

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-338147
(P2004-338147A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.C1.⁷

B29C 47/02
B32B 27/32
C08K 5/00
C08L 23/04
// **B29K 23:00**

F 1

B 2 9 C 47/02
B 3 2 B 27/32
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 23/04
B 2 9 K 23:00

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
4 F 2 O 7
4 J O O 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-135250 (P2003-135250)

(22) 出願日

平成15年5月14日 (2003.5.14)

(71) 出願人

タマボリ株式会社
東京都豊島区南池袋2-27-9

(74) 代理人

110000187 特許業務法人 ウィンテック

(72) 発明者

松森 慶 東京都豊島区南池袋2-27-9 タマボ
リ株式会社内
渡辺 健一郎 東京都豊島区南池袋2-27-9 タマボ
リ株式会社内
(72) 発明者 藤平 透 東京都豊島区南池袋2-27-9 タマボ
リ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノンパウダーラミネート製品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 95 以上のボイル殺菌、115 以上のセミレトルト殺菌ないしはレトルト殺菌に耐えることができる耐熱性を有し、透明性の良好なノンパウダーラミネート製品を提供すること。

【解決手段】 (1) 密度 0.930 g / cm³ 以上、ビカット軟化点が 105 ~ 125 、且つ、メルトフローレートが 2 ~ 25 g / 10 分の範囲にあるメタロセン触媒又はシングルサイト触媒による中密度ポリエチレンが 40 wt % ~ 90 wt % と、
(2) 密度 0.929 g / cm³ 以下のメタロセン触媒又はシングルサイト触媒による直鎖状低密度ポリエチレンが 10 wt % ~ 60 wt % と、

からなるポリエチレン組成物を押し出しコーティングにより基材にラミネート層を形成する際に、表面粗度 Rz を 5 ~ 12 μm に調整すると共に穴径を小さくし、且つ穴数を少なくした冷却ロールを使用して粉ふりかけなしで加工する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(1) 密度 0.930 g/cm^3 以上、ビカット軟化点が $105 \sim 125$ ℃、且つ、メルトフローレートが $2 \sim 25 \text{ g}/10\text{分}$ の範囲にあるメタロセン触媒又はシングルサイト触媒による中密度ポリエチレンが $40 \text{ wt\%} \sim 90 \text{ wt\%}$ と、

(2) 密度 0.929 g/cm^3 以下のメタロセン触媒又はシングルサイト触媒による直鎖状低密度ポリエチレンが $10 \text{ wt\%} \sim 60 \text{ wt\%}$ と、

からなるポリエチレン組成物を押し出しコーティングにより基材にラミネート層を形成する際に、表面粗度 R_z を $5 \sim 12 \mu\text{m}$ に調整すると共に穴数を少なくした冷却ロールを使用して粉ふりかけなしで加工することにより得られたノンパウダーラミネート製品。

【請求項 2】

前記直鎖状低密度ポリエチレンの一部分が高圧法低密度ポリエチレンに置換され、該高圧法低密度ポリエチレン含有量が前記ポリエチレン組成物中に 0 wt\% を超え、 40 wt\% 以下の範囲で含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載のノンパウダーラミネート製品。

【請求項 3】

前記ポリエチレン組成物が更に脂肪酸アマイド等の滑剤を 0 wt\% を超え、 0.08 wt\% 以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のノンパウダーラミネート製品。

【請求項 4】

クラリティが 20% 以上であり、且つ傾斜角法による摩擦係数が 0.5 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のノンパウダーラミネート製品。

【請求項 5】

前記中密度ポリエチレンの密度が 0.940 g/cm^3 以上であり、ビカット軟化点 $115 \sim 125$ ℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のノンパウダーラミネート製品。

【請求項 6】

(1) 密度 0.930 g/cm^3 以上、ビカット軟化点が $105 \sim 125$ ℃、且つ、メルトフローレートが $2 \sim 25 \text{ g}/10\text{分}$ の範囲にあるメタロセン触媒又はシングルサイト触媒による中密度ポリエチレンが $40 \text{ wt\%} \sim 90 \text{ wt\%}$ と、

(2) 密度 0.929 g/cm^3 以下のメタロセン触媒又はシングルサイト触媒による直鎖状低密度ポリエチレンが $10 \text{ wt\%} \sim 60 \text{ wt\%}$ と、

からなるポリエチレン組成物を押し出しコーティングにより基材にラミネートする際に、表面粗度 R_z を $5 \sim 12 \mu\text{m}$ に調整すると共に穴数を少なくした冷却ロールを使用して粉ふりかけなしで加工するようになしたことを特徴とするノンパウダーラミネート製品の製造方法。

【請求項 7】

前記直鎖状低密度ポリエチレンの一部分を高圧法低密度ポリエチレンに置換し、該高圧法低密度ポリエチレン含有量を前記ポリエチレン組成物中に 0 wt\% を超え、 20 wt\% 以下の範囲で含有するようになしたことを特徴とする請求項 6 に記載のノンパウダーラミネート製品の製造方法。

【請求項 8】

前記ポリエチレン組成物が更に脂肪酸アマイド等の滑剤を 0 wt\% を超え、 0.08 wt\% 以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のノンパウダーラミネート製品の製造方法。

【請求項 9】

前記冷却ロールとして、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の研磨フィルムで研磨されており、穴径を小さくし、且つ穴の数も少なくされているものを使用したことの特徴とする請求項 6 に記載のノンパウダーラミネート製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】**【発明が属する技術分野】**

本発明は、95以上の中密度ポリエチレンを有する耐熱性の良好なノンパウダーラミネート製品及びその製造方法に関するものである。特に、特定の中密度ポリエチレンを押し出しコーティングする際に特殊微細加工を施した冷却ロールを使用して得られた、粉ふりなしで耐熱性と透明性の良好なノンパウダーラミネート製品及びその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

従来から、レトルト包装用ラミネートフィルムは食品包装用材料として広く使用されている。このうち内面のヒートシール層にはポリエチレンが普通に使用されており、このヒートシール層に使用されるポリエチレンは、加工紙の場合と異なり、密度が低すぎると耐熱性に劣り、密度が高すぎると低温ヒートシール性に劣るという特性を有している。10

【 0 0 0 3 】

したがって、ポリエチレンの耐熱性を付与するためには一応密度を上げて融点を高くすれば達成し得る。しかしながら、従来のチーグラー系のポリエチレンでは、密度を0.930g/cm³以上にすると強度が急激に低下するので、食品包装向け押し出しコーティング用のポリエチレンの密度は0.930g/cm³以下のものがほとんどであり、しかも、押し出しコーティングによる食品包装用シーラントとしては使用限界があるためにほとんど使われていなかった。20

【 0 0 0 4 】

また、ポリエチレンを押し出しコーティングする場合、マットロール以外のロールを用いて製造すると、透明性が高くなるためにフィルムの滑り性が悪化し、コーンスターク等の粉をふらないとラミネート製品に骨が発生するため、粉をふることは不可避であった。更に、粉をふりかけない場合は大量に滑剤を添加する必要があり、その場合はヒートシール強度が大きく低下するという問題があった。加えて、粉のふりかけは、作業環境の悪化だけでなくカビの発生の恐れ等の問題もあり、使用しない方がよいが、必要悪とされていた。

【 0 0 0 5 】

したがって、ポリエチレン系樹脂を食品包装用シーラント層として用いる場合、ポリエチレンのみでは所定の耐熱性、低温シール性及び透明性を確保できないために、エチレンと他の成分との共重合体、ポリエチレンと他のポリマーとの混合組成物等として使用されているのが普通である。例えば、下記特許文献1には、エチレンと炭素数3～18の-オレフィンを共重合させた密度0.93～0.95g/cm³のエチレン- -オレフィン共重合体からなるポリエチレン系樹脂を使用したレトルト包装用フィルムが開示されている。30

【 0 0 0 6 】

また、下記特許文献2には、(A)内層がアンチブロッキング剤を0.4～5重量%含有した、密度が0.945g/cm³以上の高密度ポリエチレンと軟質ポリマーの樹脂組成物、(B)中間層が造核剤を0.1～0.5重量%含有した密度が0.935g/cm³以上の直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とする樹脂組成物、(C)外層が中間層と同程度の耐熱性と耐衝撃性を有するポリエチレン系樹脂からなる三層構成のラミネートフィルムが開示されている。40

【 0 0 0 7 】

同じく、下記特許文献3には、(a)内層が密度0.935g/cm³以上のポリエチレン及び密度0.870～0.910g/cm³のエチレン- -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、(b)中間層が結晶核剤を0.1～0.5重量%含有した、密度0.935g/cm³以上のエチレン- -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物、(c)外層が密度0.935g/cm³以上のポリエチレンからなることを特徴とする多層フィルムが開示されている。50

【0008】

このように、従来の食品包装用シーラント層としてはエチレンと他の成分との共重合体、ポリエチレンと他のポリマーとの混合組成物が使用されてきているが、メタロセン触媒又はシングルサイト触媒によるM D P E (以下、「メタロセン系M D P E」という。)を主体とする押し出しコーティングによりシーラント層を形成した例は知られていなかった。加えて、軟包装用途の場合でも、透明性及び滑り性を付与するために、コーンスター等の粉ふりが一般的に行われていた。

【0009】

一方、メタロセン系M D P Eを使用したシーラント用インフレフィルム及びTダイフィルムは皆無ではなかったが、そのフィルムをドライラミネーション等により他の基材と貼合すると、袋にした場合、得られるフィルムが硬すぎ、ヒートシールのエッジ部分でピンホールが発生するという問題があった。

【0010】

【特許文献1】

特開平8-12817 (特許請求の範囲、段落 [0007] ~ [0014])

【特許文献2】

特開平8-25594 (特許請求の範囲、段落 [0008] ~ [0009])

【特許文献3】

特開平10-166523 (特許請求の範囲、段落 [0008] ~ [0013])

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者等は、従来のメタロセン系M D P Eを主成分とするポリエチレンを押し出しコーティングによる食品包装用シーラント層に適用すべく種々検討を重ねた結果、このメタロセン系M D P Eと同じくメタロセン触媒又はシングルサイト触媒を使用して製造された直鎖状低密度ポリエチレン(以下、「メタロセン系L-L D P E」という。)及び必要に応じて高圧法低密度ポリエチレン(以下、「H P L D」という。)を所定の組成となるように混合したポリエチレン組成物を使用し、更に特定の冷却ロールを使用すると、粉ふりが不要で、透明であり、滑り性が良好で、且つ、耐熱性及び強度に優れた押し出しコーティングによるラミネート製品を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0012】

すなわち、本発明は、従来技術では得ることができなかつた、粉ふりが不要であり、透明で、滑り性がよく、耐熱性と強度に優れた押し出しコーティングによるラミネート製品及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の上記目的は以下の構成により達成し得る。

【0013】

すなわち、本発明の第1の態様によれば、

(1) 密度0.930 g / cm³以上、ビカット軟化点が105~125、且つ、メルトフロー率(以下、「M F R」という。)が2~25 g / 10分の範囲にあるメタロセン系M D P Eが40wt%~90wt%と、

(2) 密度0.929 g / cm³以下のメタロセン系L-L D P Eが10wt%~60wt%と、

からなるポリエチレン組成物を押し出しコーティングにより基材にラミネート層を形成する際に、表面粗度Rzを5~12 μmに調整すると共に穴数を少なくした冷却ロールを使用して粉ふりかけなしで加工することにより得られたノンパウダーラミネート製品が提供される。なお、本発明にいう表面粗度Rzとは、J I S B - 0 6 0 1 - 1 9 9 4に規定されている10点平均粗さをいう。

【0014】

係る態様によれば、押し出しコーティングされたポリエチレン組成物の物性は、従来のチーグラー系のポリエチレンを使用した直鎖状低密度ポリエチレン(以下、「チーグラー系

10

20

30

40

50

L - L D P E」という。)に比べて同一の密度でもフィルム強度及びブロッキング特性が良好となり、密度 0.930 g/cm^3 以上の中密度領域においても実用的な強度が得られるようになり、しかも、押し出しコーティング時の急冷却による結晶化の抑制により密度が高く、耐熱性に優れるがソフトであり、且つ、耐ピンホール性にも優れたノンパウダーラミネート製品が得られる。また、メタロセン系M D P Eは、従来のチーグラー系のポリエチレンに比すると滑りに悪影響を与える低密度、低分子量成分が少ないために、得られるノンパウダーラミネート製品の滑り性も良好となる。

【0015】

この場合、押し出しコーティング時の成形性、製袋時や食品充填作業性等の観点から、得られるノンパウダーラミネート製品の物性を適宜に変えるために、前記メタロセン系L-L D P Eの一部分がH P L Dに置換され、該H P L D含有量が前記ポリエチレン組成物中に0wt%を超えて、40wt%以下の範囲で含有されていてもよく、さらに、必要に応じて前記ポリエチレン組成物に脂肪酸アマイド等の滑剤を0wt%を超えて、0.08wt%以下の範囲で含有していてもよい。

10

【0016】

また、係る態様のノンパウダーラミネート製品としては、クラリティが20%以上であり、且つ傾斜角法による摩擦係数が0.5以下の性質を有するものを得ることができる。なお、本願発明における「クラリティ」とは、株式会社村上色彩技術製作所製のT M - 1 D型透明度測定器を用いて測定された平均透明度を表し、この数値が大きいほど肉眼で感知した透明性が良好となる。本願明細書において、従来から透明性を表すパラメータとして一般的に使用されているヘイズ(濁度)を使用しなかったのは、フィルムの表面状体によつては、肉眼では透明性に差異が感じられてもヘイズの測定値に差異が生じなくなる場合が生じるためである。

20

【0017】

更に、前記メタロセン系M D P Eの密度が 0.940 g/cm^3 以上であり、ビカット軟化点が115~125であれば、115のセミレトルト殺菌に耐えることができるノンパウダーラミネート製品が得られる。すなわち、95以上でボイル殺菌する場合は、メタロセン系M D P Eの密度が 0.930 g/cm^3 以上であれば問題ないが、115以上のセミレトルト殺菌又はレトルト殺菌に耐えるには 0.940 g/cm^3 以上の密度が必要で、ビカット軟化点が115から125のメタロセン系M D P Eを用いる必要性がある。

30

【0018】

また、本発明の第2の態様によれば、

(1) 密度 0.930 g/cm^3 以上、ビカット軟化点が105~125、且つ、M F Rが2~25g/10分の範囲にあるメタロセン系M D P Eが40wt%~90wt%と、

(2) 密度 0.929 g/cm^3 以下のメタロセン系L-L D P Eが10wt%~60wt%と、

40

からなるポリエチレン組成物を押し出しコーティングにより基材にラミネートする際に、表面粗度Rzを5~12μmに調整すると共に穴数を少なくした冷却ロールを使用して粉ふりかけなしで加工するようになしたノンパウダーラミネート製品の製造方法が提供される。係る製造方法によれば、容易に上記第1の態様に示したノンパウダーラミネート製品を製造することができる。

【0019】

係る製造方法においては、ノンパウダーラミネート製品の押し出しコーティング時の成形性や物性を変えるために、前記メタロセン系L-L D P Eの一部分をH P L Dに置換し、該H P L D含有量を前記ポリエチレン組成物中に0wt%を超えて40wt%以下の範囲で含有させるようになしてもよく、さらに、必要に応じて前記ポリエチレン組成物に脂肪酸アマイド等の滑剤を0wt%を超えて、0.08wt%以下の範囲で含有させてもよい。

【0020】

50

また、係る態様においては、前記冷却ロールとして、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の研磨フィルムで研磨されており、穴径を小さくし、且つ穴の数も少なくなされているものを使用することが好ましい。このような冷却ロールは、表面粗度 R_z が $5 \sim 12 \mu\text{m}$ と粗いながらも穴径が小さく且つ少なくされているために、容易にクラリティ 20% 以上であり、且つ傾斜角法による摩擦係数が 0.5 以下のノンパウダーラミネート製品を製造することができる。この場合冷却ロールとして、従来の通常のセミマット又はセミミラーロールを使用しても、上述のポリエチレン組成物を使用すれば、なんとか粉のふりかけなしでも滑り性がある程度良好なラミネート製品が得られるが、本実施態様の冷却ロールと組み合わせることにより、透明性が良好で滑り性が一層良好な製品が得られる。

【0021】

10

以下、本発明の具体例を実施例及び比較例を用いて詳細に説明するが、本発明をこの実施例に限定することを意図するものではないことに留意すべきである。

(実施例1)

90mm 押し出し機2台よりなるタンデム式押し出しラミネーターにて基材としてユニチカ社製ナイロン延伸フィルムであるONyのONM- $15 \mu\text{m}$ (商品名)を用い、2液タイプのウレタン系接着剤でアンカーコート後、下貼りとして宇部興産(株)製のメタロセン系L-LDPEであるユメリットEX3267(商品名、MFR $11\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.927g/cm^3)をダイ直下の樹脂温度 285 でオゾン処理しながら $20 \mu\text{m}$ で押し出しコーティングした。

【0022】

20

その後、2段目のシーラント層のメタロセン系MDPEとして旭化成(株)製のメタロセンポリエチレン クレオレックスQK4350(商品名)(MFR $5.1\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.942g/cm^3 、ビカット軟化点 120)を 50wt\% 、メタロセン系L-LDPEとして日本ポリケム(株)製のカーネルKC581(商品名)(MFR $11\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.920g/cm^3)を 35wt\% 、HPLDとして日本ポリオレフィン(株)製のJH606N(商品名)(MFR $7\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.917g/cm^3)を 15wt\% ブレンドして、ダイ直下樹脂温度 280 で $25 \mu\text{m}$ の押し出しコーティングを行った。

【0023】

30

なお、加工速度は $140\text{m}/\text{分}$ であり、冷却ロールとしては硬化クロム工業(株)製のノンパウダーロール(平均粗度 $R_z = 9.0 \mu\text{m}$ の特注品)を使用し、粉のふりかけなしで行った。得られたノンパウダーラミネート製品は、クラリティが 25% であり、傾斜角法の摩擦係数は 0.2 と良好であり、油を含んだスープを充填した $115\text{~}30\text{分}$ のセミレトルト試験でフィルムの白化や破れもなく耐熱性及び強度の点でも優れていた。

【0024】

30

(実施例2)

実施例1において、一段目の下貼り用グレードをユメリット021GS(商品名、MFR $6\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.919g/cm^3)に替え、樹脂温度 295 で押し出し、2段目のシーラント層のメタロセン系MDPEの組成をユメリット3540FC(商品名、MFR $4.0\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.931g/cm^3 、ビカット軟化点 114) 55wt\% に変更し、且つKC581を 30wt\% に変更した以外の他の条件は実施例1と同一として、押し出しコーティングを行った。

【0025】

40

得られたノンパウダーラミネート製品は、クラリティが 29% 、傾斜角法の摩擦係数が 0.3 であり、ストレート麵つゆを充填し、 $100\text{~}30\text{分}$ 間ボイル殺菌したがフィルムの破袋もなく耐熱性及び強度とも良好であった。

【0026】

(比較例1)

実施例1のメタロセン系MDPEの代わりに日本ポリオレフィン(株)製のチーグラー系L-LDPEであるAC584A(商品名)(MFR $4.0\text{g}/10\text{分}$ 、密度 0.941)を用いて、

50

g / cm³) を使用し、メタロセン触媒系 L - LDPE の代わりに日本ユニカ (株) 製のチーグラー触媒による L - LDPE である NUCG5461 (商品名) (MFR 8 g / 10 分、密度 0.923 g / cm³) を用いた以外は実施例 1 と同様な条件で押し出しコーティングを行った。

【 0027 】

得られたラミネート製品のクラリティは 24% 、傾斜角法の摩擦係数は 0.3 であったが、フィルムの強度が弱く、 115 - 30 分のセミレトルト試験で破袋した。

【 0028 】

(比較例 2)

実施例 2 においてメタロセン系 MDPE であるユメリット 3540C を日本ポリオレフィン (株) 製のチーグラー系 L - LDPE である AC555A (商品名) (MFR 4.5 g / 10 分、密度 0.930 g / cm³) に、メタロセン系 L - LDPE の KC581 を上記 NUCG5461 に変更した以外は実施例 2 と同一条件にて押し出しコーティングした。 10

【 0029 】

得られたラミネートフィルムは、クラリティが 28% 、傾斜角法の摩擦係数が 0.5 であり、滑り性が不十分であり、且つ 100 - 30 分のボイル後の耐熱強度が低く、実用上問題であった。

【 0030 】

(比較例 3)

実施例 2 において、硬化クロム工業 (株) 製のノンパウダーロールに替えて通常のセミマットロールにて通常の粉ふりをしながら加工を行ったが、得られたラミネートフィルムは、クラリティが 13% と悪化し、傾斜角法の摩擦係数は 0.3 と変化無く、透明性の点で使用上問題であった。 20

【 0031 】

以上述べたとおり、本発明によれば、 95 以上のボイル殺菌、 115 以上のセミレトルト殺菌ないしはレトルト殺菌に耐えることができる耐熱性を有し、透明性の良好なノンパウダーラミネート製品が得られる。

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 15 年 5 月 15 日 (2003.5.15)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0016

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0016 】

また、係る態様のノンパウダーラミネート製品としては、クラリティが 20% 以上であり、且つ傾斜角法による摩擦係数が 0.5 以下の性質を有するものを得ることができる。なお、本願発明における「クラリティ」とは、株式会社村上色彩技術製作所製の TM - 1 D 型透明度測定器を用いて測定された平均透明度を表し、この数値が大きいほど肉眼で感知した透明性が良好となる。本願明細書において、従来から透明性を表すパラメータとして一般的に使用されているヘイズ (濁度) を使用しなかったのは、フィルムの表面状態によつては、肉眼では透明性に差異を感じられてもヘイズの測定値に差異が生じなくなる場合が生じるためである。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

B 2 9 L 7:00

F I

B 2 9 L 7:00

テーマコード(参考)

(72)発明者 丸山 巧

東京都豊島区南池袋2-27-9 タマポリ株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AK04A AK06A AK48 AK51G AK63A AL05A AT00B BA02 CA19A GB15
GB23 JA04A JA06A JA13A JJ03 JK16A JL12 JN01 YY00A
4F207 AA04 AB07 AD08 AH54 KA01 KB13 KK65 KM21
4J002 BB031 EP026 FD176 GG02