

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-161509
(P2023-161509A)

(43)公開日 令和5年11月7日(2023.11.7)

(51)国際特許分類	F I	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 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全19頁)

(21)出願番号	特願2022-71965(P2022-71965)	(71)出願人	000220099 三井化学東セロ株式会社 東京都千代田区神田美土代町7
(22)出願日	令和4年4月25日(2022.4.25)	(74)代理人	110000855 弁理士法人浅村特許事務所
		(72)発明者	遠藤 拓生 茨城県古河市北利根9番地 三井化学東セロ株式会社内
		(72)発明者	山本 圭一 茨城県古河市北利根9番地 三井化学東セロ株式会社内
		(72)発明者	宮島 紀幸 茨城県古河市北利根9番地 三井化学東セロ株式会社内
		Fターム(参考)	3E086 AB01 AD01 BB51 CA28 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱融着性積層フィルム

(57)【要約】

【課題】ポリプロピレンを含有するポリオレフィン系の積層フィルムであって、バイオマス由来の樹脂を使用することにより環境負荷が低減された積層フィルムにおいて、良好なヒートシール性を実現し、更に低い樹脂圧で成膜が可能な積層フィルムを提供する。

【解決手段】(A)シール層、(B)コア層、及び(C)ラミネート層を有する積層フィルムであって、(A)シール層、及び(C)ラミネート層がポリプロピレンを含有し、(B)コア層が直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有し、DSC曲線の第2回昇温行程の110から140の温度範囲で観測される結晶融解熱量 Hが18.0~21.7 J/gである、上記積層フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) シール層、(B) コア層、及び(C) ラミネート層を有する積層フィルムであって、

(A) シール層、及び(C) ラミネート層がポリプロピレンを含有し、

(B) コア層が直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有し、

DSC 曲線の第 2 回昇温行程の 110 から 140 の温度範囲で観測される結晶融解熱量 H が 18.0 ~ 21.7 J/g である、上記積層フィルム。

【請求項 2】

(B) コア層のバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの含有量が 12 から 31 質量% である、請求項 1 に記載の積層フィルム。

【請求項 3】

前記ポリプロピレンが、ランダムポリプロピレンである、請求項 1 又は 2 に記載の積層フィルム。

【請求項 4】

薬袋用フィルムに使用される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリプロピレンを含有するポリオレフィン系の積層フィルムに関し、より具体的には薬袋用フィルム等において好適に用いられ、バイオマス由来の樹脂を使用することにより環境負荷が低減されるとともに、製膜の際の焦げ掻き出し異物の発生を有効に抑制できる、積層フィルムに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、環境負荷低減を目的に、各種の包装材料に使用する樹脂フィルムを構成する材料の一部を、石油等の化石燃料由来の樹脂から、植物由来の樹脂に置き換える検討がなされている。

例えば、表面層(A)、中間層(B)及びヒートシール層(C)が積層された積層フィルムであって、表面層(A)及びヒートシール層(C)が、それぞれプロピレン系樹脂を含有し、中間層(B)が、植物由来の直鎖状低密度ポリエチレン及び化石燃料由来の直鎖状低密度ポリエチレンを所定割合で含有する積層フィルムが提案されている(例えば特許文献 1 参照)。

【0003】

特許文献 1 記載の様な構成の積層フィルムは包装容器をはじめとする広範な用途に使用されているが、近年薬袋用フィルムにおける使用が広がっている。薬袋用フィルムに用いる場合、外観に優れる等の観点等から、焦げ掻き出し異物の発生を有効に抑制することが求められている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】 特開 2021 - 102277 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

上記技術背景に鑑み、本発明は、ポリプロピレンを含有するポリオレフィン系の積層フィルムであって、バイオマス由来の樹脂を使用することにより環境負荷が低減された積層フィルムにおいて、良好なヒートシール性を実現し、更に製膜の際の焦げ掻き出し異物の発生を有効に抑制できる積層フィルムを提供することを課題とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討の結果、(A)シール層、(B)コア層、及び(C)ラミネート層を有し、(A)シール層、及び(C)ラミネート層がポリプロピレンを、(B)コア層が直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンをそれぞれ含有する積層フィルムにおいて、DSC曲線の第2回昇温行程の110から140の温度範囲で観測される結晶融解熱量Hが所定の数値範囲内にあるときに、良好なヒートシール性を維持しながら、製膜の際の焦げ掻き出し異物の発生を有効に抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

10

[1]

(A)シール層、(B)コア層、及び(C)ラミネート層を有する積層フィルムであって、

(A)シール層、及び(C)ラミネート層がポリプロピレンを含有し、

(B)コア層が直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有し、

DSC曲線の第2回昇温行程の110から140の温度範囲で観測される結晶融解熱量Hが18.0~21.7J/gである、上記積層フィルム、に関する。

【0007】

以下、[2]から[4]は、いずれも本発明の好ましい一態様又は一実施形態である。

20

[2]

(B)コア層のバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの含有量が12から31質量%である、[1]に記載の積層フィルム。

[3]

前記ポリプロピレンが、ランダムポリプロピレンである、[1]又は[2]に記載の積層フィルム。

[4]

薬袋用フィルムに使用される、[1]から[3]のいずれか一項に記載の積層フィルム。

【発明の効果】

30

【0008】

本発明の積層フィルムは、プロピレン重合体に起因する優れた特性及び良好なヒートシール性を維持しながら、製膜の際の焦げ掻き出し異物の発生を有効に抑制するとともに、バイオマス由来の樹脂を使用することによりその製造等における環境負荷も低減されるなど、実用上高い価値を有する性質を、従来技術の限界を超えた高いレベルで兼ね備えたものであり、薬袋用フィルムをはじめとする各種用途において、好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、(A)シール層、(B)コア層、及び(C)ラミネート層を有する積層フィルムであって、

40

(A)シール層、及び(C)ラミネート層がポリプロピレンを含有し、

(B)コア層が直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有し、

DSC曲線の第2回昇温行程の110から140の温度範囲で観測される結晶融解熱量Hが18.0~21.7J/gである、上記積層フィルム、である。

すなわち、本発明の積層フィルムは、その(A)シール層、及び(C)ラミネート層にポリプロピレンを含有する。

また本発明の積層フィルムは、その(B)コア層に、直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有する。

以下、上記各成分について詳述する。

50

【0010】

ポリプロピレン

本発明の積層フィルムの少なくとも(A)シール層及び(C)ラミネート層において使用されるポリプロピレンは、一般にポリプロピレン、プロピレン重合体、プロピレン系重合体の名称で製造・販売されている樹脂で、通常、密度が $890 \sim 930 \text{ kg/m}^3$ 程度のプロピレンの単独重合体(ホモポリプロピレン)又は、プロピレン共重合体、すなわち、プロピレンと共に、他の少量の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種以上のモノマーから導かれる共重合体である。本発明においてはホモポリプロピレン、及びプロピレン共重合体のいずれを用いてもよいが、プロピレン共重合体を用いることが好ましい。

【0011】

共重合体である場合には、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよいが、ランダム共重合体が特に好ましい。プロピレンの共重合体である場合における他の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどの、エチレンと炭素原子数が $4 \sim 20$ 程度の α -オレフィンを例示することができる。このような他の α -オレフィンは、1種単独で又は2種以上の α -オレフィンを組み合わせて共重合させてもよい。

【0012】

これらポリプロピレンの中でも、得られる積層フィルムの耐熱性や(B)コア層との相溶性等のバランスから、示差走査熱量計(DSC)に基づく融点が $110 \sim 170$ 、とくに $115 \sim 165$ の範囲にあるプロピレン重合体が好ましく用いられる。

【0013】

本発明において用いられるポリプロピレンが単独で、又はエチレン系重合体、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体、粘着付与樹脂等の他の樹脂とのブレンドで、フィルム形成能を有する限りにおいて、そのメルトフローレート(MFR)は特に限定はされないが、押出加工性等の点からメルトフローレート(MFR)(ASTM D1238、230、2160g荷重)は通常、 $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.1 \sim 70 \text{ g/10分}$ の範囲にある。

【0014】

本発明において用いられるポリプロピレンとしては、2種以上のポリプロピレンを組合せて使用することもできる。

【0015】

本発明において用いられるポリプロピレンは、種々公知の製造方法、具体的には、例えば、チーグラ-ナッタ系触媒やシングルサイト触媒のような α -オレフィン重合用触媒を用いて製造することができる。特にシングルサイト触媒を用いて製造することができる。シングルサイト触媒は、活性点が均一(シングルサイト)である触媒であり、例えばメタロセン触媒(いわゆるカミンスキー触媒)やブルックハート触媒などがあげられる。メタロセン触媒は、メタロセン系遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物及び上記メタロセン系遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物とからなる触媒であり、無機物に担持されていてもよい。

【0016】

ポリプロピレンには、本発明の目的に反しない限りにおいて、シリカ、タルクなどの無機充填剤、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、顔料等の各種添加剤を配合することができる。

【0017】

直鎖状低密度ポリエチレン

本発明において少なくとも(B)コア層において使用される直鎖状低密度ポリエチレンとしては、当該技術分野において一般に直鎖状低密度ポリエチレンとして知られているものを適宜用いることができる。その様な直鎖状低密度ポリエチレンとして、エチレンと、 α -オレフィンとの共重合体を用いることができ、チーグラ-触媒、メタロセン触媒等の公知の触媒を用いた製造方法により合成したものを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0018】

- オレフィンとしては、炭素数が3～20の化合物を用いることができ、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン等が挙げられ、これらの混合物を用いてもよい。- オレフィンは、好ましくは、炭素数4、6又は8の化合物若しくはこれらの混合物であり、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン若しくはこれらの混合物である。

尤も、重合の工程でエチレンを多量化して-オレフィンを生成させることもでき、この場合は実質的にエチレンのみを原料として製造することもできる。

【0019】

直鎖状低密度ポリエチレンは、市販品であってもよく、例えば、宇部丸善ポリエチレン株式会社製2040F(C₆-LLDPE、MFR; 4.0、密度; 0.918 g/cm³)、株式会社プライムポリマー製エポリュー(登録商標)等を用いることができる。

【0020】

直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、好ましくは、890～940 kg/m³であり、より好ましくは、900～930 kg/m³である。

直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、モノマー含量を調整することで適宜調整することができ、また触媒や重合温度等の重合条件を選択、調製することも適宜調整することができる。

【0021】

直鎖状低密度ポリエチレンのMFR(190、2160 g荷重)は、0.1～15 g/10分であることが好ましく、0.5～12 g/10minであることがより好ましく、0.7～11 g/10minであることが特に好ましい。

直鎖状低密度ポリエチレンのMFR(190、2160 g荷重)は、従来公知の方法により適宜調整することが可能であり、重合温度等の重合条件を調整したり、分子量調整剤を導入すること等で調整することが可能である。

【0022】

直鎖状低密度ポリエチレンは、チーグラ触媒等のマルチサイト触媒や、メタロセン触媒等のシングルサイト触媒をはじめとする従来公知の触媒を用いた従来公知の製造法により製造することができる。分子量分布が狭く、高強度のフィルムを形成し得る直鎖状低密度ポリエチレンを得る観点からは、シングルサイト触媒を用いることが好ましい。

【0023】

上記のシングルサイト触媒とは、均一な活性種を形成しうる触媒であり、通常、メタロセン系遷移金属化合物や非メタロセン系遷移金属化合物と活性化用助触媒とを接触させることにより、調整される。シングルサイト触媒は、マルチサイト触媒に比べて、活性点構造が均一であるため、高分子量かつ均一度の高い構造の重合体を重合することができるため好ましい。シングルサイト触媒としては、特に、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。メタロセン系触媒は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物と、助触媒と、必要により有機金属化合物と、担体の各触媒成分とを含む触媒である。

【0024】

上記のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属化合物において、そのシクロペンタジエニル骨格とは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基等である。置換シクロペンタジエニル基としては、炭素数1～30の炭化水素基、シリル基、シリル置換アルキル基、シリル置換アリール基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアリール基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロシリル基等から選ばれた少なくとも一種の置換基を有するものである。その置換シクロペンタジエニル基の置換基は2個以上有していてもよく、また置換基同士が互いに結合して環を形成し、インデニル環、フルオレニル環、アズレニル環、その水添体等を形成してもよい。置換基同士が互いに結合し形成された環がさらに互いに置換基を有していてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物において、その遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム等が挙げられ、特にジルコニウム、ハフニウムが好ましい。該遷移金属化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては通常2個を有し、各々のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は架橋基により互いに結合しているものが好ましい。なお、架橋基としては炭素数1～4のアルキレン基、シリレン基、ジアルキルシリレン基、ジアリールシリレン基等の置換シリレン基、ジアルキルゲルミレン基、ジアリールゲルミレン基等の置換ゲルミレン基等が挙げられる。好ましくは、置換シリレン基である。

【 0 0 2 6 】

周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物において、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、代表的なものとして、水素、炭素数1～20の炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、ポリエニル基等）、ハロゲン、メタアルキル基、メタアリール基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物は、一種または二種以上の混合物を触媒成分とすることができる。

【 0 0 2 8 】

助触媒としては、上記の周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物を重合触媒として有効にしうる、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡せしめるものをいう。助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼン可溶のアルミノキサンのベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、イオン交換性層状珪酸塩、ホウ素化合物、活性水素基含有あるいは非含有のカチオンと非配位性アニオンからなるイオン性化合物、酸化ランタン等のランタノイド塩、酸化スズ、フルオロ基を含有するフェノキシ化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用されてもよい。該担体としては無機または有機化合物の多孔質酸化物が好ましく、具体的には、モンモリロナイト等のイオン交換性層状珪酸塩、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等またはこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また更に必要により使用される有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物等が例示される。このうち有機アルミニウムが好適に使用される。

【 0 0 3 1 】

分子量分布が広く柔軟性や成形性に優れた直鎖状低密度ポリエチレンを得る観点からは、チーグラ触媒、フィリップス触媒等のマルチサイト触媒を用いることが好ましい。

好ましいチーグラ触媒としては、エチレン、 α -オレフィンの配位重合に用いるチーグラ触媒として一般的に知られているものでよく、例えばチタン化合物および有機アルミニウム化合物を含む触媒であり、ハロゲン化チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒、チタニウム、マグネシウム、塩素等からなる固体触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる触媒等を例示することができる。このような触媒としては、より具体的には、無水マグネシウムジハロゲン化物のアルコール予備処理物と有機金属化合物との反応生成物にチタン化合物を反応させて得られる触媒成分(a i)と有機金属化合物(b i)からなる触媒、マグネシウム金属と水酸化有機化合物またはマグネシウムなどの酸素含有有機化合物、遷移金属の酸素含有有機化合物、およびアルミニウムハロゲン化物を反応させて得られる触媒成分(a i i)と有機金属化合物の触媒成分(b i i)とからなる触媒、(i)金属マグネシウムと水酸化有機化合物、マグネシウムの酸素含有有機化合物、およびハロゲン含有化合物から選んだ少なくとも一員、(i i)遷移金属の酸素含有有機化

10

20

30

40

50

合物およびハロゲン含有化合物から選ばれた少なくとも一員、(iii)ケイ素化合物を反応させて得られる反応物と、(iv)ハロゲン化アルミニウム化合物を反応させて得られる固体触媒成分(aiii)と有機金属化合物の触媒成分(biii)とからなる触媒等を例示することができる。

【0032】

また、フィリップス触媒としては、エチレン、 α -オレフィンの配位重合に用いるフィリップス触媒として一般的に知られているものでよく、たとえば酸化クロム等のクロム化合物を含む触媒系であり、具体的には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア等の固体酸化物に、三酸化クロム、クロム酸エステル等のクロム化合物を担持した触媒を例示することができる。

10

【0033】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン

本発明において少なくとも(B)コア層に用いられる、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンとは、バイオマス由来の原料を用いて製造したエチレンを重合して得られる密度 $900 \sim 940 \text{ kg/m}^3$ の直鎖状低密度ポリエチレンを指称する。

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、炭素数1000個あたり、SCB(炭素数1から5の側鎖。「短鎖分岐」ともいう。)を10~30個を有することが好ましい。

【0034】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、好ましくは、 $905 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは、 $910 \sim 930 \text{ kg/m}^3$ である。

20

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンのMFR(2.16kg、190)には特に制限はないが、成形性等の観点から、好ましくは $0.5 \sim 20.0 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは、 $0.6 \sim 15.0 \text{ g/10分}$ であり、さらに好ましくは $0.7 \sim 10.0 \text{ g/10分}$ であり、特に好ましくは $0.8 \sim 5.0 \text{ g/10分}$ である。

【0035】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの分子量分布にも特に制限はないが、一層良好な製膜性、柔軟性、成形性等の観点から、分子量分布(重量平均分子量: Mw、と数平均分子量: Mn、との比: Mw/Mnで表示)が $2.5 \sim 10.0$ であることが好ましく、 $3.0 \sim 9.0$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $3.5 \sim 8.0$ の範囲にある。このMw/Mnはゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定でき、より具体的には例えば本願実施例に記載の方法により測定することができる。

30

【0036】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、示差走査熱量計(DSC)の昇温速度 10 /分で測定した吸熱曲線から求めた鋭いピークが1個ないし複数個あり、該ピークの最高温度、すなわち融点が $90 \sim 140$ であることが好ましく、さらに好ましくは $100 \sim 130$ の範囲にある。

【0037】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、市販品でもよく、例えば、Braskem社から製造販売されているものを用いることができる。具体的な銘柄としては、SLH118、SLL118等を好適に使用することができる。

40

本発明において用いられる、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、バイオマス由来のエチレン(及び/又はバイオマス由来のコモノマー)を含むモノマーが重合してなるものである。バイオマス由来のエチレンには、下記の製造方法により得られたものを用いることが好ましいが、それには限定されない。原料であるモノマーとしてバイオマス由来のエチレン(及び/又はバイオマス由来のコモノマー)を用いているため、重合されてなる直鎖状低密度ポリエチレンはバイオマス由来となる。なお、ポリエチレンの原料モノマーは、バイオマス由来のエチレン(及びバイオマス由来のコモノマー)を100質量%含むものでなくてもよく、バイオマス由来ではないエチレンや、エチレン以外の原料モノマーを含んでいてもよい。

50

【0038】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの原料となるバイオマスエチレン等の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法により得ることができる。以下、バイオマスエチレンの製造方法の一例を説明する。

【0039】

バイオマスエチレンは、バイオマス由来のエタノールを原料として製造することができる。特に、植物原料から得られるバイオマス由来の発酵エタノールを用いることが好ましい。植物原料は、特に限定されず、従来公知の植物を用いることができる。例えば、トウモロコシ、サトウキビ、ビート、およびマニオクを挙げることができる。

【0040】

本発明において、バイオマス由来の発酵エタノールとは、植物原料より得られる炭素源を含む培養液にエタノールを生産する微生物またはその破砕物由来産物を接触させ、生産した後、精製されたエタノールを指す。培養液からのエタノールの精製は、蒸留、膜分離、および抽出等の従来公知の方法が適用可能である。例えば、ベンゼン、シクロヘキサン等を添加し、共沸させるか、または膜分離等により水分を除去する等の方法が挙げられる。

10

バイオマスエチレンを得るために、この段階で、エタノール中の不純物総量が1 ppm以下にする等の高度な精製をさらに行ってもよい。

【0041】

エタノールの脱水反応によりエチレンを得る際には通常触媒が用いられるが、この触媒は、特に限定されず、従来公知の触媒を用いることができる。プロセス上有利なのは、触媒と生成物の分離が容易な固定床流通反応であり、例えば、 γ -アルミナ等が好ましい。

20

この脱水反応は吸熱反応であるため、通常加熱条件で行う。商業的に有用な反応速度で反応が進行すれば、加熱温度は限定されないが、好ましくは100以上、より好ましくは250以上、さらに好ましくは300以上の温度が適当である。上限も特に限定されないが、エネルギー収支および設備の観点から、好ましくは500以下、より好ましくは400以下である。

反応圧力も特に限定されないが、後続の気液分離を容易にするため常圧以上の圧力が好ましい。工業的には触媒の分離の容易な固定床流通反応が好適であるが、液相懸濁床、流動床等でもよい。

30

【0042】

エタノールの脱水反応においては、原料として供給するエタノール中に含まれる水分量によって反応の収率が左右される。一般的に、脱水反応を行う場合には、水の除去効率を考えると水が無いほうが好ましい。しかしながら、固体触媒を用いたエタノールの脱水反応の場合、水が存在しないと他のオレフィン、特にブテンの生成量が増加する傾向にあることが判明した。恐らく、少量の水が存在しないと脱水後のエチレン二量化を押さえることができないためと推察している。許容される水の含有量の下限は、0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上必要である。上限は特に限定されないが、物質収支上および熱収支の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

40

【0043】

このようにしてエタノールの脱水反応を行うことによりエチレン、水および少量の未反応エタノールの混合部が得られるが、常温において約5 MPa以下ではエチレンは気体であるため、これら混合部から気液分離により水やエタノールを除きエチレンを得ることができる。この方法は公知の方法で行えばよい。

気液分離により得られたエチレンはさらに蒸留され、このときの操作圧力が常圧以上であること以外は、蒸留方法、操作温度、および滞留時間等は特に制約されない。

【0044】

原料がバイオマス由来の発酵エタノールの場合、得られたエチレンには、エタノール発酵工程で混入した不純物であるケトン、アルデヒド、およびエステル等のカルボニル化合

50

物ならびにその分解物である炭酸ガスや、酵素の分解物・夾雑物であるアミンおよびアミノ酸等の含窒素化合物ならびにその分解物であるアンモニア等が極微量含まれる。ポリエチレンの製造や使用においては、これら極微量の不純物が問題となるおそれがあるので、精製により除去しても良い。精製方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。好適な精製操作としては、例えば、吸着精製法をあげることができる。用いる吸着剤は特に限定されず、従来公知の吸着剤を用いることができる。例えば、高表面積の材料が好ましく、吸着剤の種類としては、バイオマス由来の発酵エタノールの脱水反応により得られるエチレン中の不純物の種類・量に応じて選択される。

【0045】

なお、エチレン中の不純物の精製方法として苛性水処理を併用してもよい。苛性水処理をする場合は、吸着精製前に行うことが望ましい。その場合、苛性処理後、吸着精製前に水分除去処理を施す必要がある。

10

【0046】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの原料であるモノマーは、化石燃料由来のエチレンおよび/または α -オレフィンを含んでもよいし、バイオマス由来の α -オレフィンをさらに含んでもよい。

【0047】

上記のバイオマス由来の α -オレフィンは、炭素数は特に限定されないが、通常、炭素数3~20のものを用いることができ、ブチレン、ヘキセン、またはオクテンであることが好ましい。ブチレン、ヘキセン、またはオクテンであれば、バイオマス由来の原料であるエチレンの多量化により製造することが可能となるからである。また、このようなバイオマス由来の α -オレフィンを含むことで、重合されてなるポリオレフィンはアルキル基を分岐構造として有するため、単純な直鎖状のものよりも柔軟性に富むものとすることができる。

20

【0048】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン中のバイオマス由来のエチレン濃度（以下、「バイオマス度」ということがある）は、放射性炭素（ ^{14}C ）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量を測定した値である。大気中の二酸化炭素には、 ^{14}C が一定割合（105.5 pMC）で含まれているため、大気中の二酸化炭素を取り入れて成長する植物、例えばトウモロコシ中の ^{14}C 含有量も105.5 pMC程度であることが知られている。また、化石燃料中には ^{14}C が殆ど含まれていないことも知られている。したがって、ポリエチレン中の全炭素原子中に含まれる ^{14}C の割合を測定することにより、バイオマス由来の炭素の割合を算出することができる。本発明においては、ポリエチレン中の ^{14}C の含有量を $P_{14\text{C}}$ とした場合の、バイオマス由来の炭素の含有量 P_{bio} は、以下のようにして求めることができる。

30

$$P_{\text{bio}}(\%) = P_{14\text{C}} / 105.5 \times 100$$

【0049】

本発明で用いることのできるバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンにおいては、理論上、ポリエチレンの原料として、全てバイオマス由来のエチレンを用いれば、バイオマス由来のエチレン濃度は100%であり、バイオマス由来のポリエチレンのバイオマス度は100%となる。なお、化石燃料由来の原料のみで製造された化石燃料由来のポリエチレン中のバイオマス由来のエチレン濃度は0%であり、化石燃料由来のポリエチレンのバイオマス度は0%となる。

40

【0050】

本発明において、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、バイオマス度が100%である必要はない。バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの一部にでもバイオマス由来の原料が用いられていれば、従来に比べて化石燃料の使用量を削減できるからである。

【0051】

本発明で用いることのできるバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンにおいて、バ

50

イオマス由来のエチレンを含むモノマーの重合方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。重合温度や重合圧力は、重合方法や重合装置に応じて、適宜調節するのがよい。重合装置についても特に限定されず、従来公知の装置を用いることができる。

重合触媒として、チーグラ-触媒、フィリップス触媒等のマルチサイト触媒や、メタロセン系触媒等のシングルサイト触媒を用いて、気相重合、スラリー重合、溶液重合、および高压イオン重合のいずれかの方法により、1段または2段以上の多段で行うことが好ましい。

【0052】

分子量分布が広く柔軟性や成形性に優れたバイオマスポリエチレンを得る観点からは、チーグラ-触媒、フィリップス触媒等のマルチサイト触媒を用いることが好ましい。 10

好ましいチーグラ-触媒としては、エチレン、 α -オレフィンの配位重合に用いるチーグラ-触媒として一般的に知られているものでよく、例えばチタン化合物および有機アルミニウム化合物を含む触媒であり、ハロゲン化チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒、チタニウム、マグネシウム、塩素等からなる固体触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる触媒等を例示することができる。このような触媒としては、より具体的には、無水マグネシウムジハロゲン化物のアルコール予備処理物と有機金属化合物との反応生成物にチタン化合物を反応させて得られる触媒成分(a)と有機金属化合物(b)からなる触媒、マグネシウム金属と水酸化有機化合物またはマグネシウムなどの酸素含有有機化合物、遷移金属の酸素含有有機化合物、およびアルミニウムハロゲン化物を反応させて得られる触媒成分(A)と有機金属化合物の触媒成分(B)とからなる触媒、(i)金属マグネシウムと水酸化有機化合物、マグネシウムの酸素含有有機化合物、およびハロゲン含有化合物から選んだ少なくとも一員、(ii)遷移金属の酸素含有有機化合物およびハロゲン含有化合物から選ばれた少なくとも一員、(iii)ケイ素化合物を反応させて得られる反応物と、(iv)ハロゲン化アルミニウム化合物を反応させて得られる固体触媒成分(A)と有機金属化合物の触媒成分(B)とからなる触媒等を例示することができる。 20

【0053】

また、フィリップス触媒としては、エチレン、 α -オレフィンの配位重合に用いるフィリップス触媒として一般的に知られているものでよく、たとえば酸化クロム等のクロム化合物を含む触媒系であり、具体的には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア等の固体酸化物に、三酸化クロム、クロム酸エステル等のクロム化合物を担持した触媒を例示することができる。 30

【0054】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、通常、エチレンと α -オレフィンとの共重合体であるが、重合とともにエチレンの多量化を進行させることで、エチレンのみを原料として製造することもできる。

【0055】

α -オレフィンとしては、炭素数が3~20の化合物を用いることができ、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン等が挙げられ、これらの混合物を用いてもよい。 α -オレフィンは、好ましくは、炭素数4、6又は8の化合物若しくはこれらの混合物であり、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン若しくはこれらの混合物である。 40

【0056】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンは、1種類を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。また、他のエチレン系重合体をはじめとする、他のポリマーと共に用いてもよい。

【0057】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンには、本発明の目的を損なわない範囲で、 50

通常オレフィン重合体に添加される種々公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、スリップ剤（滑剤）等を必要に応じて配合することができる。

【0058】

本発明の積層フィルムは、以下に説明する（A）シール層、（B）コア層、及び（C）ラミネート層を有する。

【0059】

（A）シール層

本発明の積層フィルムを構成する（A）シール層は、ポリプロピレンを含有する。（A）シール層がポリプロピレンを含有することで、本発明の積層フィルムは、強度、透明性、軽量性、弾性率等の好ましい効果を実現することができる。良好なヒートシール性を実現する等の観点からは、（A）シール層が含有するポリプロピレンは、その一部または全部がランダムポリプロピレンであることが好ましい。

（A）シール層中のポリプロピレンの含有量は、80質量%以上であることが好ましく、85～99.9質量%であることがより好ましく、90～99.8質量%であることが特に好ましい。

【0060】

（A）シール層は、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンをはじめとするバイオマス由来の低密度ポリエチレンを含有していてもよい。

（A）シール層がバイオマス由来の低密度ポリエチレンを含有することで、積層フィルムのバイオマス度を一層向上することができる。また、インパクト強度を一層向上することができる。

（A）シール層におけるバイオマス由来の低密度ポリエチレンの含有量は、0.5質量%以上であることが好ましく、1～9質量%であることがより好ましく、2～7質量%であることが特に好ましい。

（A）シール層のバイオマス度の測定方法は、（B）コア層のバイオマス度に関して後述するものと同様である。

【0061】

（A）シール層の厚みには特に制限はないが、弾性率等の観点から、1.3μm以上であることが好ましく、2.5μm以上であることが特に好ましい。

一方、透明性等の観点からは、25μm以下であることが好ましく、23μm以下であることが特に好ましい。

【0062】

（B）コア層

本発明の積層フィルムを構成する（B）コア層は、直鎖状低密度ポリエチレン及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有する。

（B）コア層が直鎖状低密度ポリエチレンを含有することで、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンとの間の高い相溶性、それに伴う高い透明性、しっとりした風合い、コシ感等の好ましい効果を実現することができる。

（B）コア層における直鎖状低密度ポリエチレンの含有量に特に制限はないが、69から88質量%であることが好ましく、70から86質量%であることが特に好ましい。

【0063】

（B）コア層がバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有することで、バイオマス度が向上し環境負荷が低減されるとともに、インパクト強度向上、ヒートシール性向上等の好ましい効果を実現することができる。

（B）コア層におけるバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの含有量は、12から31質量%であることが好ましく、14から30質量%であることがより好ましく、16から29質量%であることが特に好ましい。（B）コア層におけるバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの含有量が12から31質量%であることで、十分なバイオマス度が実現できるとともに、良好なヒートシール性、焦げ掻き出し異物の発生を抑制できる

等の好ましい効果を一層顕著に実現することができる。また、本発明の積層フィルム全体の110から140の結晶融解熱量Hを、後述する所定の範囲内とすることが一層容易となる。

【0064】

上述の高いバイオマス度、高い透明性、焦げ掻き出し異物の発生を抑制できる等の好ましい効果を一層顕著なものとする観点から、(B)コア層の厚みを、(A)シール層の厚み及び(C)ラミネート層の厚みよりも大きなものとするのが好ましく、(A)シール層の厚み及び(C)ラミネート層の厚みの和と同等又はそれよりも大きなものとするのが特に好ましい。具体的には、(B)コア層の厚みが、(A)シール層の厚み及び(C)ラミネート層の厚みの和の55%以上であることが好ましく、70%から240%であることがより好ましく、85%から160%であることが特に好ましい。

10

なお、(B)コア層の厚みは、2.5~50 μ mであることが好ましく、より好ましくは5.0~45 μ mの範囲にある。

【0065】

バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの含有量は、例えば、(B)コア層を製造する際の樹脂組成物の配合を調整することによって適宜増減させることができる。

製造後の(B)コア層のバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン等のバイオマス由来の低密度ポリエチレンの含有量は、例えば、放射性炭素(¹⁴C)測定によってフィルム中のバイオマス由来の炭素の含有量を測定し、この測定結果とバイオマス由来の低密度ポリエチレン中のバイオマス由来の炭素の含有量とから計算することができる。

20

【0066】

(C)ラミネート層

本発明の積層フィルムを構成する(C)ラミネート層はポリプロピレンを含有する。

ポリプロピレンは、耐熱性が高く、軽量で、低コストなので、これを含有することで(C)ラミネート層を、耐熱性が高く、軽量で、低コストなものとするができる。

更に、層間の親和性の点から、(C)ラミネート層にポリプロピレンを用いると、隣接する(B)コア層、及びそれを介して(A)シール層にもポリプロピレンを使用し易くなり、積層フィルム全体を耐熱性が高く、軽量で、低コストなものとすることができる。

(C)ラミネート層におけるポリプロピレンの含有量は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。

30

(C)ラミネート層におけるポリプロピレンとしても、ランダムポリプロピレンが特に好ましい。

【0067】

本発明の積層フィルムを構成する(C)ラミネート層は、必要又は所望に応じて、後述の(D)基材層をはじめとする他の層と積層することができる。

従って、(C)ラミネート層は、(D)基材層をはじめとする他の層との間のラミネート強度等を考慮して設計することが好ましい。

例えば、(D)基材層をはじめとする他の層と同種の使用することが好ましく、したがって(D)基材層に好ましく用いられる、ポリプロピレンの材料やポリエステル系の材料を使用することが好ましい。

40

また、他の層との間のラミネート強度を更に向上するため、(C)ラミネート層の表面((B)コア層と積層する面とは反対側の面)に、コロナ処理、粗面化処理等の処理を行ってもよい。

【0068】

(C)ラミネート層は、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンをはじめとする、バイオマス由来の低密度ポリエチレンを含有していてもよい。

(C)ラミネート層がバイオマス由来の低密度ポリエチレンを含有することで、積層フィルムのバイオマス度を一層向上することができる。また、インパクト強度を一層向上することができる。

50

(C)ラミネート層におけるバイオマス由来の低密度ポリエチレンの含有量は、0.5質量%以上であることが好ましく、0.8~20質量%であることがより好ましく、1.5~15質量%であることがさらに好ましく、2.0~12質量%であることが特に好ましい。

(C)ラミネート層のバイオマス度の測定方法は、(B)コア層のバイオマス度に関して上記にて説明したものと同様である。

【0069】

本発明の積層フィルムを保管等する際のブロッキング防止の観点からは、(C)ラミネート層は、ブロッキング防止剤を含んでいてもよい。

ブロッキング防止剤としては、粉末状のシリカ、好ましくは合成シリカ、等を好適に使用することができる。粉末状のシリカを(C)ラミネート層中に均一に分散させる観点からは、粉末状のシリカを、(C)ラミネート層を構成するポリプロピレンとの混和性に優れた樹脂中、例えば各種ポリオレフィンに分散してマスターバッチを形成し、次いでマスターバッチをポリプロピレン中に添加してもよい。

【0070】

(C)ラミネート層の厚みには特に制限はないが、1.3~25 μm であることが好ましく、より好ましくは2.5~23 μm の範囲にある。

【0071】

(A)シール層、(B)コア層、及び(C)ラミネート層のいずれも、本発明の目的に反しない限りにおいて、ポリプロピレン、直鎖状低密度ポリエチレン、及びバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン以外の、各種添加材、充填材、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、核剤、難燃剤、顔料、染料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、マイカ、タルク、クレー、抗菌剤、防曇剤等を添加することができる。さらにまた、その他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴム類、炭化水素樹脂、石油樹脂等を本発明の目的に反しない範囲で配合してもよい。

【0072】

積層フィルム

本発明の積層フィルムは、上述の様に、(A)シール層、(B)コア層、及び(C)ラミネート層を有する。本発明の積層フィルムにおいては、好ましくは(B)コア層を介して、(C)ラミネート層と(A)シール層とが積層されるが、それ以外の層が存在していてもよい。

【0073】

本発明の積層フィルムは、種々公知のフィルム成形方法、例えば、予め、(C)ラミネート層、(B)コア層、及び(A)シール層となるフィルムをそれぞれ成形した後、当該フィルムを貼り合せて積層フィルムとする方法、多層ダイを用いて(B)コア層及び(A)シール層からなる複層フィルムを得た後、当該(B)コア層面に、(C)ラミネート層を押し出して積層フィルムとする方法、多層ダイを用いて(C)ラミネート層及び(B)コア層からなる複層フィルムを得た後、当該(B)コア層面に、(A)シール層を押し出して積層フィルムとする方法、あるいは、多層ダイを用いて(C)ラミネート層、(B)コア層及び(A)シール層からなる積層フィルムを得る方法などを採用することができる。

【0074】

また、フィルム成形方法は、種々公知のフィルム成形方法、具体的には、T-ダイキャストフィルム成形方法、インフレーションフィルム成形方法を採用し得る。

本発明の積層フィルム及びそれを構成する各層は、延伸されていないフィルム(無延伸フィルム)であっても、延伸フィルムであってもよい。

【0075】

本発明の積層フィルムの厚さには特に限定はされないが、実用的な強度を確保する等の観点から、5 μm 以上であり、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは15 μm 以上である。一方、例えば(D)基材層と積層された後においても実用的な可撓性を有する等の

10

20

30

40

50

観点からは、通常100 μm以下であり、好ましくは90 μm以下、より好ましくは80 μm以下である。

【0076】

本発明の積層フィルムの、DSC測定より得られる第2回昇温工程の融解曲線より算出した110 ~ 140 の結晶融解熱量 Hは、18.0 ~ 21.7 J/gである。

110 ~ 140 の結晶融解熱量 Hが上記範囲にあることで、本発明の積層フィルムは製膜の際の焦げ掻き出し異物の発生が有効に抑制され、高いバイオマス度と優れた外観が両立した各種包材、容器用のフィルム、例えば薬袋用フィルム、において好適に使用することができる。

110 ~ 140 の結晶融解熱量 Hが18.0 ~ 21.7 J/gの範囲内にあることで上記の有利な技術的効果を実現されるメカニズムは必ずしも明らかではないが、製膜温度から十分に低い上記の温度範囲内で融解する結晶成分の量が適切な範囲内にあることで、樹脂焦げやその焦げ掻き出しが抑制される流動性の実現され得ることと何らかの関係が有ることが推定できる。

【0077】

DSCによる第2回昇温工程の融解曲線の測定、及び当該融解曲線からの110 ~ 140 の融解熱量 Hの測定は、従来公知の方法により行うことができ、より具体的には、例えば本願実施例記載の方法により行うことができる。

110 ~ 140 の結晶融解熱量 Hは、18.2 ~ 21.5 J/gであることがより好ましく18.4 ~ 21.3 J/gであることがさらに好ましい。

110 ~ 140 の融解熱量 Hは、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンの添加量を増加することや、添加している層の厚みを増加すること等により増加させることができる。

【0078】

本発明の積層フィルムは、(B)コア層、並びに好ましくは(A)シール層、及び/又は(C)ラミネート層、にバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含有することで、製造における化石燃料の使用量を低減し、環境負荷を低減することができる。

積層フィルムのバイオマス度は、各層のバイオマス度を各層の重量で加重平均して計算することができる。

積層フィルムのバイオマス度は、各層のバイオマス度を調整することで適宜増減することができ、各層のバイオマス度は、各層に使用する樹脂のバイオマス度及びその使用量を調整することで適宜増減することができる。

本発明の積層フィルムのバイオマス度は、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.07質量%以上であることが特に好ましい。

本発明の積層フィルムのバイオマス度は高いほど好ましく、特に上限は存在しないが、フィルムの物性や、コスト等との関係から、通常60質量%以下であり、多くの場合50質量%以下である。

【0079】

本発明の積層フィルムは延伸フィルムであっても無延伸フィルムであってもよいが、機械的物性の向上の観点からは、延伸フィルムであることが好ましく、二軸延伸フィルムであることが特に好ましい。

二軸延伸は、逐次二軸延伸、同時二軸延伸、多段延伸等の方法が適宜採用される。

二軸延伸の条件としては、公知の二軸延伸フィルムの製造条件、例えば、逐次二軸延伸法では、縦延伸温度を100 ~ 145、延伸倍率を4 ~ 7倍の範囲、横延伸温度を150 ~ 190、延伸倍率を8 ~ 11倍の範囲とすることが挙げられる。

【0080】

(D)基材層

所望に応じて、本発明の積層フィルムを、その(C)ラミネート層において、(D)基材層と積層することができる。

【0081】

10

20

30

40

50

(D) 基材層には特に制限はなく、例えば通常プラスチック包装に使用されるフィルムを、好適に使用することができる。

好ましい(D) 基材層の材質としては、例えば、各種ポリエチレン、結晶性ポリプロピレン、結晶性プロピレン-エチレン共重合体、結晶性ポリブテン-1、結晶性ポリ4-メチルペンテン-1、低-、中-、或いは高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)等のポリオレフィン類；ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体等の芳香族ビニル共重合体；ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン樹脂等のハロゲン化ビニル重合体；アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体の如きニトリル重合体；ナイロン6、ナイロン66、パラまたはメタキシリレンアジパミドの如きポリアミド類；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトラメチレンテレフタレート等のポリエステル類；各種ポリカーボネート；ポリオキシメチレン等のポリアセタール類等の熱可塑性樹脂から構成されたプラスチックフィルムを挙げることができる。また、包装する内容物が酸素に敏感なもの場合には、上記フィルムに金属氧化物等を蒸着したフィルム、或いは有機化合物を被覆したフィルムや、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)樹脂からなる層を設けてもよい。

これらの材料からなるプラスチックフィルムは、未延伸、一軸延伸、或いは二軸延伸して用いられる。

【0082】

(D) 基材層として、これらのプラスチックフィルムを単層で、或いは、二種以上を積層したものとして使用することができ、また、これらのプラスチックフィルム的一种、或いは、二種以上と、アルミニウム等の金属箔、紙、セロファン等を貼合わせて構成することもできる。

好ましい(D) 基材層として、例えば、延伸ナイロンフィルム、延伸ポリエステルフィルムからなる単層フィルム、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルムとPETを積層した二層構成のフィルム、PET/ナイロン/ポリエチレンを積層した三層構成のフィルム等が挙げられる。これらの積層フィルムの製造に際しては、各層間に必要に応じて接着剤、アンカー剤を介在させることもできる。また、デザインを表現するインキ層を設けてもよい。

【0083】

(D) 基材層を(C) ラミネート層に積層する方法には特に制限はないが、例えば押しラミネート等により(C) ラミネート層に(D) 基材層を直接積層することができる。また、ドライラミネート等により接着剤を介して(C) ラミネート層に(D) 基材層を積層してもよい。接着剤としては、ウレタン系接着剤、酸変性ポリオレフィン系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリエーテル系接着剤、ポリアミド系接着剤等、通常のものを使用することができる。

(D) 基材層の厚さは任意に設定することができるが、通常は、5~1000 μm 、好ましくは9~100 μm の範囲から選択される。

【0084】

本発明の積層フィルム、及び本発明の積層フィルムの(C) ラミネート層に(D) 基材層を積層した積層フィルムは、各種用途において好ましく使用され、特に包材として使用するのに適している。

【0085】

その様な包材の好ましい例として、薬袋用フィルムを挙げることができる。すなわち、本発明の積層フィルムはヒートシール性に優れるとともに、焦げ掻き出し異物なく製膜できるので、薬袋用フィルムとして特に好適に使用することができる。

本発明の積層フィルム(又は本発明の積層フィルムの(C) ラミネート層に(D) 基材層を積層した積層フィルム)は、その一方の外層に(A) シール層を有するので、積層フィルム中央部で、(A) シール層が内面側になるように二つ折りして、次いで、三方を熱溶着することによって一連に熱溶着部を形成し、薬剤の収納部を区画形成することができ

10

20

30

40

50

る。すなわち、薬剤分包用分包袋とするための薬袋用フィルムとして使用できる。また、本発明の積層フィルム（又は本発明の積層フィルムの（C）ラミネート層に（D）基材層を積層した積層フィルム）を使用すれば、熱溶着タイプの連続式分包機で、薬剤を連続して分包した一連の薬剤分包袋とすることもできる。

薬袋、薬剤分包袋に分包する薬剤としては、特に限定されるものではなく、医薬品又はその調合物は勿論、サプリメント、保健機能食品、特定保健用食品、栄養機能食品等も分包の対象物になり得る。

【実施例】

【0086】

以下、実施例／比較例を参照しながら、本発明を具体的に説明する。なお、本発明はいかなる意味においても、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0087】

実施例／比較例における物性、特性の評価は、以下の方法により行った。

（1）分子量分布（ M_w / M_n ）

下記の条件で、ポリマー試料を前処理後、GPCで分子量を測定し、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w / M_n ）を分子量分布とした。

i) 前処理

試料（30 mg）にGPC測定用移動相（*o*-ジクロロベンゼン）20 mLを加えて145で振とう溶解し、得られた溶液を孔径が1.0 μm の焼結フィルタで熱る過したものをGPC測定に供した。

ii) GPC

装置：東ソー株式会社製、ゲル浸透クロマトグラフHLC-8321

カラム：東ソー株式会社製、内径7.5 mm x 30 cm、4本（TSKgel GMH6-HT：2本、及びTSKgel GMH6-HTL：2本）

カラム温度：140

検出器：示差屈折計

流量：1 mL/min

サンプリング間隔：0.5秒

【0088】

（2）融解熱量

示差走査熱量計（DSC）としてティー・エイ・インスツルメント社製Q100を用い、試料約5 mgを精秤し、JISK7121を参考にし、窒素ガス流入量：50 mL/分の条件下で、-50 から加熱速度：10 /分で250 まで昇温して熱融解曲線を測定し、得られた熱融解曲線（第2回昇温時）の110～140 における試料の結晶融解熱量 Hを求めた。

【0089】

（3）焦げ掻き出し異物

フィルム外観を目視で観察し、黒色の焦げ掻き出し異物（数mm程度）がフィルム中に発生しているか確認した。

【0090】

（4）ヒートシール強度

各実施例／比較例で製造した積層フィルムをその（C）ラミネート層側の面で厚み20 μm のセロハンフィルムに重ね試料フィルム（50 mm x 150 mm）を作製した。

上記の試料フィルムのシール面同士を合わせ、精密ヒートシーラー（テスター産業製）を用いて温度130、圧力0.2 MPaで幅5 mmのシールバーにより、1秒間ヒートシールした後、放冷し、次いでヒートシールしたサンプルから15 mm幅の試験片を切り取り、23、50% RHの恒温室において引張速度500 mm/分の条件で、万能型引張試験機（株式会社エー・アンド・ディー製）で180度方向に剥離して最大荷重を測定し、ヒートシール強度（N/15 mm）とした。

剥離面を観察し、剥離状態が以下のいずれに該当するか評価した。

10

20

30

40

50

- ・界面剥離
- ・凝集剥離
- ・層間剥離
- ・エッジ切れ（シール部と未シール部の境界で切断された）

【0091】

実施例／比較例で用いた樹脂等の各構成成分の詳細は、以下のとおりである。

- ・直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）

密度：910 kg / m³

MFR（2.16 kg、190）：3.6 g / 10分

融点：115

10

- ・バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（B-LLDPE）

プラスチック社製、商品名：SLH118

MFR（2.16 kg、190）：1.0 g / 10min

密度：916 kg / m³

分子量分布（Mw / Mn）：4.43

- ・ランダムポリプロピレン - 1（rPP-1）

密度：910 kg / m³

MFR（2.16 kg、210）：7.0 g / 10分

融点：131

20

- ・ランダムポリプロピレン - 2（rPP-2）

密度：900 kg / m³

MFR（2.16 kg、210）：7.0 g / 10分

融点：125

【0092】

（比較例1）

各層を構成する成分を表1に示す配合で、それぞれ別々の押出機に供給し、Tダイ法によって（A）シール層／（B）コア層／（C）ラミネート層となる構成の三層共押出フィルムからなる、厚み50μmの積層フィルムを成形し、ラミネート層にコロナ処理を施して積層フィルムを得た。各層の厚み比率は（A）シール層：（B）コア層：（C）ラミネート層＝25：50：25であった。

30

得られた積層フィルムについて、上記（2）から（4）の方法にしたがい評価を行った。結果を表1に示す。

【0093】

（実施例1から3、及び比較例2）

（B）コア層の組成を表1に示す通りに変更したことを除くほか、比較例1と同様にして積層フィルムを作製して、評価した。

結果を表1に示す。

【0094】

40

50

【表 1】

		樹脂		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2
表 1	(A) シール層	rPP-1		100	100	100	100	100
	(B) コア層	LLDPE		100	88	76	69	40
		B-LLDPE		0	12	24	31	60
	(C) ラミネート層 (コロナ処理面)	rPP-2		100	100	100	100	100
	フィルムバイオマス度			0%	5%	10%	13%	25%
	製膜性	焦げ掻き出し異物		なし	なし	なし	なし	あり
	ヒートシール強度 [N/15mm]			2	9	6	9	9
	剥離状態			凝集	凝集	凝集	凝集	凝集
	融解熱量 [J/g]	110~140°C		15.1	18.0	19.9	21.7	27.3

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明の積層フィルムは、プロピレン重合体に起因する優れた特性及び良好なヒートシール性を維持しながら、製膜の際の焦げ掻き出し異物の発生を有効に抑制するとともに、バイオマス由来の樹脂を使用することによりその製造等における環境負荷も低減されるなど、実用上高い価値を有する性質を高いレベルで兼ね備えたものであり、薬袋用フィルムをはじめとする各種包装用フィルム等に好適であり、医薬、ヘルスケア、看護、介護、宿泊、農業、食品、流通などの産業の各分野において高い利用可能性を有する。

50

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK07A AK07B AK07C AK63B BA03 BA07 BA10A BA10C GB66 JA07B
JA11 JC00B JK06 JL12 JL12A YY00B