
洋一 (MATSUURA Youichi); 〒5690807 大阪府 IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
高槻市桜町1番5号 東レフィルム加工株 RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
式会社 高槻事業所内 Osaka (JP). 中上 和
城 (CHUJO Kazuki); 〒5690807 大阪府高槻市

(54) Title: POLYPROPYLENE-BASED NON-STRETCHED FILM AND LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれをういた積層体

(57) Abstract: Provided are: a polypropylene-based non-stretched film that has, when used in a packaging bag that is for packaging a retort food and has less number of layers in consideration of the environment, excellent low-temperature heat sealability and high-temperature blocking resistance, excellent bag-making processability, and excellent retort suitability; and a laminate using the same. This polypropylene-based non-stretched film contains, as a main component, a propylene-based random copolymer having a melting temperature peak at 135-145 °C, and has, as a heat seal surface on at least one surface, a surface that has a film surface average roughness Ra of at least 0.1 μm and a peak count of at least 100 peaks/10 mm² for 0.3 μm or higher peaks. Alternatively, the polypropylene-based non-stretched film according to claim 1 is formed of two layers, which are a base layer and a seal layer. The base layer contains at least 50 mass% of a propylene-ethylene block copolymer, and has a melting temperature peak at 150 °C or higher. The range of the melting temperature peak of the seal layer is 135-145°C. The polypropylene-based non-stretched film has, as a heat seal surface, a surface in which the seal layer surface has a surface average roughness Ra of at least 0.1 μm, and, in terms of the peak count number RPc, the peak count is at least 100 peaks/10 mm² for 0.3 μm or higher peaks. In addition, this laminate has laminated therein a heat resistant base material having a melting point of 160 °C or higher, and has a heat seal strength of at least 23 N/15 mm at 170°C.



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)）

(57) 要約：環境を配慮した層数削減のレトルト食品包装用の包装袋として、低温ヒートシール性、高温耐ブロッキング性に優れ、製袋加工性に優れ、レトルト適性に優れたポリプロピレン系無延伸系フィルムおよびそれを用いた積層体を提供する。融解温度ピークが 135°C 以上 145°C 以下であるプロピレン系ランダム共重合体を主成分とし、少なくとも片面に、フィルム表面平均粗さ R_a が $0.1\mu\text{m}$ 以上、かつ、 $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントが 100 個以上/ 10mm^2 である面をヒートシール面として有する、ポリプロピレン系無延伸フィルム。またはベース層とシール層の2層からなり、ベース層がプロピレン・エチレンブロック共重合体を 50 質量%以上含有し、融解温度ピークが 150°C 以上であり、シール層の融解温度ピークが 135°C ～ 145°C の範囲であり、シール層面の表面平均粗さ R_a が $0.1\mu\text{m}$ 以上、かつ、ピークカウント数 RP_c で $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントが 100 個/ 10mm^2 以上である面をヒートシール面として有する請求項1に記載のポリプロピレン系無延伸フィルム。および融点が 160°C 以上の耐熱性基材が積層され、 170°C でのヒートシール強度が $23\text{N}/15\text{mm}$ 以上である積層体である。

明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれを用いた積層体

技術分野

[0001] 本発明は、レトルト食品包装用のポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれを用いた積層体に関する。

背景技術

[0002] レトルト食品包装用の積層体および包装袋としては、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETと称することがある。）、二軸延伸ポリアミドフィルム（以下、ONと称することがある。）、アルミニウム箔（以下、AL箔と称することがある。）などの耐熱性基材とヒートシール性の無延伸ポリプロピレンフィルム（以下、CPPと称することがある。）を貼合させた、PET/ON/CPP、PET/ON/AL箔/CPP、などが製袋されて使用されている。この包装袋の要求特性としては、耐熱性、耐衝撃性、高いヒートシール強度、耐ブロッキング性、製袋加工性等である。

[0003] 近年では、包装の環境対応に関連する法律が施行されており、包装袋において環境を配慮した設計が必須の状況となってきているため、前記積層体の層数削減の要求が高まっており、PET/CPP、ON/CPP、OPP/CPPの2層構成の検討が行われている。また、モノマテリアルでリサイクル適性に優れた同一系の素材の包装袋の要求が高まっており、二軸延伸ポリプロピレンフィルム/無延伸ポリプロピレンフィルムという、OPP/CPP構成の同一系素材の積層体の検討が行われているが、OPPはPETやONと比べて耐熱性が低いことから、従来の製袋条件では製袋加工性に劣るのが課題となっている。そこで、従来どおりの製袋加工性を維持するために、無延伸ポリプロピレンフィルムに対して、低温ヒートシール性、高温耐ブロッキング性、レトルト適性への要求が高くなっている。

[0004] 前記問題を解決するために、特許文献1では、耐熱性と弾性率の高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、ヒートシール層を積層した積層体が提案されているが、低温ヒートシール性、高温耐ブロッキング性、レトルト適性が不十分であった。また、特許文献2では、ヒートシール層に無機粒子を添加して表面粗さを規定したレトルト用ポリプロピレン系多層シーラントフィルム提案されているが、製膜工程やラミネート工程での粒子の脱落や、食品への粒子の混入の懸念があり、また、フィルム特性として低温ヒートシール性、高温耐ブロッキング性、レトルト適性が不十分であり、製袋加工性にも劣るものであった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2020-7441号公報

特許文献2：特許第5895590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明の課題は、環境を配慮した層数削減のレトルト食品包装用の包装袋として、低温ヒートシール性、高温耐ブロッキング性、製袋加工性、レトルト適性に優れたポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれを用いた積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、下記のポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれを用いた積層体によって前記課題を解決するに至った。

[0008] すなわち本発明は、融解温度ピークが135℃以上145℃以下であるポリプロピレン系ランダム共重合体を主成分とし、少なくとも片面に、フィルム表面平均粗さRaが0.1μm以上、かつ、0.3μm以上のピークカウントが100個以上/10mm²である面をヒートシール面として有する、ポリプロピレン系無延伸フィルムである。

[0009] また、ベース層とシール層の2層からなり、ベース層がプロピレン・エチレンブロック共重合体を50質量%以上含有し、融解温度ピークが150℃以上であり、シール層の融解温度ピークが135℃～145℃の範囲であり、シール層面の表面平均粗さRaが0.1μm以上、かつ、0.3μm以上のピークカウントが100個/10mm²以上である面をヒートシール面として有する、ポリプロピレン系無延伸フィルムである。

発明の効果

[0010] レトルト食品包装用として、低温ヒートシール性と高温耐ブロッキング性に優れたポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれを用いた積層体を用いることにより、環境に配慮した、包装材の減量化が可能なレトルト食品包装用の包装袋を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムおよびそれを用いた積層体について具体的に説明する。

[0012] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムは、融解温度ピークが135℃～145℃の範囲のプロピレン系ランダム共重合体を主成分とする。ここで主成分とは、フィルムの樹脂総量に対してプロピレン系ランダム共重合体が50質量%以上であることをいう。

[0013] 前記融解温度ピークが135℃～145℃の範囲のプロピレン系ランダム共重合体の比率が50質量%未満では、レトルト食品用途として必要な170℃でのヒートシール強度である23N/15mm以上が得られず、製袋品に内容物を充填して130℃以上で加熱殺菌した際に、内容物の飛散や漏れなどが起こることがある。

[0014] 前記プロピレン系ランダム共重合体の融解温度ピークが135℃～145℃の範囲であることにより、レトルト食品用途として必要な170℃でのヒートシール強度である23N/15mm以上が得られ、また、130℃でのブロッキング剪断力が15N/12cm²以下とできるので好ましい。

[0015] 融解温度ピークが135℃未満では、130℃でのブロッキング剪断力が

15 N / 12 cm²以上となることがある。融解温度ピークが145℃を超えるとヒートシール面どうしを重ねてヒートシールしたときに、ヒートシール強度が3 N / 15 mm以上になるヒートシール開始温度が150℃以上となることがあり、製袋速度が遅くなる。

[0016] 前記プロピレン系ランダム共重合体のメルトフローレート（以下、MFRと称することがある。）は、0.5～100 g / 10分（230℃、荷重2.18 N）の範囲が好ましく、2～20 g / 10分の範囲が安定した溶融押出製膜ができるので好ましい。

[0017] 前記融解温度ピークが135℃～145℃の範囲のプロピレン系ランダム共重合体としては、プロピレンと1種以上のモノマーとからなるプロピレン系ランダム共重合体であることが、高温耐ブロッキング性とヒートシール強度を両立できて好ましい。

[0018] 前記モノマーとしては、例えば、エチレン、炭素数4以上の α -オレフィン等が挙げられる。前記ランダム共重合体としては、例えば、プロピレンとエチレンとのプロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレンと炭素数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンとエチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体が挙げられる。前記ランダム共重合体を構成する炭素数4以上の α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-ヘキセン等が挙げられ、好ましくは、1-ブテンである。

[0019] 前記モノマー共重合量は、ヒートシール強度の観点から、共重合量では1 mol %以上10 mol %以下が好ましい。共重合量が1 mol %未満ではヒートシール強度が低くなることがあり、10 mol %を超えると滑り性が悪くなることがあり、フィルムの巻き取り時に皺が入りやすく、また巻き出し性にブロッキングしてフィルム破れが起こることがある。

[0020] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムは、少なくとも片面の、ヒートシール面となる面の、フィルム表面平均粗さRaが0.1 μ m以上である。好ましくは0.2～0.7 μ mの範囲である場合に、フィルムの滑り性がよ

く、製膜時およびラミネート加工時の工程通過性が良好となるので好ましい。

[0021] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムは、少なくとも片面の、ヒートシール面となる面の、 $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントが 100 個以上/ 10mm^2 である。その場合、 130°C でのブロッキング剪断力が $15\text{N}/12\text{cm}^2$ 以下となるのに適し、製袋品に内容物を自動充填する際、袋の開封性に優れ、内容物の充填性に優れ、製袋速度が速くなるので好ましい。 $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントは、好ましくは 300 個以上/ 10mm^2 、より好ましくは 500 個以上/ 10mm^2 である。

[0022] 前記ヒートシール面のフィルム表面平均粗さと $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントを好ましい範囲とするには、無機粒子または有機粒子によるフィルム表面形成でないことが、製膜上での粒子の脱落や、内容物への粒子の混入を防ぐことができるので好ましい。

[0023] 前記フィルム表面平均粗さと $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントを好ましい範囲とするには、例えば、前記プロピレン系ランダム共重合体に、ポリエチレンの少なくとも1種と有機過酸化物の架橋剤を混合して高温高剪断押出をしたチップを作成し、そのチップを用いてTダイ型製膜機やインフレーション製膜機にて製膜することが例示される。

[0024] 前記ポリエチレンとしては、例えば、密度が $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の低密度ポリエチレン、密度が $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の高密度ポリエチレン等が挙げられる。密度が $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 未満のポリエチレンを混合した場合は、前記フィルム表面平均粗さとピークカウントを形成することができないことがある。

[0025] 前記低密度ポリエチレンとしては、エチレンと α -オレフィンの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレン（以下、LLDPEと称することがある。）が、プロピレン系ランダム共重合体への分散性が良く、 $0.3\mu\text{m}$ 以上のピークカウントが、 100 個以上/ 10mm^2 以上とすることが容易となるので好ましい。前記直鎖状低密度ポリエチレンを構成する α -オレフィンとし

ては、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。

[0026] 前記ポリエチレンの融解温度ピークは、好ましくは、100℃以上140℃未満であり、より好ましくは、120℃以上140℃未満であることが、ヒートシール強度と130℃でのブロッキング剪断力の観点から好ましい。

[0027] JIS-K7210（1999年）に従って、190℃、21.18N荷重下で測定される前記ポリエチレンのメルトフローレートは、0.2～10g/10分が好ましく、より好ましくは0.5～5g/10分であることが、前記プロピレン系ランダム共重合体への分散性が良く、前記フィルム表面平均粗さと0.3μm以上のピークカウントが得られやすいので好ましい。

[0028] 前記プロピレン系ランダム共重合体への前記直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）混合量は、50質量%未満が好ましく、より好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%の範囲であることが、前記フィルム表面平均粗さと0.3μm以上のピークカウントが得られやすく、130℃でのブロッキング剪断力が15N/12cm²以下となりやすく、好ましい。

[0029] 前記有機過酸化物の添加量としては、樹脂成分に対して0.1～10質量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%であることが、樹脂への分散性が良く、前記ポリエチレンへの架橋剤の効果が発揮でき、前記フィルム表面平均粗さと0.3μm以上のピークカウントが得られやすいので好ましい。添加量が1質量%未満では添加効果がみられにくく、40質量%を超えると分散不良が起きやすく、押出性が悪化することがある。

[0030] 前記有機過酸化物としては特に限定されないが、例えば、過酸化アルキル類、過酸化ジアシル類、過酸化エステル類、過酸化カーボネート類等が挙げられる。過酸化アルキル類としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルオキシ)ヘキシン-3、tert-ブチルクミル、1,3-ビス(tert-ブチルパー

オキシイソプロピル)ベンゼン、3, 6, 9-トリエチル-3, 6, 9-トリメチル-1, 4, 7-トリパーオキシナン等が挙げられる。

[0031] 過酸化ジアシル類としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド等が挙げられる。過酸化エステル類としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-アミルパーオキシル-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-アミルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-ブチルパーオキシトリメチルアディペート等が挙げられる。

[0032] 過酸化カーボネート類としては、例えば、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシボネート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ(4-tert-

ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0033] なお、前記有機過酸化物は、本発明のポリプロピレン系無延伸フィルム中には残存しないことが、レトルト食品包装の食品衛生上好ましい。

[0034] また、前記以外のフィルム表面平均粗さRaと0.3 μ m以上のピークカウントを好ましい範囲とする方法として、製膜ニップローラーを使用してフ

ィルムの片側（ヒートシール面）にエンボス形状を付与する方法が挙げられる。本発明におけるヒートシール面が形成できる製膜ニップローラーであれば、特に制限はないが、例えば、国際公開第2013/80925号や特開2020-55189号公報に開示されている製膜ニップローラーが好ましく利用できる。具体的には、算術平均粗さ R_a が $0.2\mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ R_z が $2\sim 8\mu\text{m}$ 、かつ、凹凸の平均間隔 S_m が $90\mu\text{m}$ 以下であるエンボスニップローラーが好ましい。

[0035] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムは、ヒートシール面どうしの 130°C でのブロッキング剪断力が $15\text{N}/12\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。その場合、製袋品に内容物を自動充填する際に袋の開封性に優れ、内容物の充填性に優れる。 130°C でのブロッキング剪断力が $15\text{N}/12\text{cm}^2$ を超えると、製袋品に内容物を自動充填する際に袋の口が開かずに内容物がこぼれることがあり、製袋速度が低下することがある。

[0036] また、パウチなどの包装袋においては、ヒートシール面どうしを重ねてヒートシールしたときに、ヒートシール強度が $3\text{N}/15\text{mm}$ 以上になるときのヒートシール開始温度が 150°C 以下が好ましく、より好ましくは 145°C 以下である。

[0037] 前記製袋速度としては、 40spm 以上が好ましく、より好ましくは 45spm 以上である。前記製袋速度が 40spm 未満では、製品の歩留まりが悪いことがあり、製造コストが高くなることがあるので好ましくない。

[0038] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムは、 130°C でのブロッキング剪断力とヒートシール強度が本発明における好ましい範囲で、熱可塑性エラストマーを追加添加することで低温ヒートシール性と耐衝撃性が向上するので好ましい。

[0039] 前記熱可塑性エラストマーの含有量は、 $5\text{質量}\%$ 以上 $40\text{質量}\%$ 以下が好ましい。

含有量が $5\text{質量}\%$ 未満では、低温ヒートシール性と耐衝撃性の向上効果が見られないことがあり、 $40\text{質量}\%$ を超えるとレトルト処理や電子レンジ等で

加熱する際にヒートシール強度の低下が大きくて包装袋から液漏れすることがある。

[0040] 前記熱可塑性エラストマーは、主成分として55～95質量%のエチレンまたはプロピレンと、共重合モノマーとして α -オレフィン5～45質量%との共重合体であることが好ましい。具体的にはメタロセン系触媒により製造されるものが好ましい。

[0041] 前記 α -オレフィンとしては、炭素数が2～10の、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが使用でき、具体的な熱可塑性エラストマーとしては、エチレン・プロピレン共重合体エラストマー、エチレン・ブテン共重合体エラストマー、エチレン・オクテン共重合体エラストマー、プロピレン・エチレン共重合体エラストマー、プロピレン・ブテン共重合体エラストマー、プロピレン・ヘキセン共重合体エラストマー、プロピレン・オクテン共重合体エラストマー等を挙げることができる。特に、ヒートシール強度と耐低温衝撃性から、プロピレンを主成分とするエラストマーを追加添加するのが好ましい。

[0042] 前記熱可塑性エラストマーのMFRは、190℃、荷重21.18N下で、プロピレン系ランダム共重合体との混和性の観点及び耐ブロッキング性の観点から、0.5～10g/10分の範囲が好ましい。

[0043] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムは、ベース層と前記ポリプロピレン系無延伸フィルムをシール層とする2層からなり、ベース層がプロピレン・エチレンブロック共重合体を50質量%以上含有し、融解温度ピークが150℃以上であり、前記シール層の融解温度ピークが135℃～145℃の範囲であり、シール層の粗さ曲線要素に基づく表面平均粗さ R_a が0.1 μ m以上、かつ、粗さ曲線要素に基づくピークカウント数 R_{Pc} で0.3 μ m以上のピークカウントが100個/10mm²以上である。

[0044] 前記ベース層は、プロピレン・エチレンブロック共重合体を50質量%以上含有することが好ましい。前記プロピレン・エチレンブロック共重合体が50質量%未満では、耐熱性基材と積層した積層体を包装袋として用いたと

きに、耐低温衝撃性に劣ることがある。

[0045] 前記プロピレン・エチレンブロック共重合体は、20℃キシレン可溶部CXSの極限粘度 $[\eta]$ CXSが2.5dl/g以上3.5dl/g以下、前記20℃キシレン可溶部CXSの量が10質量%以上25.0質量%以下、20℃キシレン不溶部CXISの極限粘度 $[\eta]$ CXISが1.5dl/g以上2.2dl/g以下が、本発明の積層体の特性を得るために好ましい。

[0046] ここで、前記20℃キシレン不溶部CXIS、および可溶部CXSに関し、前記ポリプロピレン系フィルムを沸騰キシレンに完全に溶解させた後20℃に降温し、4時間以上放置し、その後これを析出物と溶液とに濾別した際、析出物を20℃キシレン不溶部CXISと称し（以下、キシレン不溶部CXISと称することがある。）、溶液部分（濾液）を乾固して減圧下70℃で乾燥して得られる部分を20℃キシレン可溶部CXSと称す（以下、キシレン可溶部CXSと称することがある。）。

[0047] かかる20℃キシレン不溶部CXISはポリプロピレン単体に相当し、キシレン可溶部CXSはゴム成分に相当する。

[0048] 前記ベース層中の20℃キシレン可溶部CXSの量が、10質量%未満では耐低温衝撃性に劣ることがあり、積層体の100℃でのヒートシール強度の低下が小さくて通蒸性に劣ることがあり、25.0質量%を超えると100℃でのヒートシール強度の低下が大きくて、電子レンジ等で加熱する際に包装袋から液漏れすることがある。CXSの量は、好ましくは8質量%以上20.0質量%の範囲である。

[0049] 前記ベース層中の20℃キシレン可溶部CXSの極限粘度（ $[\eta]$ CXS）は、2.5dl/gより小さいと耐低温衝撃性が低下することがあり、3.5dl/gより大きいと、キシレン不溶部CXISへの分散性が低下して、溶融押出性が悪化することがある。

[0050] また、前記ポリプロピレン系フィルム中の20℃キシレン不溶部CXISの極限粘度（ $[\eta]$ CXIS）が1.5dl/gより小さいと耐低温衝撃性が低下することがあり、2.2dl/gより大きいとキシレン可溶部CXSの

分散性が悪化することがある。

- [0051] 前記プロピレン・エチレンブロック共重合体のメルトフローレート（以下、MFRと称することがある）は、230℃、荷重21.18N下で、押出安定性と耐低温衝撃性の観点から、0.5～10g/10分の範囲が好ましい。
- [0052] 前記ベース層には、プロピレン・エチレンランダム共重合体を10質量%以上50質量%未満で含有することが、レトルト包装用積層体の耐低温衝撃性とヒートシール強度の調整ができるので好ましい。
- [0053] 前記プロピレン・エチレンランダム共重合体のエチレン含有量は、1質量%以上7質量%以下であることが、プロピレン・エチレンブロック共重合体への混和性がよくて好ましい。
- [0054] 前記プロピレン・エチレンランダム共重合体のMFRは、230℃、荷重21.18N下で、押出安定性とプロピレン・エチレンブロック共重合体への熔融混和性の観点から、0.5～10g/10分の範囲が好ましい。
- [0055] 前記ベース層には、エチレン・ α -オレフィン共重合体を10質量%以上40質量%以下含有する（但し、ベース層樹脂総質量を100質量%とする）ことが好ましく、その場合、電子レンジ加熱時の通蒸性の調整ができるので好ましい。
- [0056] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体の含有量が10質量%未満では電子レンジ加熱時の通蒸性への含有効果がみられないことがあり、40質量%を超えるとレトルト処理や電子レンジ等で加熱する際にヒートシール強度の低下が大きくて包装袋から液漏れすることがある。
- [0057] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点は、110℃以上140℃以下であることが好ましい。融点が110℃未満の場合、高温時のヒートシール強度が低下し包装袋が破袋することがあり、140℃を超えると逆に高温時のヒートシール強度が強くなり、電子レンジ加熱時の通蒸性が悪化することがある。
- [0058] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、主成分として50～95質量

％の、エチレンと共重合モノマーとして α -オレフィンとの共重合体であり、具体的にはメタロセン系触媒により製造されるものが好ましい。

[0059] 前記 α -オレフィンとしては、炭素数が4～10の1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが使用でき、具体的には直鎖状低密度ポリエチレン（以下、LLDPEと称することがある）を挙げることができる。

[0060] 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRは、190℃、荷重21.18N下で、ポリプロピレン系樹脂との混和性の観点及び耐ブロッキング性の観点から、0.5～10g/10分の範囲が好ましい。

[0061] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムには、熱可塑性エラストマーを追加添加することで低温ヒートシール性と耐衝撃性が向上するので好ましい。

[0062] 前記熱可塑性エラストマーの含有量は、5質量％以上40質量％以下が好ましい。含有量が5質量％未満では、低温ヒートシール性と耐衝撃性の向上効果が見られないことがあり、40質量％を超えるとレトルト処理や電子レンジ等で加熱する際にヒートシール強度の低下が大きくて包装袋から液漏れすることがある。

[0063] 前記熱可塑性エラストマーは、主成分として55～95質量％のエチレンまたはプロピレンと、共重合モノマーとして α -オレフィン5～45質量％との共重合体であることが好ましい。具体的にはメタロセン系触媒により製造されるものが好ましい。

[0064] 前記 α -オレフィンとしては、炭素数が2～10の、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが使用でき、具体的な熱可塑性エラストマーとしては、エチレン・プロピレン共重合体エラストマー、エチレン・ブテン共重合体エラストマー、エチレン・オクテン共重合体エラストマー、プロピレン・エチレン共重合体エラストマー、プロピレン・ブテン共重合体エラストマー、プロピレン・ヘキセン共重合体エラストマー、プロピレン・オクテン共重合体エラストマー等を挙げることができる。特に、ヒートシール強度と耐低温衝撃性から、プロピレンを主成分とするエラストマーを追加添加するのが好ましい。

- [0065] 前記熱可塑性エラストマーのMFRは、エチレンを主成分とするエラストマーは、190℃、荷重21.18N下で、0.5～10g/10分の範囲であり、プロピレンを主成分とするエラストマーは、230℃、荷重21.18N下で、0.5～10g/10分の範囲が、前記シール層の主成分であるポリプロピレン系樹脂との混和性の観点及び製膜安定性の観点から好ましい。
- [0066] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムには、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、耐熱安定剤、中和剤、帯電防止剤、塩酸吸収剤、アンチブロッキング剤、滑剤等を含むことができる。これらの添加剤は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0067] ここで酸化防止剤の具体例としては、ヒンダードフェノール系として、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール(BHT)、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(“イルガノックス”1076、“Sumilizer”BP-76)、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(“イルガノックス”1010、“Sumilizer”BP-101)、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(“イルガノックス”3114、Mark AO-20)等があげられる。
- [0068] ホスファイト系(リン系)酸化防止剤として、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(“Irgafos”168、Mark 2112)、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-4'-ビフェニレンジホスホナイト(“Sandstab”P-EPQ)、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(“Ultrinox”626、Mark PEP-24G)、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト(Mark PEP-8)等が挙げられる。
- [0069] なかでもこれらのヒンダードフェノール系とホスファイト系の両機能を合

わせ持つ6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d,f][1,3,2]-ジオキサホスフェピン(“Sumilizer”GP)、及び、アクリル酸2-[1-2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル]エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニル(“Sumilizer”GS)が好ましく、特に、この両者の併用は、フィルムの製膜に際し、樹脂の分解抑制に効果を発揮し、ヒートシール強度と耐ブロッキング性の両立に寄与することから好ましい。

[0070] 酸化防止剤の添加量としては、用いる酸化防止剤の種類にもよるが、100～10000ppmの範囲で適宜設定すればよい。

[0071] 中和剤としては、ハイドロタルサイト類化合物、水酸化カルシウムなどがフィルム製膜時の発煙低下に好ましい。

[0072] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムには、溶融押出時の熱飛散による製膜工程汚染による製膜性の悪化や、ヒートシール強度の低下がない範囲で、樹脂組成総量に対して脂肪酸アミド系滑剤を100～1000ppm添加してもよい。脂肪酸アミド系滑剤の添加量が100ppm未満では滑り性が悪くなることがあり、1000ppmを超えると溶融押出時に熱飛散が多くなり製膜工程を汚して製膜性の悪化や、ヒートシール強度も低下することがある。

[0073] 前記脂肪酸アミド系滑剤は、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。

[0074] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムを得る方法としては、例えば、前記樹脂および添加剤組成を単軸押出機、二軸同方向回転押出機、二軸異方向回転押出機で溶融、混練後、T型口金から冷却ドラム上に押出し、冷却固化する方法や、耐熱性基材上に溶融押出してラミネートする方法等を挙げることができるが、本発明ではT型口金から冷却ドラム上に押出し、冷却固化する方法が、ヒートシール強度が高くなるので好ましい。

- [0075] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムのフィルム厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下が好ましく、ベース層とシール層の厚み割合としては、 $9:1\sim 3:1$ が好ましい。その場合、フィルムの安定製膜性、フィルムの耐低温衝撃性、ヒートシール強度が得られ、製袋性も維持できる。
- [0076] 本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムと融点が 160°C 以上の耐熱性基材とが積層された積層体において、 170°C でのヒートシール強度が $23\text{N}/15\text{mm}$ 以上であることが好ましい。 170°C でのヒートシール強度が $23\text{N}/15\text{mm}$ 未満では、レトルト用包装材として用いたときに、 130°C 以上の加熱処理によるヒートシール強度が低下することがあり、それにより内容物の飛散や漏れが起こることがある。
- [0077] 前記融点が 160°C 以上の耐熱性基材としては、二軸延伸ポリアミドフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリブチレンテレフタレート、二軸延伸ポリエステル／ポリアミドハイブリッドフィルム、一軸延伸ポリアミドフィルム、一軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、一軸延伸ポリプロピレンフィルム、一軸延伸ポリブチレンテレフタレート、からなる群から選ばれる少なくとも一つ、および、それらのフィルムに金属蒸着、無機蒸着、酸化金属透明蒸着、ガスバリア性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つのガスバリア層が施されたフィルム、ならびに、合成紙、アルミ箔、からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の基材層が好ましく、モノマテリアルからは、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、一軸延伸ポリプロピレンフィルムの基材を用いるのが好ましい。
- [0078] 前記耐熱性基材と、本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムを積層する方法は特に限定されないが、生産性からドライラミネート法が好ましい。
- [0079] ドライラミネート用接着剤としては特に限定されないが、例えば、ポリウレタン系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、及び、ポリエーテル系ポリオールからなる群より選ばれるポリオールの1種または2種以上からなる第1液と、イソシアネートからなる第2液（硬化剤）とで構成される2液反

応型の芳香族系接着剤、または、2液反応型脂肪族系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリオレフィン系接着剤、エラストマー系接着剤、フッ素系接着剤等が挙げられる。

[0080] 接着剤層の厚さは0.5～5 μm が好ましく、0.5～3 μm がより好ましい。接着剤層の厚さが0.5 μm 以上であれば膜厚のコントロールがしやすくなり、5 μm 以下であれば十分な接着強度を付与しつつ、乾燥時間に短縮と生産コストを抑えることが容易になる。

[0081] 前記積層体は、本発明のポリプロピレン系無延伸フィルムを袋の内面をヒートシール面として、平袋（平パウチ）、スタンディングパウチなどに製袋加工されて使用することができる。

実施例

[0082] 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に限定されるものではない。また、本発明の詳細な説明および実施例中の各評価項目の測定値は、下記の方法で測定した。

[0083] (1) 融解温度ピーク

示差走査熱量計（島津製作所製 DSC-60）を用いて、20℃から10℃/分の速度で昇温し、250℃まで加熱した際の融解ピークの最も高いピーク温度を融解温度ピークとした。

[0084] (2) ポリエチレンの密度（単位：g/cm³）

JIS-K7112：1999のA法（水中置換法）に従い測定した。

[0085] (3) メルトフローレート（MFR）

JIS-K7210：1999に準拠し、プロピレン系ランダム共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体エラストマーは温度230℃で、ポリエチレン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマーは温度190℃で、それぞれ荷重21.18Nにて測定した。

[0086] (4) 20℃キシレン可溶部CXSと不溶部CXISの含有量

フィルム又は重合体5gを沸騰キシレン（関東化学社製1級）500ml

に完全に溶解させた後に、20℃に降温し、4時間以上放置する。その後、これを析出物と溶液とに濾過して、キシレン可溶部とキシレン不溶部に分離した。キシレン不溶部の質量は、析出部を減圧下70℃で乾燥後、その質量を23℃で測定して含有量（質量％）を求めた。また、キシレン可溶部CXSは濾液を乾固して減圧下70℃で乾燥後、その質量を測定して含有量（質量％）を求めた。

[0087] (5) フィルム及び重合体のキシレン不溶部CXISと可溶部CXSの極限粘度

前記方法で分離したサンプルを用い、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。

[0088] (6) エチレン含量

高分子分析ハンドブック（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方法により、赤外分光法で測定を行い、求めた。

[0089] プロピレン・エチレンブロック共重合体(a)中の20℃キシレン可溶部に含まれるエチレンの含有量（質量％）は、次式から計算した。

$$\text{(20℃キシレン可溶部に含まれるエチレンの含有量)} = \{ \text{(a)に含まれるエチレン含有量} - \text{(20℃キシレン不溶部に含まれるエチレンの含有量)} \times \text{(a)中の該不溶部の含有量} \} \times 100 / \text{(a)中の20℃キシレン可溶部の含有量} \text{ (含有量の単位: 質量\%)}$$

[0090] (7) ポリエチレンの密度（単位：g/cm³）

JIS-K7112：1999のA法（水中置換法）に従い測定した。

[0091] (8) フィルム表面平均粗さRa、粗さ曲線要素に基づくピークカウンタ数R_{Pc}で0.3μm以上のピークカウンタ

（株）小坂研究所製の全自動微細形状測定機（SURFCORDER ET4000A）を用いて、JISB-0601：1982に定める測定方法により、測定方向はフィルムの流れ方向に直交する方向（TD）のフィルム表面を下記条件で測定して、フィルム表面平均粗さRaと、粗さ曲線要素に

基づくピークカウント数 RP_c で $0.3 \mu m$ 以上のピークカウントを求めた。

測定長： $2 mm$

Y 方向測定長： $10 mm$

Y 方向測定ピッチ： $0.1 mm$

スキャン数： 100 回。

[0092] (9) フィルム厚さおよび厚み構成

フィルム厚さは、ダイヤルゲージを用い、JIS K 7130 (1992) A-2 法に準じて、フィルムの任意の 10 ヶ所について厚さを測定した。その平均値をフィルム厚みとした。

[0093] (10) ヒートシール強度が $3 N / 15 mm$ 以上となる温度

JIS Z 1713 : 1999 に沿って、ポリプロピレン系無延伸フィルムのヒートシール面どうしを重ねてヒートシール温度を変更したサンプルを、オリエンテック社製テンシロンを使用して、 $300 mm / 分$ の剥離速度でヒートシール強度を測定した。本測定法で $23^\circ C$ でのヒートシール強度が $3 N / 15 mm$ 以上となるヒートシール開始温度が $150^\circ C$ 以下を低温ヒートシール性良好とした。

[0094] (11) $170^\circ C$ でのヒートシール強度

脂肪族エステル系接着剤（三井化学（株）製タケラック A 385 / タケネート A 50、接着剤層厚さ $2.5 \mu m$ ）を用いて通常のドライラミネート法で、耐熱性基材層とポリプロピレン系無延伸フィルムを貼合わせ、 $40^\circ C$ で 3 日間エージングして、積層体を作成した。該積層体のポリプロピレン系無延伸フィルムどうしを重ねて $170^\circ C$ 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、 $300 mm / 分$ の剥離速度でヒートシール強度を測定し、 $23 N / 15 mm$ 以上をレトルト包装用として適しているとした。

[0095] (12) $130^\circ C$ でのブロッキング剪断力

ポリプロピレン系無延伸フィルムから幅 $30 mm$ で長さ $100 mm$ のフィ

ルムサンプルを準備し、シール層どうしを30mm×40mmの範囲を重ね合わせて10gの荷重を載せ、130℃のオーブン内で30分加熱処理した後、温度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15N/12cm²以下であれば、高温耐ブロッキング性良好とした。

[0096] (13) 製袋速度

脂肪族エステル系接着剤（三井化学（株）製タケラックA385/タケネートA50、接着剤層厚さ2.5μm）を用いて通常のドライラミネート法で、耐熱基材層とポリプロピレン系無延伸フィルムを貼合わせ、40℃で3日間エージングして、長尺の積層体を作成した。次に、該積層体を用いて、耐熱性基材に応じて、製袋機にてボトムシール温度（底辺部）140℃以上230℃以下、縦シール温度130℃以上230℃以下、トップシール温度（内容物充填後の密封部）130℃以上230℃以下の温度の条件において、1分間に内容物として食塩水を200g詰めた包装袋ができる個数を製袋速度s p m (shots per minute) として、40s p m以上を高速製袋性良好と評価した。

[0097] (14) 破袋保持率（耐低温衝撃性）

厚さ15μmの二軸延伸ポリアミドフィルムの耐熱性基材層の片面に、脂肪族エステル系接着剤（三井化学（株）製タケラックA385/タケネートA50、接着剤層厚さ2.5μm）を用いて、ポリプロピレン系無延伸フィルム60μmを通常のドライラミネート法で貼合わせ、40℃で3日間エージングして、積層体を作成した。

[0098] その積層体を用いて、210℃で3方をヒートシールした縦150mm×横130mmの三方袋に、食塩水160gを充填した後にインパルスシーラにて210℃設定で密封シールして包装袋を得た。得られた包装袋をデュポン式落下衝撃試験機にて、5℃雰囲気下で高さ20cmから荷重1kgの落板（底辺形状：152mm×152mm）を10回落錘したときの破袋保持

率を測定した。液漏れのない破袋保持率が50%以上の積層体を耐低温衝撃性良好と評価し、袋の破裂やシール部から液漏れして破袋保持率が50%未満の積層体を耐低温衝撃性に劣ると評価した。

[0099] (15) 100℃雰囲気下でのヒートシール強度（電子レンジ加熱時の通蒸性）

上記(14)で得た包装袋を用いて、オリエンテック社製テンシロンを使用して、100℃雰囲気下で、300mm/分の剥離速度でヒートシール強度を測定し、30N/15mm以下を電子レンジ加熱時の通蒸性良好と評価し、30N/15mm以上を通蒸性不良と評価した。

[0100] 本発明において用いた各種原料組成について下記する。また、その原料処方によるポリプロピレン系無延伸フィルムの特性と積層体の特性を表1にまとめて記した。

[0101] (1) プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a1)

MFR: 2.1g/10min (230℃)

CXS量: 20質量%

$[\eta]$ CXS: 1.8dl/g

$[\eta]$ CXS: 3.2dl/g

融解温度ピーク: 163℃

(2) プロピレン・エチレンブロック共重合体 (a2)

MFR: 2.7g/10min (230℃)

CXS量: 27質量%

$[\eta]$ CXS: 1.9dl/g

$[\eta]$ CXS: 3.0dl/g

融解温度ピーク: 155℃

(3) プロピレン系ランダム共重合体 (a3)

エチレン・プロピレンランダム共重合体。

[0102] エチレン含量: 4質量%

MFR: 3.0g/10min (230℃)

融解温度ピーク：142℃

(4) プロピレン系ランダム共重合体 (a4)

エチレン・プロピレンランダム共重合体

エチレン含量：6質量%

MFR：3.0g/10min (230℃)

融解温度ピーク：135℃

(5) プロピレン系ランダム共重合体 (a5)

エチレン・プロピレン・ブテンランダム共重合体

プロピレン含有量：90.7質量%、エチレン含有量：2.5質量%、ブ
テン含有量：6.8質量%

MFR：3.5g/10分 (230℃)

融解温度ピーク：132℃

(6) ポリエチレン (b1)

1-オクテン共重合の直鎖状低密度ポリエチレン

MFR：0.8g/10min (190℃)

密度：0.925g/cm³

融解温度ピーク：125℃

(7) ポリエチレン (b2)

高密度ポリエチレン

MFR：1.1g/10min (190℃)

密度：0.950g/cm³

融解温度ピーク：132℃

(8) ポリエチレン (b3)

高圧法低密度ポリエチレン

MFR：7.0g/10min (190℃) 密度：0.905g/cm³

融解温度ピーク：106℃

(9) エチレン・ブテン共重合体エラストマー (c1)

三井化学株式会社製“タフマー” (登録商標)

MFR : 3.6 g / 10 min (190℃)

融解温度ピーク : 66℃

(10) プロピレン・ブテン共重合体エラストマー (c2)

三井化学株式会社製 “タフマー” (登録商標)

MFR : 7 g / 10 min (230℃)

融解温度ピーク : 75℃。

[0103] [実施例1]

ポリプロピレン系無延伸フィルムの組成として、液体窒素で十分に冷却した後、インペラーミルによって粉碎処理して粉末状にしたプロピレン系ランダム共重合体 (a3) のエチレン・プロピレンランダム共重合体 67.6 質量%と、ポリエチレン (b1) の直鎖状低密度ポリエチレン 30 質量%に、過酸化物としてパーヘキサ 25 B (日本油脂 (株) 製、化学名 : 2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン) 2.4 質量%を用いた。

[0104] その混合組成の合計量 100 質量部に対して、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-ジ-t-ブチルー 4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (“Sumilizer” BP-101) 0.05 質量部、イルガノックス 1076 (チバスペシャリティーケミカルズ社製) 0.01 質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて 3 分間混合した。

[0105] その後、260℃に温調された二軸押出機に供給して熔融混練し、次いで 250℃でTダイより 60 m / 分で押出し、45℃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 60 μm のポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。

[0106] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムを、脂肪族エステル系接着剤 (三井化学 (株) 製タケラック A385 / タケネート A50、接着剤層厚さ 2.5 μm) を用いて、耐熱性基材として、厚さ 12 μm の透明蒸着二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (バリアロックス SBR2 (登録商標)) に、通常のドライラミネート法で貼合わせた後、40℃で 3 日間エージング

して積層体を得た。

[0107] 前記積層体を用いて、 170°C でのヒートシール強度の確認と、製袋性確認として製袋機にてボトムシール温度（底辺部） 210°C 、縦シール温度 210°C 、トップシール温度（内容物充填後の密封部） 210°C の温度で、内容物として食塩水を 200 g 詰めた包装袋ができる個数を製袋速度 s p m （shots per minute）として評価した。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表1に示した。

[0108] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、融解温度ピークが 142°C であり、ヒートシール面のフィルム表面平均粗さ R_a が $0.29\text{ }\mu\text{m}$ で、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上のピークカウント $2690\text{ 個}/10\text{ mm}^2$ と非常にピークカウントが多く、該ヒートシール面どうしを重ねてヒートシールしたときのヒートシール強度が $3\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上となる温度が 144°C で低温ヒートシール性に優れ、 130°C でのブロッキング剪断力が $2.4\text{ N}/12\text{ cm}^2$ で高温耐ブロッキング性に優れ、 170°C でのヒートシール強度が $60\text{ N}/15\text{ mm}$ と高く、レトルト包装用に適し、製袋速度も 45 s p m が得られて製袋性に優れ、本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0109] [実施例2]

実施例1において、プロピレン系ランダム共重合体（a3）のエチレン・プロピレンランダム共重合体をプロピレン系ランダム共重合体（a4）のエチレン・プロピレンランダム共重合体に変更した以外は実施例1と同様にし、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、耐熱性基材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルムとして、市販の東洋紡（株）製二軸延伸ポリプロピレンフィルム（パイレンフィルム-OT（登録商標））P2171の厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを用いた実施例1と同様にし、積層体を得た。前記積層体を用いて、 170°C でのヒートシール強度の確認を行い、また、製袋性確認として製袋機にてボトムシール温度（底辺部） 145°C 、縦シール温度 145°C 、トップシール温度（内容物充填後の密封部） 150°C の温度で、実施例1と同様に製袋性を評価した。

得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 1 に示した。

[0110] [実施例 3]

実施例 1 において、プロピレン系ランダム共重合体 (a 3) のエチレン・プロピレンランダム共重合体 87.6 質量%、ポリエチレン (b 1) の直鎖状低密度ポリエチレン 10 質量%に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 1 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 1 に示した。

[0111] [実施例 4]

実施例 1 において、プロピレン系ランダム共重合体 (a 3) のエチレン・プロピレンランダム共重合体 89 質量%、ポリエチレン (b 1) の直鎖状低密度ポリエチレン 10 質量%に、過酸化物としてパーヘキサ 25 B (日本油脂 (株) 製、化学名: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン) を 1 質量%の混合組成の合計量 100 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 1 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 1 に示した。

[0112] [実施例 5]

実施例 1 において、プロピレン系ランダム共重合体 (a 3) のエチレン・プロピレンランダム共重合体 67.6 質量%と、ポリエチレン (b 1) の直鎖状低密度ポリエチレン 20 質量%、エチレン・ブテン共重合体エラストマー (c 1) 10 質量%に、過酸化物としてパーヘキサ 25 B (日本油脂 (株) 製、化学名: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン) を 2.4 質量%の混合組成の合計量 100 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 1 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 1 に示した。

[0113] [実施例6]

ポリプロピレン系無延伸フィルムの組成として、プロピレン系ランダム共重合体（a3）のエチレン・プロピレンランダム共重合体70質量%、ポリエチレン（b1）の直鎖状低密度ポリエチレン20質量%、エチレン・ブテン共重合体エラストマー（c1）10質量%の混合樹脂合計量100質量部に対して、テトラキス[メチレン-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン（“Sumilizer”BP-101）0.05質量部、イルガノックス1076（チバスペシャリティーケミカルズ社製）0.01質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて3分間混合した。

[0114] その後、260℃に温調された二軸押出機に供給して熔融混練して押出し、熱媒流路を保有するステンレス鋼製の芯金に、厚さ8mmになるようにHTVシリコンゴムを被覆し、さらに厚さ0.2mmのPFA製の熱収縮チューブを被覆して、PFAの表面をバフ研磨施した後にスチール製の球状体を吹き付けて、表面の凹部の深さが1.0μm、凹部の個数が10mm²あたり1400個としたエンボス成型用ゴムローラーを用いて、鏡面仕上げした金属ロールと前記エンボス成型用ゴムローラー間に押し出して、厚さ60μmのポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例1と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表1に示した。

[0115] [比較例1]

ポリプロピレン系無延伸フィルムの組成として、プロピレン系ランダム共重合体（a3）のエチレン・プロピレンランダム共重合体70質量%、ポリエチレン（b1）の直鎖状低密度ポリエチレン20質量%、エチレン・ブテン共重合体エラストマー（c1）10質量%の混合樹脂合計量100質量部に対して、無機粒子として、粒径2μmの球状シリカを0.4重量部、テトラキス[メチレン-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン（“Sumilizer”BP-101）0.

0.5質量部、イルガノックス1076（チバスペシャリティーケミカルズ社製）0.01質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて3分間混合した後、260℃に温調された二軸押出機に供給して熔融混練し、次いで250℃でTダイより60m/分で押出し、45℃の冷却ロールに接触させて冷却・固化させた。その後、片面をコロナ放電処理して、厚さ60μmのポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例1と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表1に示した。

[0116] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、融解温度ピークは142℃であるが、ヒートシール面の平均粗さRaが0.04μmで、0.3μm以上のピークカウント68個/10mm²であるため、130℃でのブロッキング剪断力が42N/12cm²で高温耐ブロッキング性に劣り、製袋速度が35spmとなり製袋性に劣ったものであった。

[0117] [比較例2]

ポリプロピレン系無延伸フィルムの組成として、プロピレン系ランダム共重合体（a3）のエチレン・プロピレンランダム共重合体をプロピレン系ランダム共重合体（a5）のエチレン・プロピレン・ブテンランダム共重合体に変更した以外は実施例1と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例1と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表1に示した。

[0118] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、融解温度ピークが132℃であるため、130℃でのブロッキング剪断力が17N/12cm²で高温耐ブロッキング性に劣り、170℃でのヒートシール強度が20N/15mmと低くて、130℃のレトルト処理において内容物の液漏れが起こり、製袋速度も32spmとなり製袋性に劣ったものであった。

[0119] [比較例3]

ポリプロピレン系無延伸フィルムの組成として、ポリエチレン（b1）の

直鎖状低密度ポリエチレンをポリエチレン（b 3）の高圧法低密度ポリエチレンに変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 1 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 1 に示した。

[0120] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、平均粗さ R_a が $0.08\ \mu\text{m}$ と低く、混合した高圧法低密度ポリエチレンの融解温度が 106°C と低いため、 130°C でのブロッキング剪断力が $25\ \text{N}/12\ \text{cm}^2$ となり高温耐ブロッキング性に劣り、 170°C でのヒートシール強度が $20\ \text{N}/15\ \text{mm}$ と低くて、 130°C のレトルト処理において内容物の液漏れが起こり、製袋速度も $37\ \text{spm}$ となり製袋性に劣ったものであった。

[0121] [比較例 4]

ポリプロピレン系無延伸フィルムの組成として、プロピレン系ブロック共重合体（a 1）のエチレン・プロピレンブロック共重合体 85 質量%、高密度ポリエチレン 5 質量%、エチレン・ブテン共重合体エラストマー（c 1）10 質量%の混合樹脂合計量 100 質量部とした以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 1 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 1 に示した。

[0122] 前記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、平均粗さ R_a は本発明で規定する範囲を満たしていたが、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上のピークカウントは本発明で規定する範囲以下となり、 130°C でのブロッキング剪断力が $40\ \text{N}/12\ \text{cm}^2$ で高温耐ブロッキング性に劣り、主成分のエチレン・プロピレンブロック共重合体の融解温度が 163°C と高いため、ヒートシール強度が $3\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以上となる温度が 170°C と高く低温ヒートシール性に劣り、 170°C でのヒートシール強度が $4\ \text{N}/15\ \text{mm}$ と低くて、前記製袋条件では製袋品を得ることができなかった。

[0123] [実施例 7]

ポリプロピレン系無延伸フィルムのベース層組成として、プロピレン・エチレンブロック共重合体（a 1）50質量%、プロピレン・エチレンランダム共重合体（a 3）20質量%、ポリエチレン系樹脂（b 1）の直鎖状低密度ポリエチレン30質量%の混合樹脂を100質量部として、酸化防止剤として、“Sumilizer” GP500 ppm、及び、“Sumilizer” GS750 ppmをヘンシェルミキサーにて3分間混合し、1台の温度260℃に温調された二軸押出機に供給して溶融混練した。

[0124] シール層組成として、液体窒素で十分に冷却した後、インペラーミルによって粉碎処理して粉末状にした融解温度ピークが142℃のプロピレン・エチレンランダム共重合体（a 3）57.5質量%と、直鎖状低密度ポリエチレン（b 1）40質量%に、過酸化物としてパーヘキサ25B（登録商標）（日本油脂（株）製、化学名：2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン）2.5質量%を用いた。その混合組成の合計量100質量部に対して、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（“Sumilizer” BP-101）0.05質量部、イルガノックス1076（チバスペシャリティーケミカルズ社製）0.01質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて3分間混合し、260℃に温調された二軸押出機に供給して溶融混練してマスターチップを作成した。

[0125] 次に、プロピレン・エチレンランダム共重合体（a 3）25質量%に、上記マスターチップ75質量%を混合し、260℃に温調された二軸押出機に供給して溶融混練した。

[0126] 次に、上記溶融混練したベース層樹脂とシール層樹脂を6：1の比率で多層T型2層口金から250℃、60m/分で押出し、45℃の冷却ロールに接触させて冷却・固化させた後、ベース層面をコロナ放電処理して、厚さ60μmのポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。

[0127] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムを、脂肪族エステル系接着剤（三井化学（株）製タケラックA385／タケネートA50、接着剤層厚さ2.5

μm)を用いて、耐熱性基材として、厚さ15 μmの二軸延伸ポリアミドフィルムに、通常のドライラミネート法で貼合わせた後、40℃で3日間エージングして積層体を得た。

[0128] 上記積層体を用いて、170℃でのヒートシール強度の確認と、製袋性確認として製袋機にてボトムシール温度（底辺部）210℃、縦シール温度210℃、トップシール温度（内容物充填後の密封部）210℃の温度で、内容物として食塩水を200g詰めた包装袋ができる個数を製袋速度spm (shots per minute)として評価した。得られた上記ポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0129] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温耐ブロッキング性に優れ、積層体として170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0130] [実施例8]

実施例7において、ベース層についてプロピレン・エチレンブロック共重合体(a1)を60質量%、プロピレン・エチレンランダム共重合体(a3)20質量%、直鎖状低密度ポリエチレン(b1)を20質量%に変更した以外は実施例7と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムと積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0131] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温耐ブロッキング性に優れ、積層体として170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0132] [実施例9]

実施例7において、ベース層の融解温度ピークが162℃のプロピレン・エチレンブロック共重合体(a1)を、融解温度ピークが155℃のプロピレン・エチレンブロック共重合体(a2)に変更した以外は実施例1と同様

にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 7 と同様に
して積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および
耐熱性基材との積層体特性の特性を表 2 に示した。

[0133] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高
温耐ブロッキング性に優れ、積層体として 170℃でのヒートシール強度が
高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優
れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0134] [実施例 10]

実施例 7 において、シール層の融解温度ピークが 142℃のプロピレン・
エチレンランダム共重合体 (a3) を、融解温度ピークが 135℃のプロピ
レン・エチレンランダム共重合体 (a4) に変更した以外は実施例 1 と同様
にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 7 と同様に
して積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および
耐熱性基材との積層体特性の特性を表 2 に示した。

[0135] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高
温耐ブロッキング性に優れ、積層体として 170℃でのヒートシール強度が
高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優
れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0136] [実施例 11]

実施例 7 において、シール層についてプロピレン・エチレンランダム共重
合体 (a3) を 87.5 質量%、ポリエチレン系樹脂 (b1) の直鎖状低密
度ポリエチレンを 10 質量%に変更した以外は実施例 1 と同様に、ポリ
プロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 7 と同様にして積層体
を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材と
の積層体特性の特性を表 2 に示した。

上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温
耐ブロッキング性に優れ、積層体として 170℃でのヒートシール強度が高
く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ

、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0137] [実施例 1 2]

実施例 7 において、シール層についてプロピレン・エチレンランダム共重合体 (a 3) を 89 質量%、ポリエチレン系樹脂 (b 1) の直鎖状低密度ポリエチレンを 10 質量%に、パーヘキサ 25 B を 1 質量%の混合組成の合計量 100 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 7 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 2 に示した。

[0138] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温耐ブロッキング性に優れ、積層体として 170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0139] [実施例 1 3]

実施例 7 において、シール層についてプロピレン・エチレンランダム共重合体 (a 1) 77.5 質量%と、ポリエチレン系樹脂 (b 1) の直鎖状低密度ポリエチレンを 15 質量%、エチレン・ブテン共重合体エラストマー (c 1) 5 質量%、パーヘキサ 25 B 2.5 質量%の混合組成の合計量 100 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 7 と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 2 に示した。

[0140] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温耐ブロッキング性に優れ、積層体として 170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0141] [実施例 1 4]

実施例 7 において、シール層組成について、プロピレン・エチレンランダ

ム共重合体（a 3）60質量%と、直鎖状低密度ポリエチレン（b 1）40質量%を用いた。その混合組成の合計量100質量部に対して、酸化防止剤として、“Sumilizer” GP500ppm、及び、“Sumilizer” GS750ppmをヘンシェルミキサーにて3分間混合し、260℃に温調された二軸押出機に供給して熔融混練した。

[0142] 次に、熱媒流路を保有するステンレス鋼製の芯金に、厚さ8mmになるようにHTVシリコンゴムを被覆し、さらに厚さ0.2mmのPFA製の熱収縮チューブを被覆して、PFAの表面をバフ研磨施した後にスチール製の球状体を吹き付けて、表面の凹部の深さが1.0μm、凹部の個数が10mm²あたり1400個としたエンボス成型用ゴムローラーと、鏡面仕上げした金属ロール間に、上記シール層が上記ゴムロール側になるように多層T型口金から50m/分で押し出して、厚さ60μmのポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例7と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0143] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温耐ブロッキング性に優れ、積層体として170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0144] [実施例15]

実施例7において、ベース層組成として、プロピレン・エチレンブロック共重合体（a 1）72質量%、ポリエチレン系樹脂（b 1）の直鎖状低密度ポリエチレン18質量%、プロピレン・ブテン共重合体エラストマー10質量%の混合樹脂を100質量部として、酸化防止剤として、“Sumilizer” GP500ppm、及び、“Sumilizer” GS750ppmをヘンシェルミキサーにて3分間混合し、1台の温度260℃に温調された二軸押出機に供給して熔融混練した。

[0145] シール層組成として、液体窒素で十分に冷却した後、インペラーミルによ

って粉碎処理して粉末状にした融解温度ピークが142℃のプロピレン・エチレンランダム共重合体（a3）87.5質量%と、高密度ポリエチレン（b2）10質量%に、過酸化物としてパーヘキサ25B（登録商標）（日本油脂（株）製、化学名：2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン）2.5質量%を用いた。その混合組成の合計量100質量部に対して、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（“Sumilizer”BP-101）0.05質量部、イルガノックス1076（チバスペシャリティーケミカルズ社製）0.01質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて3分間混合し、260℃に温調された二軸押出機に供給して溶融混練してマスターチップを作成した。

[0146] 次に、上記マスターチップ70質量%に、プロピレン・エチレンブロック共重合体20質量%と、プロピレン・ブテン共重合体エラストマー10質量%を混合し、260℃に温調された二軸押出機に供給して溶融混練した。

[0147] 次に、上記溶融混練したベース層樹脂とシール層樹脂を6：1の比率で多層T型2層口金から250℃、60m/分で押出し、45℃の冷却ロールに接触させて冷却・固化させた後、ベース層面をコロナ放電処理して、厚さ60μmのポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。

[0148] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムを、実施例7と同様にして、厚さ15μmの二軸延伸ポリアミドフィルムとの積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0149] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、低温ヒートシール性に優れ、高温耐ブロッキング性に優れ、積層体として170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、製袋性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト包装用として本発明の要求特性を全て満たしていた。

[0150] [比較例5]

実施例7において、ベース層についてプロピレン・エチレンブロック共重

合体（a 1）を40質量%、プロピレン・エチレンランダム共重合体（a 3）を30質量%とした以外は実施例7と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例1と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0151] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、ベース層のプロピレン・エチレンブロック共重合体の含有量が低いために、製袋品を130℃の熱処理時に液漏れが生じるものがあり、また耐低温衝撃性に劣っていた。

[0152] [比較例6]

実施例7において、ベース層について、プロピレン・エチレンランダム共重合体（a 3）70質量%、ポリエチレン系樹脂の直鎖状低密度ポリエチレン（b 1）30質量%の混合樹脂とした以外は実施例1と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例7と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0153] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、ベース層の融解温度ピークが低いために、製袋時の熱により製袋品が変形して製袋速度が低下し、破袋保持率の低いものであった。

[0154] [比較例7]

実施例7において、シール層について、プロピレン・エチレンランダム共重合体（a 5）のエチレン・プロピレンランダム共重合体80質量%、ポリエチレン系樹脂（b 1）の直鎖状低密度ポリエチレン20質量%の混合樹脂合計量100質量部に対して、無機粒子として、粒径2 μ mの球状シリカを0.4質量部、テトラキス[メチレン-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン（“Sumilizer” BP-101）0.05質量部、イルガノックス1076（チバスペシャリティケミカルズ社製）0.01質量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて3分間混合した後、260℃に温調された二軸押出機に供給して溶融混練し

、次いで250℃でTダイより60m／分で押出し、45℃の冷却ロールに接触させて冷却・固化させた。その後、片面をコロナ放電処理して、厚さ60μmのポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例7と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0155] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、シール層の融解温度ピークは150℃であり、平均粗さRaが0.04μmで、0.3μm以上のピークカウント68個／10mm²であるため、130℃でのブロッキング剪断力が42N／12cm²で高温耐ブロッキング性に劣り、製袋速度が35spmと製袋性に劣り、100℃雰囲気下でのヒートシール強度が高くて電子レンジ加熱時の通蒸性に劣ったものであった。

[0156] [比較例8]

実施例7において、シール層について、融解温度ピークが142℃のプロピレン・エチレンランダム共重合体(a3)を、融解温度ピークが132℃のプロピレン・エチレンランダム共重合体(a6)のエチレン・プロピレン・ブテンランダム共重合体に変更した以外は実施例7と同様にして、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例1と同様にして積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表2に示した。

[0157] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、シール層の融解温度ピークが132℃であるため、130℃でのブロッキング剪断力が17N／12cm²で高温耐ブロッキング性に劣り、積層体での170℃でのヒートシール強度が20N／15mmと低くて、製袋品での130℃のレトルト処理において内容物の液漏れが起こり、製袋速度も32spmとなり製袋性に劣ったものであった。

[0158] [比較例9]

実施例7において、シール層について、ポリエチレン系樹脂(b1)の直鎖状低密度ポリエチレンを、ポリエチレン系樹脂(b3)の高圧法低密度ポ

リエチレンに変更した以外は実施例 7 と同様に、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 1 と同様に、積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 2 に示した。

[0159] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、シール層の平均粗さ R_a が $0.08 \mu m$ と低く、混合した高圧法低密度ポリエチレンの融解温度が $106^\circ C$ と低いため、 $130^\circ C$ でのブロッキング剪断力が $25 N / 12 cm^2$ となり高温耐ブロッキング性に劣り、積層体での $170^\circ C$ でのヒートシール強度が $20 N / 15 mm$ と低くて、製袋品での $130^\circ C$ のレトルト処理において内容物の液漏れが起こり、製袋速度も $37 spm$ となり製袋性に劣ったものであった。

[0160] [比較例 10]

実施例 7 において、シール層について、エチレン・プロピレンブロック共重合体 (a1) 85 質量%、高密度ポリエチレン 5 質量%、エチレン・ブテン共重合体エラストマー (c1) 10 質量%の混合樹脂合計量 100 質量部とした以外は実施例 1 と同様に、ポリプロピレン系無延伸フィルムを得た。また、実施例 7 と同様に、積層体を得た。得られたポリプロピレン系無延伸フィルムの特性および耐熱性基材との積層体特性の特性を表 2 に示した。

[0161] 上記ポリプロピレン系無延伸フィルムは、シール層の平均粗さ R_a と $0.3 \mu m$ 以上のピークカウントは本発明で規定する範囲を満たしていたが、融解温度が $162^\circ C$ と高いため、ヒートシール強度が $3 N / 15 mm$ 以上となる温度が $162^\circ C$ と高く低温ヒートシール性に劣り、積層体での $170^\circ C$ でのヒートシール強度が $4 N / 15 mm$ と低くて、上記製袋条件では製袋品を得ることができなかった。

[0162]

[0163] [表2]

【表2】		項目	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ポリプロピレン系 無延伸フィルム特性	ベース層	厚さ	μm	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		BPP含有量*	質量%	50	60	50	50	50	50	50	50	72	40	0	50	50	50	50
		融解温度ピーク	℃	162	162	155	162	162	162	162	162	162	162	142	162	162	162	162
	シール層	融解温度ピーク	℃	142	142	142	135	142	142	142	142	142	142	142	150	132	142	162
		表面平均粗さRa	μm	0.30	0.30	0.30	0.24	0.17	0.13	0.20	0.69	0.25	0.28	0.28	0.04	0.23	0.08	0.17
		0.3μm以上の ピークカウント	個/10mm ²	2313	2313	2313	1534	870	150	1020	1350	739	2135	2235	68	2240	2315	250
積層体特性	シール層	130℃の プロッキング耐断力	g/12mm ²	3.2	3.2	3.2	4.5	8.5	12	15	13	3.4	3.3	4.5	42	17	25	6
		シール力3N/15 mm以上となる温度	℃	143	143	144	137	145	143	144	142	140	143	143	140	135	140	155
		製袋速度	spm	45	45	45	45	45	43	40	45	45	40	35	32	32	37	0
	積層体特性	170での ヒートシール強度	N/15mm	60	55	50	40	60	55	45	60	50	45	40	45	20	20	4
		130℃熱処理後の 液漏れ	目視確認	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	-
		100℃雰囲気下での ヒートシール強度	N/15mm	25	27	20	20	25	26	25	25	25	23	23	35	15	23	-
積層体特性	積層体特性	破断保持率 (新伝達特性)	%	70	65	60	50	70	70	70	70	80	30	10	60	40	45	-

※：BPP：プロピレン・エチレンプロポック共重合体

産業上の利用可能性

[0164] 本発明は、環境を配慮した層数削減のレトルト食品包装用の包装袋として、低温ヒートシール性、高温耐ブロッキング性に優れ、製袋加工性に優れ、積層体として170℃でのヒートシール強度が高く、耐低温衝撃性に優れ、電子レンジ加熱時の通蒸性に優れ、レトルト適性に優れたポリプロピレン系無延伸系フィルムおよびそれを用いた積層体を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 融解温度ピークが135℃以上145℃以下であるプロピレン系ラ
ンダム共重合体を主成分とし、
少なくとも片面に、フィルム表面平均粗さR_aが0.1μm以上、か
つ、0.3μm以上のピークカウントが100個以上/10mm²で
ある面をヒートシール面として有する、ポリプロピレン系無延伸フィ
ルム。
- [請求項2] 前記ヒートシール面どうしの130℃でのブロッキング剪断力が1
5N/12cm²以下である、請求項1に記載のポリプロピレン系無
延伸フィルム。
- [請求項3] ベース層とシール層の2層からなり、
ベース層がプロピレン・エチレンブロック共重合体を50質量%以上
含有し、融解温度ピークが150℃以上であり、
シール層の融解温度ピークが135℃～145℃の範囲であり、シール
層面の表面平均粗さR_aが0.1μm以上、かつ、0.3μm以上の
ピークカウントが100個/10mm²以上である面をヒートシール
面として有する、ポリプロピレン系無延伸フィルム。
- [請求項4] 前記ヒートシール面どうしを重ねてヒートシールしたときに、ヒート
シール強度が3N/15mm以上になるときのヒートシール開始温
度が150℃以下である、請求項1または3に記載のポリプロピレン
系無延伸フィルム。
- [請求項5] フィルム厚さが20μm以上150μm以下である、請求項1に記載
のポリプロピレン系無延伸フィルム。
- [請求項6] フィルム厚さが20μm以上150μm以下であり、前記ベース層と
前記シール層の厚さ比率が9:1～3:1である、請求項3に記載の
ポリプロピレン系無延伸フィルム。
- [請求項7] 請求項1または3に記載のポリプロピレン系無延伸フィルムと融点
が160℃以上の耐熱性基材とが積層され、170℃でのヒートシー

ル強度が $2.3 \text{ N} / 1.5 \text{ mm}$ 以上である、積層体。

[請求項8]

上記耐熱性基材が、二軸延伸ポリアミドフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエステル／ポリアミドハイブリッドフィルム、一軸延伸ポリアミドフィルム、一軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、一軸延伸ポリプロピレンフィルム、一軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルムのいずれかのフィルム、それらのフィルムに金属蒸着、無機蒸着、酸化金属透明蒸着、ガスバリア性樹脂のいずれかが施されたフィルム、合成紙、アルミ箔、からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上である、請求項7に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 5/18**(2006.01)i; **B32B 27/32**(2006.01)i

FI: C08J5/18 CES; B32B27/32 E

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)

C08J5/18; B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	JP 5-329992 A (CHISSO CORPORATION) 14 December 1993 (1993-12-14) entire text	1-8
A	JP 2017-145299 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP.) 24 August 2017 (2017-08-24) entire text	1-8
A	JP 2002-294216 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 09 October 2002 (2002-10-09) entire text	1-8
A	JP 2012-236973 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 06 December 2012 (2012-12-06) entire text	1-8
A	US 2013/0212983 A1 (EXXONMOBIL OIL CORP.) 22 August 2013 (2013-08-22) entire text	1-8
A	US 2011/0083796 A1 (SHEPPARD R. M.) 14 April 2011 (2011-04-14) entire text	1-8



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

05 August 2024

Date of mailing of the international search report

20 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018779

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2024-57587 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 24 April 2024 (2024-04-24) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/018779

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	5-329992	A	14 December 1993	(Family: none)			
JP	2017-145299	A	24 August 2017	(Family: none)			
JP	2002-294216	A	09 October 2002	(Family: none)			
JP	2012-236973	A	06 December 2012	CN	102757599	A	
				KR	10-2012-0122926	A	
				TW	201305267	A	
US	2013/0212983	A1	22 August 2013	WO	2012/039856	A1	
				EP	2619005	A1	
				CA	2812203	A	
				CN	103180140	A	
US	2011/0083796	A1	14 April 2011	WO	2010/008696	A1	
				EP	2303576	A1	
JP	2024-57587	A	24 April 2024	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08J 5/18(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i
FI: C08J5/18 CES; B32B27/32 E

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））
C08J5/18; B32B
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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
A	JP 5-329992 A（チッソ株式会社）14.12.1993（1993 - 12 - 14） 全文	1-8
A	JP 2017-145299 A（日本ポリプロ株式会社）24.08.2017（2017 - 08 - 24） 全文	1-8
A	JP 2002-294216 A（三井化学株式会社）09.10.2002（2002 - 10 - 09） 全文	1-8
A	JP 2012-236973 A（住友化学株式会社）06.12.2012（2012 - 12 - 06） 全文	1-8
A	US 2013/0212983 A1（EXXONMOBIL OIL CORPORATION）22.08.2013（2013 - 08 - 22） 全文	1-8
A	US 2011/0083796 A1（SHEPPARD Robert M）14.04.2011（2011 - 04 - 14） 全文	1-8
P, A	JP 2024-57587 A（東レフィルム加工株式会社）24.04.2024（2024 - 04 - 24） 全文	1-8

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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抵触するものではなく、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
05.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

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）

芦原 ゆりか 4F 9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2024/018779

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	5-329992	A	14.12.1993	(ファミリーなし)			
JP	2017-145299	A	24.08.2017	(ファミリーなし)			
JP	2002-294216	A	09.10.2002	(ファミリーなし)			
JP	2012-236973	A	06.12.2012	CN	102757599	A	
				KR	10-2012-0122926	A	
				TW	201305267	A	
US	2013/0212983	A1	22.08.2013	WO	2012/039856	A1	
				EP	2619005	A1	
				CA	2812203	A	
				CN	103180140	A	
US	2011/0083796	A1	14.04.2011	WO	2010/008696	A1	
				EP	2303576	A1	
JP	2024-57587	A	24.04.2024	(ファミリーなし)			