

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170331 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)
B65D 65/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012260
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 27 日(27.03.2017)
- (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 2016-068820 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 今井 徹 (IMAI, Toru); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 山田 浩司 (YAMADA, Koji); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡株式会社内 Aichi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, 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: BIAXIALLY-STRETCHED POLYPROPYLENE RESIN FILM, AND PACKAGE

(54) 発明の名称: 二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムおよび包装体

(57) Abstract: Provided are a biaxially-stretched polypropylene resin film and a package which are characterized by having excellent printability for aqueous ink. The biaxially-stretched polypropylene resin film mainly contains a polypropylene resin, and is characterized in that, on at least one of the surfaces of the film, a polyoxyethylene alkenyl diethanol amine compound (A) in which 2 mol or more of ethylene oxide is added per 1 mol of an amine is present in an amount of 2-30 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, whereas a polyoxyethylene alkyl amine diester compound (B) in which 2 mol or more of ethylene oxide is added per 1 mol of an amine is not present.

(57) 要約: 水性インキによる印刷性に優れることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムおよび包装体を提供することである。ポリプロピレン系樹脂を主体とし二軸延伸されてなるフィルムであって、その少なくとも一方のフィルム表面に、アミン 1 モルに対してエチレンオキサイドを 2 モル以上付加させたポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミン化合物 (A) が 2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 30 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在し、かつアミン 1 モルに対してエチレンオキサイドを 2 モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルアミンジエステル化合物 (B) が存在しない事を特徴とする二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムである。



WO 2017/170331 A1

明 細 書

発明の名称：

二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムおよび包装体

技術分野

[0001] 本発明は、水性インキによる転移性、密着性などの印刷性に優れることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムに関するものである

背景技術

[0002] 従来、ポリプロピレン系樹脂フィルムは、その透明性や機械的特性において非常に優れたものであるところから、食品や繊維製品などを始めとする様々の物品の包装材料として広く用いられている。しかしながら、ポリプロピレン系樹脂フィルムの課題として、ポリプロピレン系樹脂が無極性であることから表面エネルギーが小さく、そのために印刷やラミネート等の加工において印刷インキとの接着性が十分ではないことが指摘されている。

[0003] 近年の環境対応の問題から、一般のフィルムに対する印刷は、従来の、有機溶剤系インキを使用した印刷から水性インキを使用した印刷へとインキの水性化が進んでいる。ポリプロピレン系樹脂フィルムに対する印刷についても、水性インキ密着性を向上させる方法としてアミン化合物を帯電防止剤として使用したものが提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

[0004] しかしながら有機溶剤系インキを使用した印刷と比較して、依然として転移性、密着性など印刷性については劣るものであり、水性インキ印刷性の向上のニーズは依然として高い。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-10882号公報

特許文献2：特開2004-224989号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 水性インキによる転移性、密着性など印刷性に優れることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを提供すること。

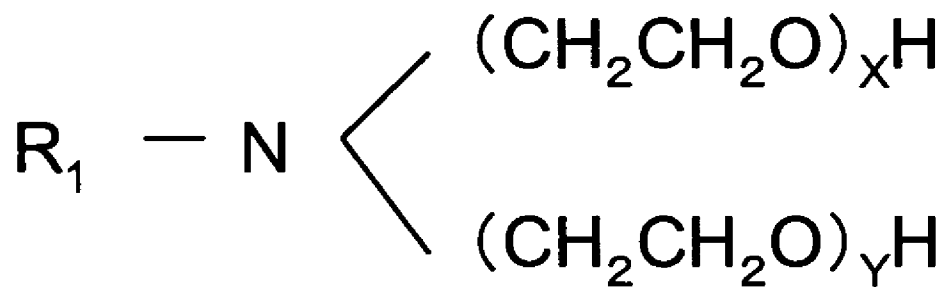
課題を解決するための手段

[0007] 即ち、本発明は以下の構成によりなる。

1. ポリプロピレン系樹脂を主体とし、その少なくとも一方のフィルム表面に、一般式（1）で示されるアミン1モルに対してエチレンオキシドを2モル以上付加させたポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミン化合物（A）が $2\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $40\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在し、かつ一般式（2）で示されるアミン1モルに対しエチレンオキシドを2モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルアミンジエステル化合物（B）が存在しない事を特徴とする二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

一般式（1）

[0008] [化1]

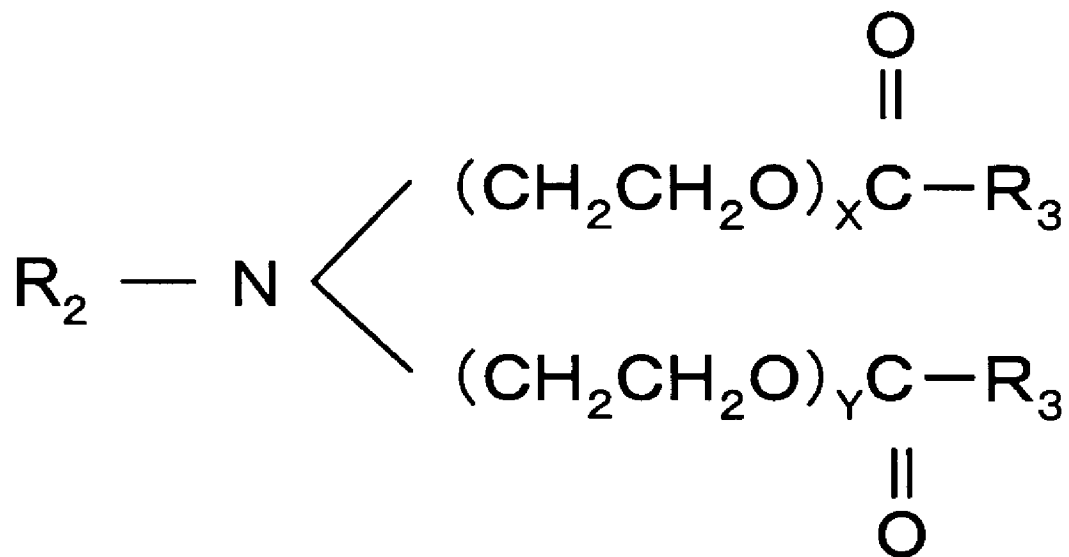


一般式（1）中の R_1 は炭素数12～25のアルケニル基であり、 X および Y は1～29の整数であり、 $X+Y$ は2～30の整数である。

一般式（2）

[0009]

[化2]

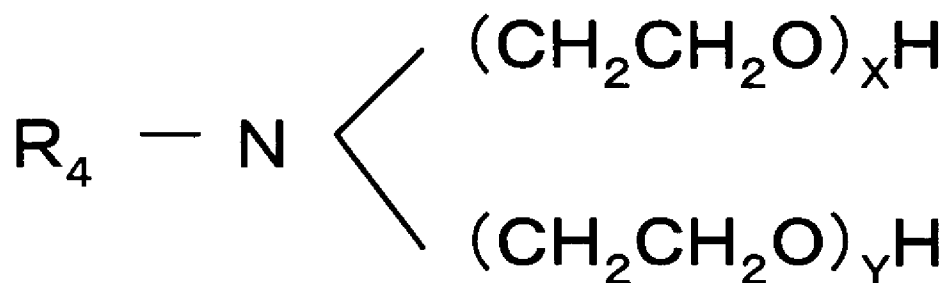


一般式（2）中の R_2 、 R_3 は炭素数12～25のアルキル基であり、 X および Y は1～29の整数であり、 $\text{X} + \text{Y}$ は2～30の整数である。

2. 一般式（3）で示されるアミン1モルに対してエチレンオキシドを2モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルジエタノールアミン化合物（C）がフィルム表面に $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $40 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在する上記1項記載の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

一般式（3）

[0010] [化3]



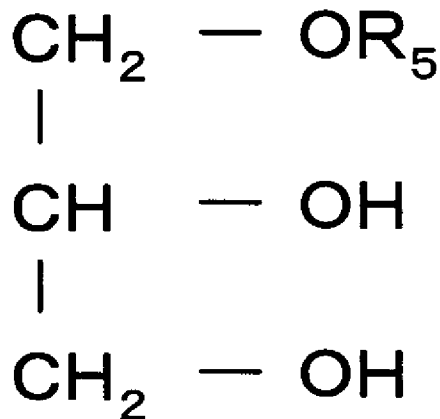
一般式（3）中の R_4 は炭素数12～25のアルキル基であり、 X および Y は1～29の整数であり、 $\text{X} + \text{Y}$ は2～30の整数である。

3. 一般式（4）で示されるグリセリンモノ脂肪酸エステル化合物（D）が

フィルム表面に $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在する上記 2 項記載の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

一般式 (4)

[0011] [化4]



一般式 (4) 中の R_5 は炭素数 12～25 のアルキル基である。

4. 上記 1～3 項に記載の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを用いた包装体。

発明の効果

[0012] 本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムは、該表面に存在する添加剤の種類と量を最適化することで、水性インキによる転移性、密着性など印刷性を向上させる事が可能となった。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] ドットサイズが均一で、インキハジキがない水性インキ印刷表面のマイクロスコープによる倍率 125 倍拡大図の例。

[図2] ドットサイズが均一で、インキハジキがある水性インキ印刷表面のマイクロスコープによる倍率 125 倍拡大図の例。

[図3] ドットサイズが不均一で、インキハジキがある水性インキ印刷表面のマイクロスコープによる倍率 125 倍拡大図の例。

[図4] 図 2 のインキハジキ部分の拡大図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムの実施形態を説明する。

本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムは、ポリプロピレン系樹脂を主体とするものであり、単層構成であっても、スキン層などを積層した多層構成であっても特に問題はない。スキン層としては低融点樹脂を選定する事で、ヒートシール性を付与することなども可能である。また使用されるポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（MFR）は0.1～100g/10min、好ましくは0.5～20g/10min、さらに好ましくは、1.0～10g/10minの範囲を例示できる。

[0015] 本発明における二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを形成するのに適したポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチックポリプロピレンのほか、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテンー1共重合体、プロピレン・エチレン・ブテンー1共重合体、プロピレン・ペンテン共重合体などの1種又は2種以上を用いることができる。また、フィルムの特性を害さない範囲で、さらに他のポリオレフィン系樹脂、例えば、エチレン・ブテンー1共重合体、エチレン・プロピレン・ブテンー1共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体を金属イオンにより架橋したアイオノマー、ポリブテンー1、ブテン・エチレン共重合体などを一部に混合して用いることができる。

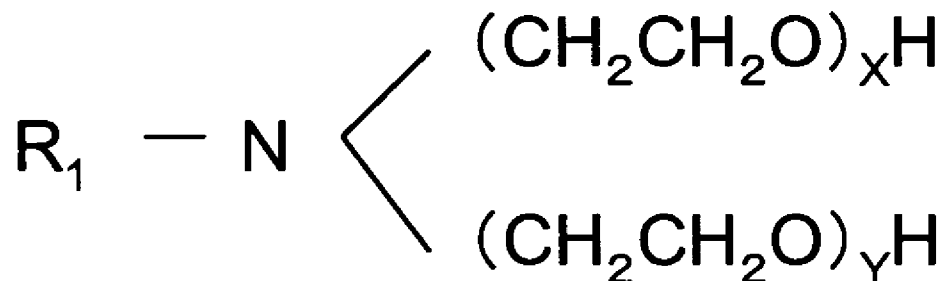
[0016] 本発明における二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムのフィルム厚みは、その用途や使用方法によって異なるが、包装フィルムとしてのポリプロピレン系樹脂フィルムは一般的に10～100μm程度であり、機械的強度や透明性の点において、より好ましくは、15～50μm程度である。

[0017] 本発明における二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムの少なくとも一方のフィルム表面に、一般式（1）で示されるアミン1モルに対してエチレンオキサイドを2モル以上付加させたポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミン化合物（A）が2μg/m²以上30μg/m²以下存在する必要

がある。

一般式（１）

[0018] [化1]



一般式（１）中の R_1 は炭素数 $12 \sim 25$ のアルケニル基であり、 X および Y は $1 \sim 29$ の整数であり、 $X + Y$ は $2 \sim 30$ の整数である。

[0019] 化合物（Ａ）は、極性成分、非極性成分からなるいわゆる界面活性剤であり、また界面活性剤としては極性成分の効果が強いため、水性インキの転移性が良好となり、また比較的融点が低いためフィルム表面にブリードアウトした際に、固化しにくい特徴を有する。そのため冬場など低温下でも、フィルム表面の界面活性剤が結晶化や固化しにくく、水性印刷性を維持できる効果があり、特に水性インキの転移性を向上させる効果がある。

そのメカニズムとしては、ポリプロピレン系樹脂フィルム表面へのインキの転移には、表面の親水基成分へのインキ成分の溶解性が重要であり、親水成分の流動性が大きいほどインキ溶解性が向上するためである。

ここでいう水性インキの転移性とは、グラビア半調印刷時の印刷ムラおよび、ドットサイズや形状であり、具体的には印刷ムラは目視観察で評価し、ドットサイズや形状は、顕微鏡などで観察し評価する。

[0020] 化合物（Ａ）の表面存在量は $2 \mu g / m^2$ 以上 $30 \mu g / m^2$ 以下である必要がある。 $2 \mu g / m^2$ 未満の場合はインキの転移性が不足し、 $30 \mu g / m^2$ よりも多い場合はフィルムのべたつきや印刷時にインキのにじみが発生する。好ましくは、 $5 \mu g / m^2$ 以上 $25 \mu g / m^2$ 以下であり、より好ましくは $5 \mu g / m^2$ 以上 $15 \mu g / m^2$ 以下である。

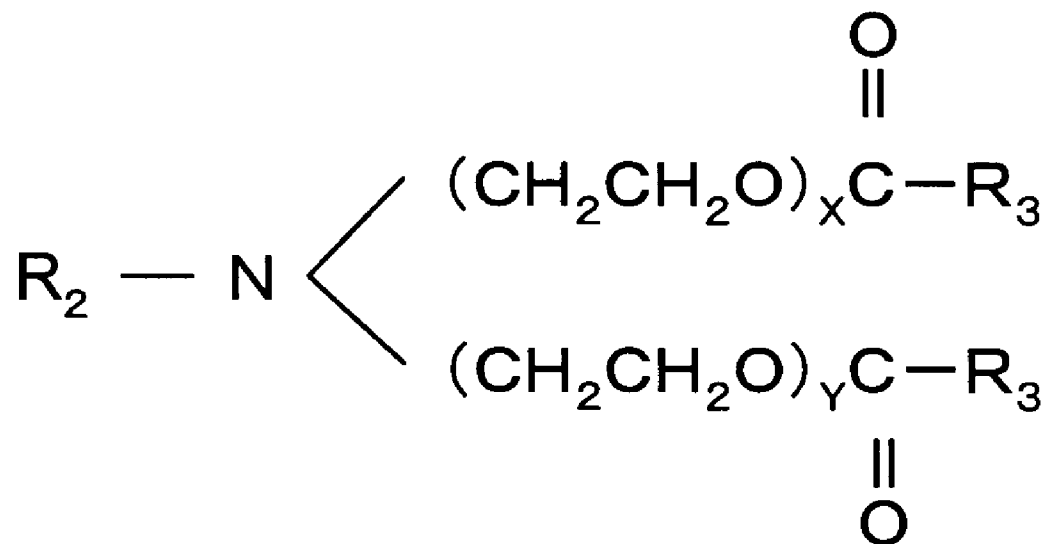
化合物（Ａ）の添加量としては、０．１５重量部～０．２５重量部が好ましい。

[0021] 化合物（Ａ）の炭素数１２～２５の脂肪酸のポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミンは公知の方法により合成することができる。ポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミンのモル比は適宜選択できるがオキシエチレンのモル数は２であることが好ましい。また炭素数１２～２５のアルケニルとしては、例えばミリストレイル基、パルミトレイル基、オレイル基等が挙げられるが、特にオレイル基が好ましい。

[0022] またフィルム表面には一般式（２）で示されるアミン１モルに対しエチレンオキサイドを２モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルアミンジエステル化合物（Ｂ）が存在しないことが必要である。

一般式（２）

[0023] [化２]



一般式（２）中のＲ２、Ｒ３は炭素数１２～２５のアルキル基であり、ＸおよびＹは１～２９の整数であり、Ｘ＋Ｙは２～３０の整数である。

[0024] 化合物（Ｂ）の炭素数１２～２５の脂肪酸のポリオキシエチレンアルキルアミンジエステル化合物のアルキル基としては、例えばミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、エイコシル基等が挙げられる。

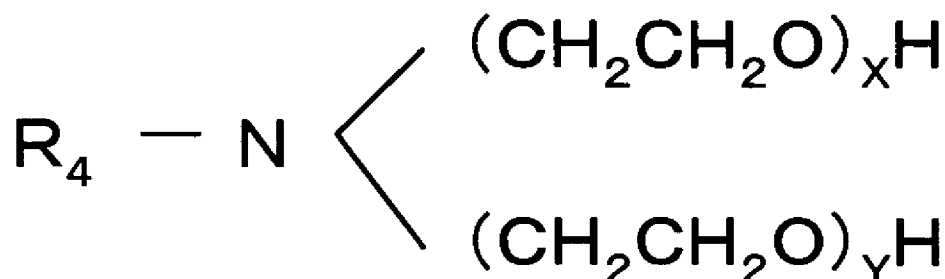
化合物（Ｂ）も極性成分、非極性成分からなるいわゆる界面活性剤であるが、構造的に非極性成分の比率が少なく、極性成分の効果が弱いため、極性成分である水性インキの転移に対しては阻害する効果がある。

表面に存在しないようにするには、化合物（Ｂ）を添加しないことが好ましい。また工業的に生産する場合は、リサイクル原料中に化合物（Ｂ）が存在しない事が好ましい。

[0025] また該フィルム表面には一般式（３）で示されるアミン１モルに対してエチレンオキサイドを２モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルジエタノールアミン化合物（Ｃ）がフィルム表面に $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $40 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在するのが好ましい。

一般式（３）

[0026] [化3]



一般式（３）中の R_4 は炭素数 12～25 のアルキル基であり、 x および y は 1～29 の整数であり、 $x+y$ は 2～30 の整数である。

[0027] 化合物（Ｃ）の炭素数 12～25 の脂肪酸のポリオキシエチレンアルキルジエタノールアミンは公知の方法により合成することができる。ポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミンのモル比は適宜選択できるがオキシエチレンのモル数は 2 であることが好ましい。また炭素数 12～25 のアルキル基としては、例えばミリスチル基、パルミチル基、ステアシル基、エイコシル基等が挙げられるが、特にステアシル基が好ましい。

化合物（Ｃ）も、極性成分、非極性成分からなるいわゆる界面活性剤であり、界面活性剤としては極性成分の効果が強いため、水性インキの転移性が

良好となる。ただし比較的融点が高いためフィルム表面にブリードアウトした際に固化し、低温下では水性インキの転移性が向上の効果があらわれにくい場合がある。

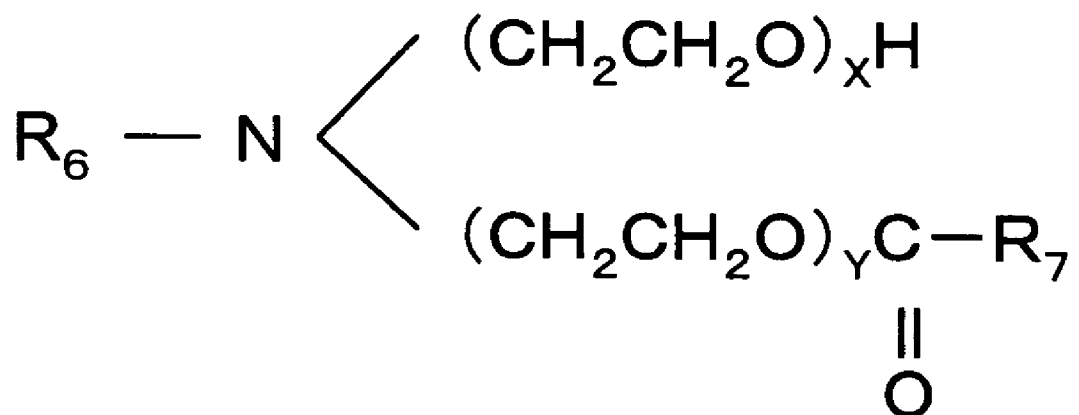
フィルム表面に $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $40 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在するためには化合物 (C) を直接添加する方法が好ましい。それに加えて、一般式 (5) で示されるアミン 1 モルに対しエチレンオキシドを 2 モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルアミンモノエステル化合物 (E) を添加することで、フィルム製膜工程中の熱や経時による分解で化合物 (C) 生成させることも可能である。

具体的にはポリオキシエチレン (2) ステアリルジエタノールアミンモノステアレートは、ポリオキシエチレン (2) パルミチルアミンとポリオキシエチレン (2) ステアリルアミンの混合物に分解することが知られている。

添加量としては化合物 (C) では 0.05 重量部～0.2 重量部が好ましく、化合物 (E) では、0.2 重量部～0.3 重量部が好ましいが、フィルム表面の存在量は、添加量のみではなくコロナ処理や経時で変化するため実測による評価が必要である。

一般式 (5)

[0028] [化5]



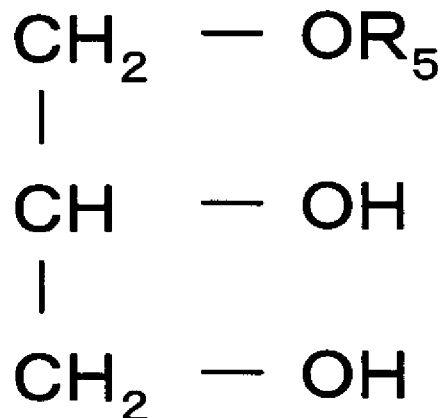
一般式 (5) 中の R_6 、 R_7 は炭素数 12～25 のアルキル基であり、 x および y は 1～29 の整数であり、 $x+y$ は 2～30 の整数である。

[0029] 化合物（C）の表面存在量が $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合はインキの転移性が不足し、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^2$ よりも多い場合はフィルムのべたつきや印刷時にインキのにじみが発生する。

[0030] また該フィルム表面には一般式（4）で示されるグリセリンモノ脂肪酸エステル化合物（D）がフィルム表面に $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在する必要がある。

一般式（4）

[0031] [化4]



一般式（4）中の R_5 は炭素数 12～25 のアルキル基である。

[0032] グリセリンモノ脂肪酸エステル化合物（D）のグリセリンと炭素数 12～25 の長鎖脂肪酸とのエステルは、グリセリンと長鎖脂肪酸とからなる公知の方法により合成することができる。かかるモノグリセライドとしては、例えばグリセリンモノオレート、グリセリンモノカプレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノベヘネート等が挙げられるが、特にグリセリンモノステアレートが好ましい。

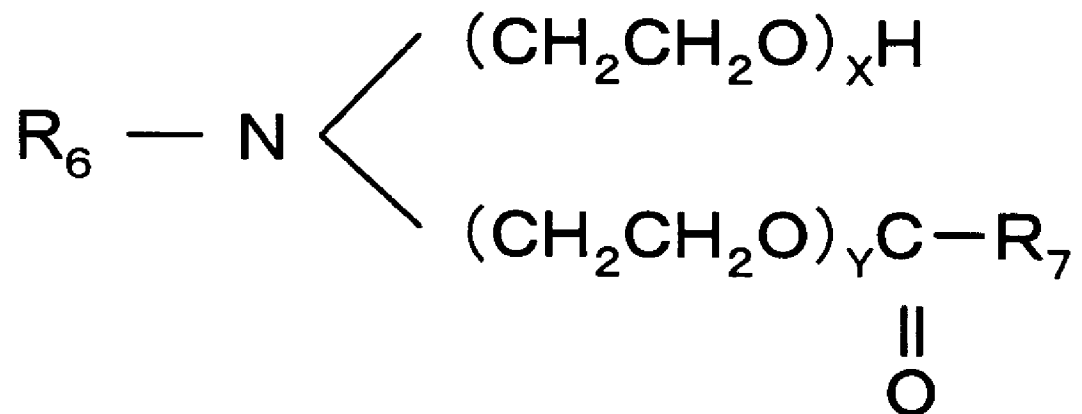
グリセリンモノ脂肪酸エステル化合物（D）も、極性成分、非極性成分からなるいわゆる界面活性剤であるが、熱によって分解しやすいため、フィルム表面にブリードアウトしやすく、他の添加剤のブリードアウトを促進する効果がある。

[0033] グリセリンモノ脂肪酸エステル化合物化合物（D）の表面存在量が0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合はインキの転移性が不足し、20 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ よりも多い場合はインキのにじみが発生する。

[0034] またフィルム表面には一般式（5）で示されるアミン1モルに対しエチレンオキサイドを2モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルアミンモノエステル化合物（E）が存在していても良い。

一般式（5）

[0035] [化5]



一般式（5）中のR6、R7は炭素数12～25のアルキル基であり、XおよびYは1～29の整数であり、X+Yは2～30の整数である。

[0036] ポリオキシエチレンアルキルアミンモノエステル化合物化合物（E）の炭素数12～25のアルキル基としては、例えばミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、エイコシル基等が挙げられる。

ポリオキシエチレンアルキルアミンモノエステル化合物（E）も極性成分、非極性成分からなるいわゆる界面活性剤である。フィルム表面に0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上300 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在してよいが、分解物である化合物（C）はフィルム表面に5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上40 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在するのが好ましい。

また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、滑り性や帯電防止性などの品質向上のための各種添加剤、例えば、生産性の向上のためにワックス、

金属石鹼などの潤滑剤、可塑剤、加工助剤やポリプロピレン系樹脂フィルムに通常添加される公知の熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤などを配合することも可能である。またフィルムの耐ブロッキング性や滑り性を確保するための、無機質あるいは有機質の微細粒子を配合することも可能である。

[0037] 無機質微細粒子としては、二酸化珪素、炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、カオリン、雲母、ゼオライトなどが挙げられ、これらの形状は、球状、楕円状、円錐状、不定形と種類を問うものではなく、その粒子径もフィルムの用途、使用法により所望のものを使用配合することができる。また、有機質の微細粒子としては、アクリル、アクリル酸メチル、スチレンーブタジエンなどの架橋体粒子を使用することができ、形状、大きさに関しては無機質微細粒子と同様にさまざまなものを使用することが可能である。また、これら無機質あるいは有機質の微細粒子表面に各種の表面処理を施すことも可能であり、また、これらは単独で使用し得るほか、2種以上を併用することも可能である。

[0038] 本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムは、印刷性、ラミネート性等を向上させるために表面処理を行うことができる。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等が例示できる。

[0039] 本発明において、水性インキで印刷するのに適した水性インキとは、使用時におけるインキ中の有機溶剂量が30重量%以下のものであれば特に制限することなく使用できる。水性インキに用いる分散媒は、水溶解型、コロイド分散型、エマルジョン型のいずれのものを用いてもよく、樹脂としては、シェラック、ロジン変性樹脂、アクリル樹脂、スチレンーマレイン酸樹脂、スチレンーアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などの単独又は混合物を使用することができる。また、顔料は、有機系、無機系顔料がなんら制限なく使用することができ、分散剤等の各種助剤を任意に添加することもできる。また、かかるインキの溶剤としては、水の他にエタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール等を用い

ることができる。

[0040] 本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムの水性インキ密着性表層に、水性インキでグラビア印刷する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、本発明のフィルムは多色刷りグラビア印刷を用いた場合に特に有効である。

[0041] 本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムは以下に示す方法で製造することができるが、これらに制限するものではない。

例えば、積層数に見合う押出し機を用いてＴダイ法又はインフレーション法等で熔融積層した後、冷却ロール法、水冷法又は空冷法で冷却して積層フィルムとし、逐次２軸延伸法、同時２軸延伸法、チューブ延伸法等で延伸する方法を例示することができる。

ここで、逐次２軸延伸法にて製造する際の条件を例示すると、Ｔ型のダイスより熔融押出した樹脂をキャストイング機にて冷却固化させて、原反シートを作成する。

熔融積層する際の温度は、 240°C から 300°C の範囲で、各層に使用される原料樹脂の融点を目安にして設定することが好ましい。また、キャストイングするロール温度は、樹脂の結晶化を抑え、透明性を向上させる目的で 15°C から 40°C の間に設定する事が好ましい。

次に、延伸に適した温度まで原反シートを加熱後、延伸ロール間の速度差を利用してシートの流れ方向に延伸する、この際の延伸倍率は、延伸のムラがなく安定して製造する事を考えると３倍から６倍の間に設定することが好ましい。延伸温度も、延伸のムラがなく安定して製造する事を考えると 100°C から 150°C の間に設定することが好ましい。

次に、縦延伸したシートの両耳部をテンタークリップで把持し、熱風で延伸に適した温度まで加熱しながらシートの流れと直角方向に、順次拡げながら延伸する。この際の横延伸倍率は、厚み変動と生産性を考慮して７倍から１０倍の間に設定することが好ましい。延伸温度も、延伸のムラがなく安定して製造する事を考えると 130°C から 180°C の間に設定することが好ま

しい。

[0042] 最後に、表面処理を行うことが好ましい。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等が例示できる。コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理は連続処理が可能であり、フィルムの製造過程の巻き取り工程前に容易に実施できるので好ましい。

実施例

[0043] 以下、本発明の具体例を実施例によってさらに説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、本明細書中における特性は下記の方法により評価をおこなった。

[0044] (1) フィルム表面の添加剤存在量測定

サンプルA 4サイズにカットし、1枚分を評価面として、予め裁断洗浄しておいたキムワイプで拭き取りを行った。縦横2回ずつ、できるだけ一定の圧力・速さ・回数で行った。これらの拭き取りは1枚のキムワイプで行った。拭き取りを行ったキムタオルを80℃の温クロロホルムで抽出、洗浄し、得られた抽出液・洗浄液を合わせ濃縮、ろ過の後、窒素パージ下で乾固させた。これをクロロホルムに溶解、クロロホルム、イソプロパノール、メタノールで適宜希釈、LC/MS分析に供した。

[LC条件]

装置：Waters ACQUITY UPLC

カラム：Waters BEH-C18 2.1×150mm

移動相：A 0.1%ギ酸、B イソプロパノール

0min (30%B) - 20 (98) - 25 (98)

流速：0.2ml/min

カラム温度：50℃

注入量：5μl

[0045] [MS条件]

装置：BRUKER DALTONICS micrOTOF

イオン化法：ESIポジティブ

アルキルジエタノールアミンおよびそのエステル類は、多数の混合物であり、かつそれぞれの標品が入手できなかったため、帯電防止剤の一種ステアリルアミンモノステアレート（松本油脂製薬（株）、TB-12）を標品とし、アルキルジエタノールアミンおよびそのエステル類のイオン化効率が同じと仮定して濃度計算を行った。検量線の範囲内に入らない成分については、最も濃度の低い点あるいは高い点にて一点検量を行った。同様にグリセリンモノエステルはグリセリンモノステアレート（松本油脂製薬（株）、TB-123）を用いて、混合成分の定量計算を行った。

解析は、標品にて検出される成分の抽出イオンクロマトグラムを用いた。分子イオンが複数有意量検出される成分については（プロトン付加およびナトリウムイオン付加など）、それぞれのピーク面積の合算値を用いて計算を行った。

[0046] (2) 水性インキ印刷性の評価

(印刷)

フィルム面上に、グラビア印刷機（富士機械工業社製）を使用して速度50m/分で水性インキによるグラビア印刷を実施した。印刷図柄はプロセスチャート版を使用した。使用したインキ、希釈剤を以下に示す。

水性インキ：東洋インキ社製 商品名 JW291 アクワエコール R39（商標登録）

希釈溶剤：東洋インキ社製 商品名 AQ602F

(目視観察)

印刷部を目視観察し、印刷ムラの程度及び階調再現性を評価した。3段階の評価基準を示す。

○：印刷ムラがない

△：部分的に印刷ムラがある

×：全面的に印刷ムラがある

[0047] (マイクロ스코プ観察)

KEYENCE社製DIGITAL MICROSCOPE VHX-2

00 を使用し、倍率 125 倍で印刷ドットの形状観察を行い、ドットサイズとインキハジキの程度を評価した。3 段階の評価基準を示す。図 1～3 に各評価によるドット形状を例示した。インキハジキについては図 4 に、図 2 のインキハジキ部分の拡大図を例示した。

○：ドットサイズが均一で、インキハジキがない（図 1）

△：ドットサイズが均一で、インキハジキがある（図 2）

×：ドットサイズが不均一で、インキハジキがある（図 3）

[0048]（実施例 1）

溶融押出機を用い、プロピレン単独重合体住友化学工業（株）製 F S 2 0 1 1 D G 3（密度 0.90 g/cm³、MFR 2.5 g/10 分、融点 157℃）100 重量部に対し、化合物（A）としてオレイルジエタノールアミン（東邦化学工業（株）製：アンステックス SA35）を 0.20 重量部、化合物（E）としてステアリルジエタノールアミンモノステアリン酸エステル（東邦化学工業（株）製：アンステックス SA321）を 0.22 重量部、化合物（D）としてグリセリンモノステアレート（東邦化学工業（株）製：アンステックス MG100）を 0.05 重量部を混合後、ペレタイザー付き押出し機を用いて溶融混練、造粒してポリプロピレン組成物のペレットを得た。

[0049] 次に、得られたペレットを溶融押出機にて溶融混練し、Tダイ方式にて押出し後、30℃のチルロールにて冷却固化し、125℃で縦方向に4.5倍、155℃で横方向に8倍延伸し、さらに両面にコロナ処理することで、厚さ20μmとなる二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは本発明の要件を満足するものであり、優れた水性インキ印刷性を有するものであった。フィルム組成と物性結果を表1に示す。

[0050]（実施例 2）

化合物（D）としてグリセリンモノステアレート（東邦化学工業（株）製：アンステックス MG100）を 0.10 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られた

フィルムは、実施例 1 と同様に本発明の要件を満足するものであり、優れた水性インキ印刷性を有するものであった。フィルム組成と物性結果を表 1 に示す。

[0051] (実施例 3)

実施例 1 で得られたフィルムを、40℃のオーブン内で1ヶ月間処理してフィルムサンプルを得た。得られたフィルムは、実施例 1 と同様に本発明の要件を満足するものであり、優れた水性インキ印刷性を有するものであった。フィルム組成と物性結果を表 1 に示す。

[0052] (実施例 4)

化合物 (A) としてオレイルジエタノールアミン (東邦化学工業 (株) 製 : アンステックス SA35) を 0.10 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、実施例 1 と同様に本発明の要件を満足するものであり、優れた水性インキ印刷性を有するものであった。フィルム組成と物性結果を表 1 に示す。

[0053] (実施例 5)

化合物 (A) としてオレイルジエタノールアミン (東邦化学工業 (株) 製 : アンステックス SA35) を 0.05 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、実施例 1 と同様に本発明の要件を満足するものであり、優れた水性インキ印刷性を有するものであった。フィルム組成と物性結果を表 1 に示す。

[0054] (比較例 1)

化合物 (A) としてオレイルジエタノールアミン (東邦化学工業 (株) 製 : アンステックス SA35) を添加せず、化合物 (C) としてポリオキシエチレン (2) ステアリルアミン (松本油脂製薬 (株) 、TB-12) を 0.20 重量部、化合物 (E) としてステアリルジエタノールアミンモノステアリン酸エステル (東邦化学工業 (株) 製 : アンステックス SA321)

を0.68重量部、化合物(D)としてグリセリンモノステアレート(東邦化学工業(株)製:アンステックス MG100)を0.03重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、本発明の要件を満足せず、水性印刷性に劣るフィルムであった。フィルム組成と物性結果を表2に示す。

[0055] (比較例2)

化合物(C)としてポリオキシエチレン(2)ステアリルアミン(松本油脂製薬(株)、TB-12)を0.16重量部、化合物(E)としてステアリルジエタノールアミンモノステアリン酸エステル(東邦化学工業(株)製:アンステックス SA321)を0.64重量部、化合物(D)としてグリセリンモノステアレート((東邦化学工業(株)製:アンステックス MG100)を0.20重量部に変更した以外は、比較例1と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、本発明の要件を満足せず、水性印刷性に劣るフィルムであった。フィルム組成と物性結果を表2に示す。

[0056] (比較例3)

化合物(A)としてオレイルジエタノールアミン(東邦化学工業(株)製:アンステックス SA35)を0.20重量部、化合物(B)としてステアリルアミンジステアリン酸エステル(東邦化学工業(株)製:アンステックス SA300F)を0.24重量部、化合物(C)としてポリオキシエチレン(2)ステアリルアミン(松本油脂製薬(株)、TB-12)を0.24重量部、化合物(D)としてグリセリンモノステアレート(東邦化学工業(株)製:アンステックス MG100)を0.10重量部、化合物(E)としてステアリルジエタノールアミンモノステアリン酸エステル(東邦化学工業(株)製:アンステックス SA321)を0.32重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、本発明の要件を満足せず、水性印刷性に劣るフィルムであった。フィルム組成と物性結果を表2に示す。

[0057] (比較例 4)

化合物 (B) としてステアリルアミンジステアリン酸エステル (東邦化学工業 (株) 製: アンステックス SA300F) を 0.12 重量部、に変更した以外は、比較例 3 と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、本発明の要件を満足せず、水性印刷性に劣るフィルムであった。フィルム組成と物性結果を表 2 に示す。

[0058] (比較例 5)

化合物 (A) としてオレイルジエタノールアミン (東邦化学工業 (株) 製: アンステックス SA35) を 0.4 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムを得た。得られたフィルムは、本発明の要件を満足せず、水性印刷性に劣るフィルムであった。フィルム組成と物性結果を表 2 に示す。

[0059]

[表1]

【表1】

	成分		実施例				
			1	2	3	4	5
化合物(A)	ポリオキシエチレン(2)オレイルアミン	添加量(重量部)	0.20	0.20	0.20	0.10	0.05
		表面存在量($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	13.9	19.8	4.9	4.2	2.2
化合物(B)	ポリオキシエチレン(2)ステアリルジエタノールアミンジステアレート	添加量(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		表面存在量($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
化合物(C)	ポリオキシエチレン(2)パルミチルアミンとポリオキシエチレン(2)ステアリルアミンの混合物	添加量(重量部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		表面存在量($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	29.6	36.0	24.2	17.2	24.7
化合物(D)	グリセリンモノステアレート	添加量(重量部)	0.05	0.10	0.05	0.05	0.05
		表面存在量($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	5.5	6.7	27.3	11.0	16.5
化合物(E)	ポリオキシエチレン(2)ステアリルジエタノールアミンモノステアレート	添加量(重量部)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
		表面存在量($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	1.0	1.2	15.4	13.0	55.4
水性インキ印刷性(目視)		-	○	○	○	○	○
水性インキ印刷性(マイクロスコープ)		-	○	○	○	○	○

[0060]

[表2]

成分		比較例				
		1	2	3	4	5
化合物(A)	ポリオキシエチレン(2)オ レイルアミン	0.00	0.00	0.20	0.20	0.40
	表面存在量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	0.0	0.0	25.0	18.0	45.0
化合物(B)	ポリオキシエチレン(2)ス テアリルジエタノールアミ ンジステアレート	0.00	0.00	0.24	0.12	0.00
	表面存在量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	0.0	0.0	35.0	8.5	0.0
化合物(C)	ポリオキシエチレン(2)パ ルミチルアミンと ポリオキシエチレン(2)ス テアリルアミンの混合物	0.20	0.16	0.24	0.24	0.00
	表面存在量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	43.3	205.8	45.0	65.0	15.0
化合物(D)	グリセリンモノステアレート	0.03	0.20	0.10	0.10	0.05
	表面存在量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	15.0	55.1	32.2	18.0	12.0
化合物(E)	ポリオキシエチレン(2)ス テアリルジエタノールアミ ンモノステアレート	0.68	0.64	0.32	0.32	0.22
	表面存在量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	59.7	206.1	17.5	69.6	44.4
水性インキ印刷性(目視)	-	×	×	×	×	×
水性インキ印刷性(マイクロスコプ)	-	×	×	△	△	△

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムにより、水性インキによる転移性、密着性など印刷性を向上させた包装に適したフィルムを提供することができる。

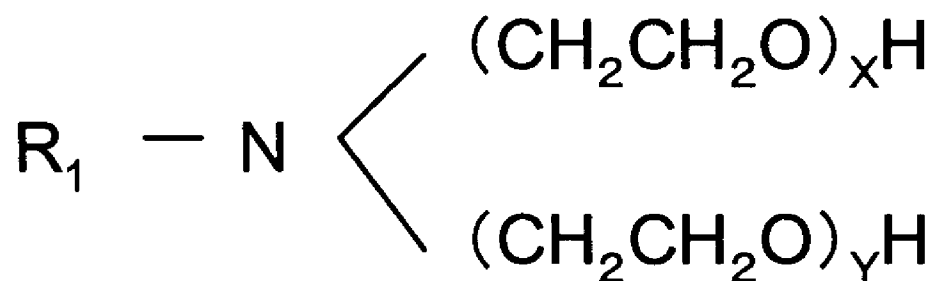
請求の範囲

[請求項1]

ポリプロピレン系樹脂を主体とし、その少なくとも一方のフィルム表面に、一般式（１）で示されるアミン１モルに対してエチレンオキシドを２モル以上付加させたポリオキシエチレンアルケニルジエタノールアミン化合物（Ａ）が $2\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在し、かつ一般式（２）で示されるアミン１モルに対しエチレンオキシドを２モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルアミンジエステル化合物（Ｂ）が存在しない事を特徴とする二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

一般式（１）

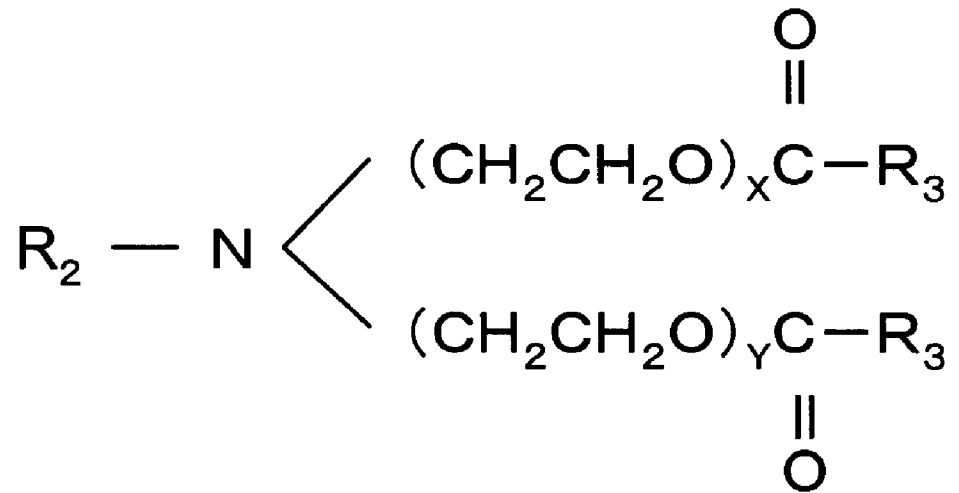
[化1]



一般式（１）中の R_1 は炭素数 12～25 のアルケニル基であり、 X および Y は 1～29 の整数であり、 $X+Y$ は 2～30 の整数である。

一般式（２）

[化2]



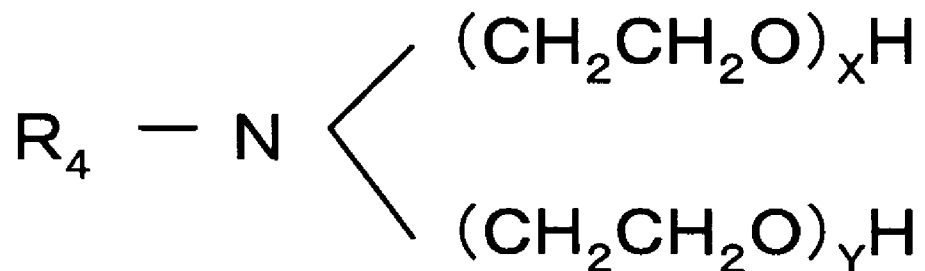
一般式（2）中のR₂、R₃は炭素数12～25のアルキル基であり、XおよびYは1～29の整数であり、X+Yは2～30の整数である。

[請求項2]

一般式（3）で示されるアミン1モルに対してエチレンオキサイドを2モル以上付加させたポリオキシエチレンアルキルジエタノールアミン化合物（C）がフィルム表面に5 μg/m²以上40 μg/m²以下存在する請求項1記載の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

一般式（3）

[化3]

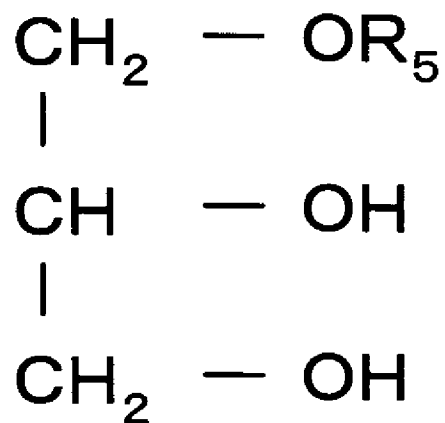


一般式（3）中のR₄は炭素数12～25のアルキル基であり、XおよびYは1～29の整数であり、X+Yは2～30の整数である。

[請求項3] 一般式（４）で示されるグリセリンモノ脂肪酸エステル化合物（D）がフィルム表面に $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下存在する請求項１または請求項２記載の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

一般式（４）

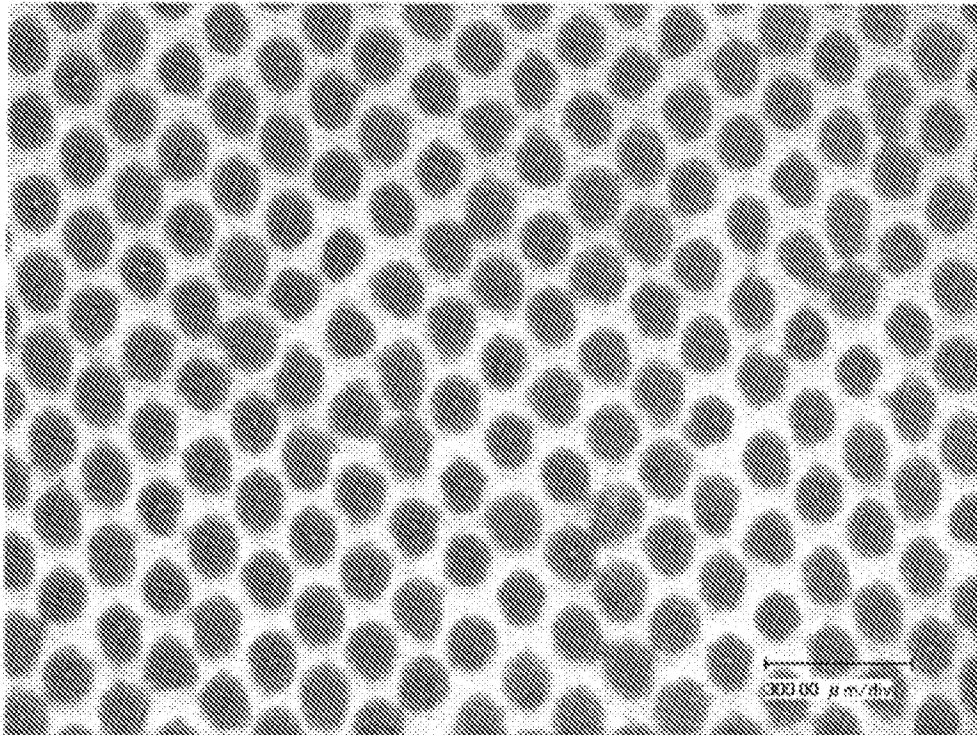
[化4]



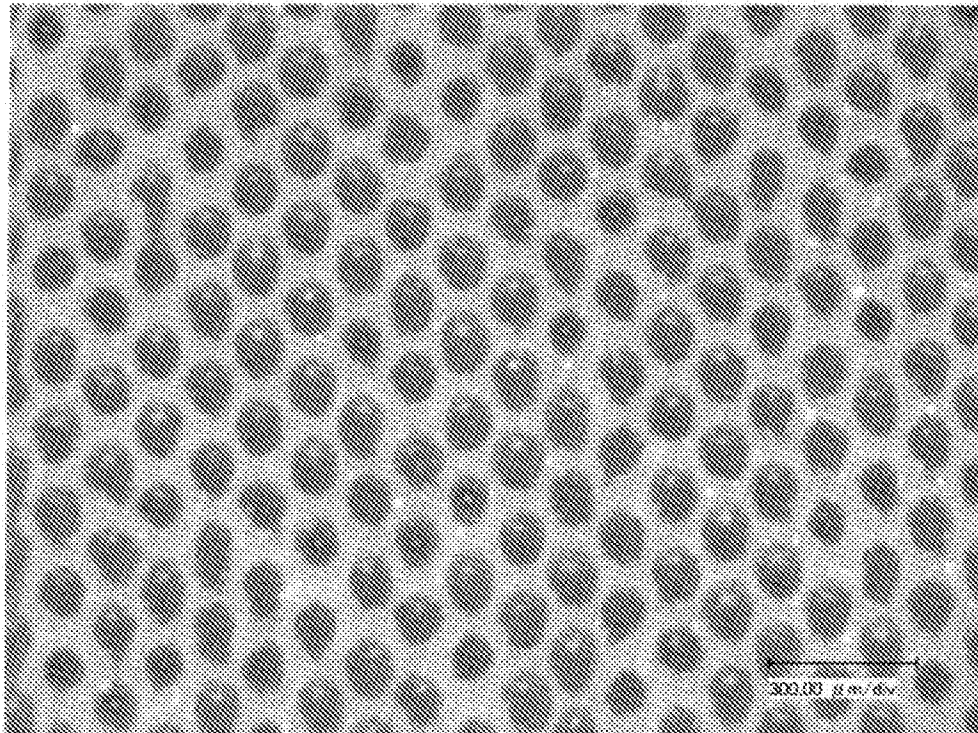
一般式（４）中の R_5 は炭素数 $12 \sim 25$ のアルキル基である。

[請求項4] 請求項１～３に記載の二軸延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムおよびそれを用いた包装体。

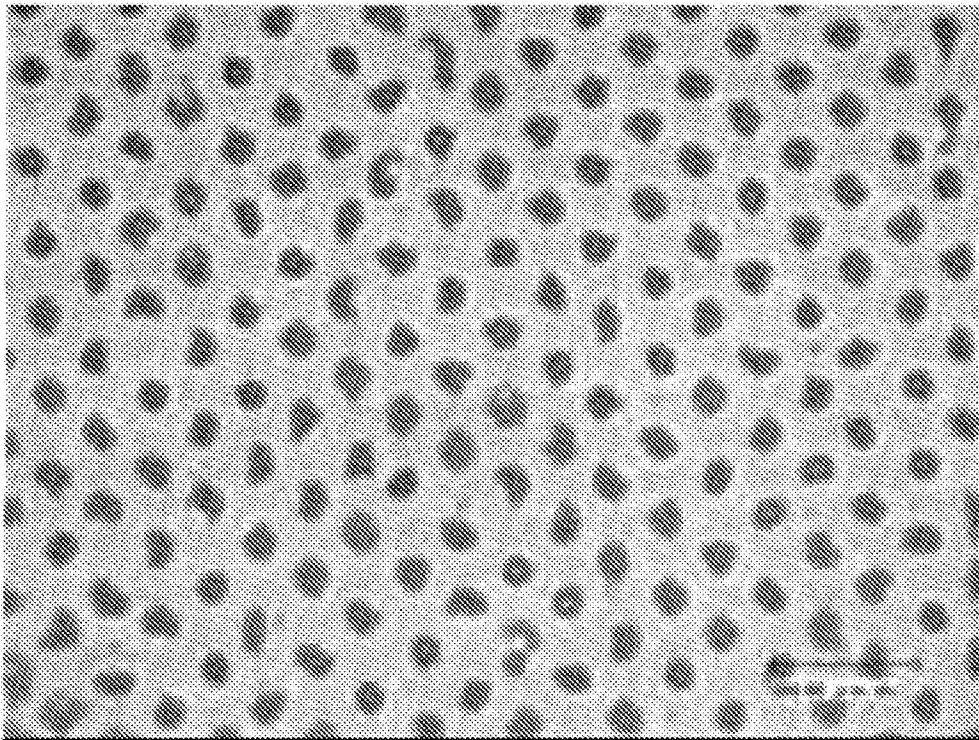
[図1]



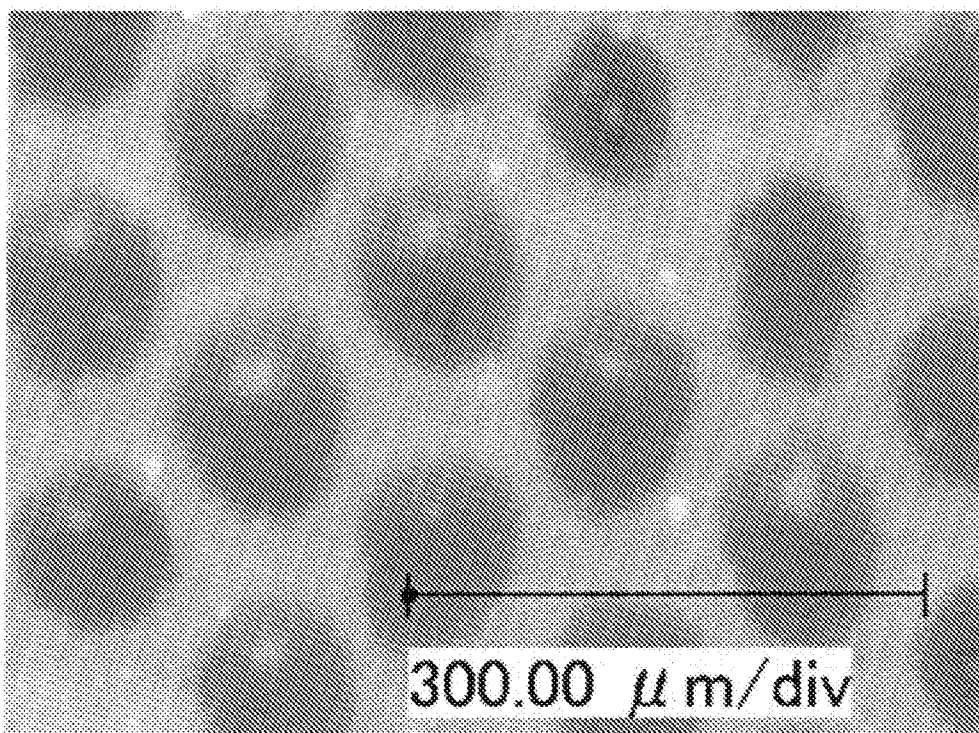
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B65D65/02(2006.01)i, C08L23/10(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)

C08J5/18, B32B, C08L, C08K

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 2005-113104 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims; paragraphs [0001], [0002], [0014], [0015], [0019] to [0022], [0029]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2003-268166 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 6-297659 A (Chisso Corp.), 25 October 1994 (25.10.1994), entire text (Family: none)	1-4

☒ 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
12 June 2017 (12.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012260

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 6-39975 A (Chisso Corp.), 15 February 1994 (15.02.1994), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2000-154286 A (Tokuyama Corp.), 06 June 2000 (06.06.2000), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2004-10882 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2004-10883 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B65D65/02(2006.01)i, C08L23/10(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. C08J5/18, B32B, C08L, C08K

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	JP 2005-113104 A（東邦化学工業株式会社）2005.04.28, 特許請求の範囲、【0001】、【0002】、【0014】、【0015】、 【0019】～【0022】、【0029】、実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2003-268166 A（東邦化学工業株式会社）2003.09.25, 全文 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 6-297659 A（チッソ株式会社）1994.10.25, 全文 （ファミリーなし）	1-4

☒ 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

12.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 6-39975 A (チッソ株式会社) 1994. 02. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-154286 A (株式会社トクヤマ) 2000. 06. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-10882 A (東邦化学工業株式会社) 2004. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-10883 A (東邦化学工業株式会社) 2004. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-4