

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4140989号
(P4140989)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/32 1 O 3

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 3 2 B 27/32 E

B 6 5 D 65/40 A

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-90474
 (22) 出願日 平成9年4月9日(1997.4.9)
 (65) 公開番号 特開平10-278196
 (43) 公開日 平成10年10月20日(1998.10.20)
 審査請求日 平成16年4月1日(2004.4.1)

(73) 特許権者 000002901
 ダイセル化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ
 (74) 代理人 100090686
 弁理士 鎌田 充生
 (72) 発明者 兵頭 信幸
 兵庫県尼崎市次屋4-7-1
 (72) 発明者 隅田 克彦
 兵庫県尼崎市次屋3-6-46

審査官 岸 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合フィルムおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

密度 $0.91 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ であり、シングルサイト触媒によるエチレン系樹脂で形成された中間層と、この中間層の両面に直接又は間接的に積層され、かつ密度 $0.88 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ の範囲から選択され、前記中間層のエチレン系樹脂よりも少なくとも 0.01 g/cm^3 低い密度を有するエチレン系樹脂で形成された被覆層とで構成され、この被覆層のうち一方の層がシール層として形成され、他方の層がラミネート層として形成された複合フィルムであって、前記中間層のエチレン系樹脂が直鎖状低密度ポリエチレンであり、前記シール層のエチレン系樹脂の密度 S とラミネート層のエチレン系樹脂の密度 L との関係が、 $S = L$ であり、ラミネート層およびシール層のエチレン系樹脂が、シングルサイト触媒を用いた直鎖状低密度ポリエチレンである複合フィルム。

【請求項2】

シール層のエチレン系樹脂の密度 S とラミネート層のエチレン系樹脂の密度 L との差が、 $L - S = 0 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ である請求項1記載の複合フィルム。

【請求項3】

中間層の厚み T_I , ラミネート層の厚み T_L , およびシール層の厚み T_S とするとき、各層の厚みが下記の関係式を充足する請求項1記載の複合フィルム。

$$T_L \geq 4 \mu\text{m}, T_S \geq 4 \mu\text{m}$$

$$0.2 \leq T_L / T_I \leq 3, 0.2 \leq T_S / T_I \leq 3$$

【請求項4】

中間層、ラミネート層、およびシール層のエチレン系樹脂が、エチレンと、炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとの共重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載の複合フィルム。

【請求項 5】

さらに、ラミネート層に基材フィルム層が積層されている請求項 1 記載の複合フィルム。

【請求項 6】

基材フィルム層が、二軸延伸した基材フィルム層である請求項 5 記載の複合フィルム。

【請求項 7】

基材フィルム層がバリア性を有する請求項 5 又は 6 記載の複合フィルム。

10

【請求項 8】

基材フィルムの少なくとも一方の面に、バリア性樹脂およびバリア性無機成分から選択された少なくとも一種でバリア層が形成され、このバリア層を介して基材フィルム層がラミネート層に積層されている請求項 5 ~ 7 のいずれかの項に記載の複合フィルム。

【請求項 9】

中間層の一方の面にシール層を積層するとともに、他方の面にラミネート層を積層して請求項 1 記載の複合フィルムを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、優れた低温ヒートシール性を有すると共に、高い強度、耐衝撃性及びハンドリング性を備えた複合フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

包装用フィルム、特に食品包装用フィルムには、高圧法ポリエチレン（いわゆる LDPE）やチーグラー触媒を用いたエチレン - α -オレフィン共重合体（いわゆる LLDPE）が使用されている。また、包装用フィルムに要求される特性、例えば、強度、耐衝撃性、低温ヒートシール性、フィルム取扱性（ハンドリング性）などを充足するため、ポリエチレンフィルムを複合化したフィルムが提案されている。特開平 6 - 320685 号公報には、ガスバリア性樹脂層（バリア層）と、オレフィン系樹脂層（シール層）とを含むポリオレフィン系多層フィルムにおいて、被包装物が接する最内層（シール層）を、メタロセン重合触媒を用いて得られた密度 $0.88 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ のエチレン系共重合体を含有するオレフィン系樹脂で形成することが開示されている。このフィルムは、低温ヒートシール性、ガスバリア性は改善されているものの、耐衝撃性及びハンドリング性が低下しやすい。

30

【0003】

特開平 8 - 25594 号公報には、内層（シール層）が密度 0.945 g/cm^3 以上の高密度ポリエチレンおよび密度 0.900 g/cm^3 以下の軟質ポリマーとで形成され、中間層が密度 0.935 g/cm^3 以上のポリエチレン系樹脂で形成され、外層が中間層と同程度の耐熱性と耐衝撃性とを有するポリエチレン系樹脂で形成されたラミネート用多層シーラントフィルムが開示されている。このフィルムは、シール層に高密度ポリエチレンを用いているため、低温ヒートシール性が低く、外層のエチレン系樹脂の密度も高いため、耐衝撃性及びハンドリング性が低い。

40

【0004】

特表平 7 - 502220 号公報には、 0.915 g/cm^3 を越える密度のオレフィンポリマーと、密度 $0.88 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の特定のエチレンコポリマーとで形成された基層（中間層）の両面に、密度 $0.88 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ のエチレンコポリマーで形成されたシール層を積層したフィルムが開示されている。また、特開平 7 - 314624 号公報には、熱可塑性樹脂からなる層（中間層）の両面に、メタロセン触媒を用いて調製した密度 $0.880 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の特定のエチレン - α -オレフィン共

50

重合体からなる層（シール層）が積層された共押出フィルムが開示されている。しかし、これらのフィルムでは、低温ヒートシール性が低下するとともに機械的強度なども低下する。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、低温ヒートシール性が改善された複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、優れた低温ヒートシール性と、高いフィルム強度、耐衝撃性及び取扱い性とを両立できる複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、前記優れた特性を維持しつつ、高いガスバリア性を備えた複合フィルム及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、エチレン系樹脂の密度が機械的特性、低温ヒートシール性などに大きく影響すること、特定の密度および種類のエチレン系樹脂を用いて特定の層構造のフィルムとすると、複合フィルムは高い低温ヒートシール性を有するとともに、優れた引張り強度、耐衝撃性及び取扱い性を改善できることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の複合フィルムは、密度 $0.91 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ であり、シングルサイト触媒によるエチレン系樹脂で形成された中間層（コア層）と、この中間層の両面に直接又は間接的に積層され、かつ密度 $0.88 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ の範囲から選択され、前記中間層のエチレン系樹脂よりも少なくとも 0.01 g/cm^3 低い密度を有するエチレン系樹脂で形成された被覆層とで構成され、この被覆層のうち一方の層がシール層として形成され、他方の層がラミネート層として形成された複合フィルムであって、前記シール層のエチレン系樹脂の密度 S とラミネート層のエチレン系樹脂の密度 L との関係が、 $S > L$ である。シール層のエチレン系樹脂の密度 S とラミネート層のエチレン系樹脂の密度 L との差は、 $L - S = 0 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ 程度である。前記複合フィルムにおいて、ラミネート層およびシール層のエチレン系樹脂は、シングルサイト触媒を用いたエチレン系樹脂である。各層の厚みは、中間層の厚み T_I 、ラミネート層の厚み T_L 、およびシール層の厚み T_S とするとき、例えば、下記の関係式で表すことができる。

$$\begin{aligned} T_L &= 4 \mu\text{m}, T_S = 4 \mu\text{m} \\ 0.2 &\leq T_L / T_I \leq 3, 0.2 \leq T_S / T_I \leq 3 \end{aligned}$$

本発明には、さらに、前記ラミネート層に基材フィルム層が積層されている複合フィルムも含まれる。

本発明の方法では、中間層の一方の面にシール層を積層するとともに、他方の面にラミネート層を積層することにより前記複合フィルムを製造する。

なお、本明細書において「ラミネート層」とは、基材フィルムなどの積層基材を積層するための層を意味する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の複合フィルムは、少なくとも3層構造、すなわち中間層、この中間層の一方の面に積層されたシール層、および前記中間層の他方の面に積層されたラミネート層とで構成されており、各層は、それぞれエチレン系樹脂で形成されている。なお、中間層の両面には直接又は間接的に被覆層（シール層及びラミネート層）が積層されていればよく、前記中間層とシール層との間、中間層とラミネート層との間には、1又は複数の他の層（例えば、エチレン系樹脂層）が介在していてもよく、介在する他の層の密度は特に制限されない。

中間層、シール層、ラミネート層などを形成するための前記エチレン系樹脂には、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン、高圧下でラジカル重合した高

10

20

30

40

50

圧法低密度ポリエチレン (L D P E)、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) などが含まれる。エチレン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【 0 0 0 8 】

好ましい中間層は、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及び直鎖状低密度ポリエチレンから選択されたエチレン系樹脂で形成でき、好ましいラミネート層およびシール層は、低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンの少なくともいずれか一方のエチレン系樹脂で形成できる。特に、中間層、ラミネート層、およびシール層は、それぞれ、エチレンと、炭素数 3 ~ 18 の α -オレフィン (α -C₃₋₁₈オレフィン) との共重合体で形成するのが有利である。

前記エチレン- α -オレフィン共重合体には、例えば、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -C₃₋₁₈オレフィンから選択された少なくとも一種とで構成された共重合体が含まれる。好ましい α -オレフィンには、 α -C₃₋₁₀オレフィン、特に4-メチルペンテン-1、1-ヘプテン、1-オクテンなどの α -C₄₋₁₀オレフィン (例えば、 α -C₆₋₈オレフィン) が含まれる。 α -オレフィンの割合は、単量体 (エチレン及び α -オレフィン) の総モルに対して、例えば、1 ~ 50 モル%、好ましくは、2 ~ 45 モル%、さらに好ましくは3 ~ 40 モル%程度の範囲から選択できる。

【 0 0 0 9 】

中間層用のエチレン系樹脂は、シングルサイト触媒 (例えば、メタロセン触媒) を用いたエチレン系樹脂であり、シール層及びラミネート層用のエチレン系樹脂はマルチサイト触媒 (チーグラ-触媒) の存在下にイオン重合したエチレン系樹脂であってもよいが、前記シングルサイト触媒を用いたエチレン系樹脂であるのが好ましい。

例えば、L L D P E には、シングルサイト触媒 (例えば、メタロセン触媒) やマルチサイト触媒 (チーグラ-触媒) を用いて、エチレンと前記 α -オレフィンとを共重合した共重合体が含まれる。シングルサイト触媒を用いて得られる L L D P E (以下、「S-L L」と称する場合がある) は、チーグラ-触媒を用いた L L D P E (以下、「Z-L L」と称する場合がある) に比べて分子量分布が狭く、低分子量成分が少ないため樹脂臭が少ない。また、シングルサイト触媒は、 α -オレフィン成分を多量にかつほぼ均一に分布させて共重合できるため、低温ヒートシール性、滑り性、耐ブロッキング性が優れていることに加えて、微細で強固な結晶をほぼ均一に形成できるため、透明性、フィルム強度、耐衝撃性が優れるなど、種々の優れた特性を有している。

なお、シングルサイト触媒 (例えば、メタロセン触媒、いわゆるカミンスキー触媒を含む) は、活性点が均一 (シングルサイト) であるという特色を有しており、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とで構成された触媒であり、無機物などの担体に担持して使用できる。

【 0 0 1 0 】

エチレン系樹脂の数平均分子量は、例えば、 $0.5 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $2 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。エチレン系樹脂のメルトインデックス (M I, 温度 190℃, 荷重 2.16 kg) は、例えば、0.1 ~ 20 g / 10 分、好ましくは 0.2 ~ 16 g / 10 分 (例えば、0.4 ~ 12 g / 10 分) の範囲から選択できる。エチレン系樹脂の物理的性質 (例えば、M I、密度など) は J I S K 6760 に準じて測定できる。

【 0 0 1 1 】

本発明の複合フィルムの特色は、高密度のエチレン系樹脂で形成された中間層と、この中間層の両面に積層され、かつ低密度のエチレン系樹脂で形成された被覆層とで構成された3層構造を有しており、前記被覆層のうち一方の層 (シール層) のエチレン系樹脂の密度が、他方の層 (ラミネート層) のエチレン系樹脂の密度と同等又は小さい点にある。このような層構成により、低温 [例えば、85 ~ 110℃、特に 85 ~ 100℃ 程度] でヒートシールしても、高いシール強度を発現させることができ、ハンドリング性を高め、シー

10

20

30

40

50

ル時の熱による中間層、ラミネート層の肉厚の低下と強度低下を抑制できるとともに、耐衝撃性の低下も抑制できる。

【 0 0 1 2 】

[中間層]

中間層のエチレン系樹脂には、シングルサイト触媒（例えば、メタロセン触媒）を用いたエチレン系樹脂、例えば、前記ポリエチレン（高密度、中密度、低密度、直鎖状低密度ポリエチレン）、好ましくはH D P E、L L D P E、特にL L D P Eが含まれる。特に好ましい中間層のエチレン系樹脂は、強度及び耐衝撃性の高いS - L Lである。

【 0 0 1 3 】

中間層のエチレン系樹脂の密度は、 $0.91 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.915 \sim 0.955 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.92 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ 程度である。中間層のエチレン系樹脂の密度が 0.91 g/cm^3 より小さいと複合フィルムの剛性が低下し、 0.965 g/cm^3 を越えると複合フィルムの耐衝撃性が低下しやすい。

10

【 0 0 1 4 】

[被覆層（シール層及びラミネート層）]

中間層の両面に形成された被覆層のうち一方の層はシール層として形成され、他方の層はラミネート層として形成されている。

被覆層のエチレン系樹脂には、例えば、L L D P E、L D P E、好ましくはL L D P Eが含まれ、特にS - L Lが好ましい。

【 0 0 1 5 】

20

被覆層のエチレン系樹脂の密度 c は、 $0.88 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ （好ましくは $0.89 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.9 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ ）程度である。被覆層のエチレン系樹脂の密度が 0.88 g/cm^3 より小さいと複合フィルムがブロッキングしやすくなり、 0.925 g/cm^3 を越えると複合フィルムのヒートシール性や耐衝撃性が低下しやすい。

【 0 0 1 6 】

さらに、中間層のエチレン系樹脂の密度を i 、被覆層のエチレン系樹脂の密度を c とするとき、前記被覆層のエチレン系樹脂の密度 c は、前記中間層のエチレン系樹脂の密度 i よりも小さい（ $c < i$ ）。すなわち、中間層のエチレン系樹脂の密度 i と、被覆層のエチレン系樹脂の密度 c との関係は、例えば、次の通りである。

30

【 0 0 1 7 】

密度差 $i - c$ （ $i - c$ ） $> 0.01 \text{ g/cm}^3$

（例えば、 $i - c = 0.01 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ ）、好ましくは

密度差 $i - c > 0.012 \text{ g/cm}^3$

（例えば、 $i - c = 0.012 \sim 0.025 \text{ g/cm}^3$ ）、さらに好ましくは密度差 $i - c > 0.015 \text{ g/cm}^3$

（例えば、 $i - c = 0.015 \sim 0.025 \text{ g/cm}^3$ ）

被覆層のエチレン系樹脂と中間層のエチレン系樹脂との密度差が 0.01 g/cm^3 より小さいと複合フィルムのヒートシール性や耐衝撃性が低下し、 0.08 g/cm^3 を越えると複合フィルムがカールする場合がある。

40

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明の特色は、シール層のエチレン系樹脂の密度 s とラミネート層のエチレン系樹脂の密度 L とが s 、 L の関係にある点にあり、密度 s と L との関係（密度差）は、例えば、次の通りである。

$L - s = 0 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ （例えば $0.001 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 程度）、好ましくは $0 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ （例えば、 $0.001 \sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ 程度）、さらに好ましくは $0 \sim 0.03 \text{ g/cm}^3$

（例えば、 $0.002 \sim 0.03 \text{ g/cm}^3$ 程度）、特に

$0 \sim 0.01 \text{ g/cm}^3$ （例えば、 $0.002 \sim 0.01 \text{ g/cm}^3$ 程度）

シール層のエチレン系樹脂の密度 s がラミネート層のエチレン系樹脂の密度 L を越えると（ $s > L$ ）、低温シール性及び低温シール強度が低下しやすく、シール時の熱で

50

ラミネート層の肉厚が薄くなり、フィルム強度や耐衝撃性が低下しやすい。

【0019】

前記3層構造の複合フィルムの厚さは特に制限されず、通常、 $2 \sim 400 \mu\text{m}$ （例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ ）、好ましくは $8 \sim 200 \mu\text{m}$ （例えば、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ ）、さらに好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。複合フィルムの厚さが $2 \mu\text{m}$ 未満であると、フィルム強度が低下し、 $400 \mu\text{m}$ を越えてもさほど強度が改善されず経済的でない。

【0020】

さらに、低温ヒートシール性などの特性を損なわない限り、各層の厚みは適当に選択できる。中間層の厚み T_I 、ラミネート層の厚み T_L 、およびシール層の厚み T_S とすると、各層の厚みの関係は、例えば、次の通りである。

【0021】

T_L $4 \mu\text{m}$ （例えば、 $4 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 60 \mu\text{m}$ ）、好ましくは

T_L $8 \mu\text{m}$ （例えば、 $8 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度）

T_S $4 \mu\text{m}$ （例えば、 $4 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 60 \mu\text{m}$ ）、好ましくは

T_S $8 \mu\text{m}$ （例えば、 $8 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度）

$T_L / T_I = 0.1 \sim 3$ （例えば、 $0.2 \sim 3$ ）、好ましくは

$0.25 \sim 1$ 、さらに好ましくは

$0.25 \sim 0.7$ 程度

$T_S / T_I = 0.1 \sim 3$ （例えば、 $0.2 \sim 3$ ）、好ましくは

$0.25 \sim 1$ 、さらに好ましくは

$0.25 \sim 0.7$ 程度

シール層、ラミネート層の厚さが $4 \mu\text{m}$ より小さいとシール強度や耐衝撃性などが低下しやすい。また、各層の厚みの割合（ T_L / T_I 、 T_S / T_I ）が 0.1 未満であると複合フィルムのシール強度や耐衝撃性などが低下しやすく、 3 を越えると複合フィルムが柔らかくなり、強度やハンドリング性などが低下する。

【0022】

〔基材フィルム層〕

前記ラミネート層には、基材フィルム層を積層してもよい。基材フィルム層を形成する樹脂には、例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体などのプロピレン系樹脂；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系樹脂；ポリ塩化ビニル；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などのナイロン又はポリアミド；ポリアクリロニトリル；ポリカーボネート；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリエーテルイミド；ポリスルホン；ポリフェニレンスルフィド；セロハンなどのセルロース系ポリマーなどのフィルム形成能を有する熱可塑性樹脂が含まれる。好ましい樹脂は、例えば、プロピレン系樹脂（ポリプロピレンなど）、ポリアミド（ナイロン6など）、ポリエステル（PET、PBT、PENなどのポリアルキレンテレフタレート又はナフタレート）などが含まれる。前記樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0023】

基材フィルム層は、単層又は2層以上の積層体であってもよい。基材フィルム層は、ベルト延伸、テンター延伸、チューブ延伸などの延伸法により一軸又は二軸延伸され、引張り強度などの機械的強度に優れる延伸フィルムであってもよい。本発明では延伸フィルムを積層しても、シール層を利用して低温でヒートシールできるため、延伸された基材フィルム層の熱収縮を抑制できる。延伸倍率は、例えば、少なくとも一方の方向に $1.2 \sim 2.0$ 倍、好ましくは $1.5 \sim 1.5$ 倍程度から選択できる。

【0024】

包装用フィルムなどとして利用する場合、基材フィルム層はガスバリア性を有するのが好

10

20

30

40

50

ましい。ガスバリア性を有する基材フィルム層には、例えば、 1 ガスバリア性樹脂（以下、単に「バリア性樹脂」と称する場合がある）で形成された基材フィルム層、又は 2 バリア性樹脂及び／又はバリア性無機成分で形成されたバリア層を有する基材フィルム層などが含まれる。通常、バリア層が形成された基材フィルム層を利用する場合が多い。

【0025】

バリア性樹脂としては、塩化ビニリデン - 塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン - (メタ)アクリレート共重合体などの塩化ビニリデン系共重合体、ポリビニルアルコール、エチレン - ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系樹脂などが例示できる。バリア性樹脂は単独で又は二種以上混合して使用できる。なお、前記バリア性樹脂は、基材フィルム層に積層してバリア層を形成してもよく、基材フィルム層に塗布（コーティング）してバリア層を形成してもよい。

10

バリア性無機成分には、例えば、インジウム、錫、アルミニウムなどの金属単体、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化ケイ素（例えば、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素など）などの金属酸化物や複合金属酸化物などが含まれる。無機バリア成分は単独で又は二種以上混合して使用してもよい。なお、バリア性無機成分は、基材フィルム層に蒸着してバリア層を形成してもよく、金属箔などのバリア性無機成分を基材フィルム層に積層してバリア層を形成してもよい。

【0026】

20

前記基材フィルム層は、押し出しラミネートなどにより前記ラミネート層に直接積層してもよく、ドライラミネートなどにより接着剤を介して、前記ラミネート層に積層できる。バリア層が形成されている基材フィルム層を積層する場合、バリア層を介して基材フィルム層をラミネート層に積層してもよい。接着剤としては、ポリエステル系接着剤、ウレタン系接着剤などの種々の接着剤が使用でき、通常、二液硬化型ウレタン系接着剤が使用される。

なお、硬質のバリア層を形成した基材フィルム層を利用すると、一般に耐衝撃性などが低下しやすい。特に基材フィルム層のバリア層とラミネート層とを積層すると、耐衝撃性が低下しやすい。しかし、本発明では、ラミネート層が低密度で柔軟なエチレン系樹脂で構成されているため、ラミネート層により外力を緩衝でき、バリア層の亀裂を防止又は抑制できる。好ましい複合フィルムでは、基材フィルム層の少なくとも一方の面に、バリア性樹脂（塩化ビニリデン系樹脂など）およびバリア性無機成分（シリカ、アルミナなど）から選択された少なくとも一種でバリア層が形成され、このバリア層を介して基材フィルム層がラミネート層に積層されている。

30

【0027】

基材フィルム層の厚さは、例えば、5 ~ 100 μm 、好ましくは10 ~ 50 μm の範囲から選択できる。

バリア性樹脂で形成されたバリア層の厚さは、例えば、0.05 ~ 15 μm 、好ましくは0.1 ~ 10 μm 、さらに好ましくは0.2 ~ 5 μm 程度である。また、バリア性無機成分の蒸着により形成されたバリア層の厚さは、例えば、50 ~ 5000 オングストローム、好ましくは100 ~ 3000 オングストローム程度の範囲から選択できる。

40

【0028】

なお、前記ラミネート層及び／又は基材フィルム層には、密着性を高めるため、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、紫外線処理、超音波処理、プラズマ処理などの慣用の表面処理を施してもよい。

本発明の複合フィルムの各層（中間層、シール層、ラミネート層、基材フィルム層）は、その特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、充填剤、アンチブロッキング剤、滑剤、ワックス、着色剤などを含んでいてもよい。好ましい態様では、通常、シール層やラミネート層は、アンチブロッキング剤や滑剤などを含有している。

50

【0029】

前記アンチブロッキング剤には、例えば、タルク、シリカ、二酸化珪素、ゼオライトなどの無機粉体などで構成された粉粒状アンチブロッキング剤が含まれる。アンチブロッキング剤の平均粒径は、例えば、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

滑剤には、例えば、高級脂肪酸アミド（例えば、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オキシステアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミドなどの C_{12-22} 飽和脂肪酸アミド、オレイン酸アミド、エライジン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、リシノール酸アミド、アラキドン酸アミド、エルカ酸アミドなどの C_{18-22} 不飽和脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどのアルキレン - ビス - 飽和又は不飽和脂肪酸アミドなど）などが含まれる。

【0030】

〔複合フィルムの製造方法〕

前記3層構造の複合フィルムは、前記中間層の一方の面にシール層を積層するとともに、他方の面にラミネート層を積層することにより得ることができる。積層方法は特に制限されず、慣用の方法、例えば、マルチマニホールドTダイを用いた共押し法、リングダイを用いた共押しインフレーション方法などの多層共押し成形方法が挙げられる。

押し成形温度は、例えば、 $150 \sim 300$ 、好ましくは $180 \sim 250$ 、さらに好ましくは $200 \sim 250$ 程度である。

なお、押し成形後、フィルムは前記延伸処理及び/又は表面処理に供してもよい。

【0031】

基材フィルム層が積層された複合フィルムは、押しラミネート法により直接的に、又はドライラミネート法により接着剤を介して、ラミネート層に基材フィルム層を積層することにより得ることができる。基材フィルム層は、前記3層構造の複合フィルムの押し成形とともに、共押し成形により積層してもよく、3層構造の複合フィルムのラミネート層に、基材フィルム層を溶融押し出して貼合させて積層してもよく、基材フィルム層に3層構造の溶融フィルムのラミネート層を貼合させることにより積層してもよい。また、バリア層を有する基材フィルム層を用いる場合、基材フィルム層のいずれの面をラミネート層と積層してもよい。好ましい方法には、接着剤を用いて又は用いることなく、一軸又は二軸延伸された基材フィルム層をラミネート層に積層する方法が含まれる。前記接着剤の塗布量は、例えば、 $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 程度の範囲から適当に選択できる。

【0032】

本発明の複合フィルムは、低温ヒートシール性に優れているので、ヒートシール性が必要とされる種々の用途、例えば、包装用フィルム、特に食品包装用フィルムなどとして利用できる。

【0033】

【発明の効果】

本発明の複合フィルムは、エチレン系樹脂を特定の関係で組み合わせた3層構造を有するため、低温でシールしても高いシール強度が発現する。また、高い低温ヒートシール性と、強度、耐衝撃性及び取扱い性とを両立できる。さらに、基材フィルム層をラミネート層と積層すると、機械的強度を向上でき、バリア性を有する基材フィルム層をラミネート層と積層すると、前記優れた特性を維持しつつ、高いガスバリア性が得られる。

本発明の方法では、前記中間層、シール層、ラミネート層を、特定の層構成で積層するだけで、前記優れた特性を有する複合フィルムを製造できる。

【0034】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例および比較例では、以下のエチレン系樹脂および添加剤を用いた。

〔中間層〕

S - L L 3 : メタロセン系触媒による直鎖状低密度ポリエチレン (宇部興産 (株) 製、ユメリット2540、密度 $0.925/\text{cm}^3$ 、M I = 4g/10分)

Z - L L 2 : チーグラ触媒による直鎖状低密度ポリエチレン (三菱化学 (株) 製、三菱ポリエチC6 SF840、密度 $0.929/\text{cm}^3$ 、M I = 2g/10分)

〔被覆層 (ラミネート層、シール層) 〕

S - L L 1 : メタロセン系触媒による直鎖状低密度ポリエチレン (宇部興産 (株) 製、ユメリット0540、密度 $0.905/\text{cm}^3$ 、M I = 4g/10分)

S - L L 2 : メタロセン系触媒による直鎖状低密度ポリエチレン (宇部興産 (株) 製、ユメリット1040、密度 $0.910/\text{cm}^3$ 、M I = 4g/10分)

Z - L L 1 : チーグラ触媒による直鎖状低密度ポリエチレン (住友化学 (株) 製、スミカセンL FZ251-1、密度 $0.912/\text{cm}^3$ 、M I = 2g/10分)

〔アンチブロッキング剤〕

平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のシリカ (シール層およびラミネート層に、重量基準で、それぞれ 9 0 0 0 p p m、3 0 0 0 p p m 添加)

〔滑剤〕

エチレンビスオレイン酸アミド (シール層、中間層、ラミネート層に、重量基準で、それぞれ 6 0 0 p p m 添加) 。

【 0 0 3 5 】

実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 5

表 1 に示す組成の中間層、ラミネート層およびシール層で構成された複合フィルムを、以下の成形方法により作製した。

シール層を形成するための押出機 (スクリュの外径 50mm 、 $L/D = 28$)、中間層を形成するための押出機 (スクリュの外径 65mm 、 $L/D = 28$)、ラミネート層を形成するための押出機 (スクリュの外径 50mm 、 $L/D = 28$) が 3 種 3 層マルチマニホールド T ダイ (幅 1000mm) に接続された装置を用いた。この装置の押出し機にそれぞれ各層用のエチレン系樹脂を供給し、温度 230°C で T ダイから、 60°C の冷却ロール上へ押出し、中間層の一方の面にシール層が積層され、他方の面にラミネート層が積層された複合フィルムを得た。この複合フィルムのうちラミネート層の表面をコロナ放電処理し、表面張力 42dyne/cm のラミネート層を形成した。

この複合フィルム全体の厚さは $50\ \mu\text{m}$ であり、各層の厚さは、シール層 / 中間層 / ラミネート層 = $10 / 30 / 10\ (\mu\text{m})$ である。フィルム成形後、巻き取ったフィルムのロールを 40°C で 2 日間エージングした。

【 0 0 3 6 】

得られた複合フィルムについて、引張り強度、フィルムインパクト、シール強度などの特性を以下のようにして測定した。

(1) 引張り強度

J I S K 6 7 8 2 に準じ、引張試験機 (オリエンテック (株) , テンシロン R T M - 100 型) を用いて複合フィルムの引張り強度を測定した。

(2) フィルムインパクト

東洋精機 (株) 製 , 「フィルムインパクトテスター」を用いて、複合フィルムのフィルムインパクトを測定した。

【 0 0 3 7 】

(3) ヒートシール強度

複合フィルムのうちコロナ放電処理したラミネート層と、二軸延伸 6 - ナイロンフィルム (O N Y) のコロナ放電処理面とを接着剤 (2 液反応型ウレタン系接着剤) を用いてドライラミネートし、 40°C で 2 日間エージングすることにより試料を調製した。O N Y としは、東洋紡績 (株) 製 , パーデンフィルム N 1 1 0 0 (厚み $15\ \mu\text{m}$) を用いた。

ヒートシール機 (テスター産業 (株) 製 , HEAT SEAL TESTER TP-701-B 型) を用い、シー

10

20

30

40

50

ル圧力 2 kg f / cm^2 、シール時間 1 秒、シール温度 $80 \sim 110$ (5 間隔)、 $110 \sim 150$ (10 間隔) の条件でヒートシールし、切り出しによりシール幅 15 mm の測定サンプルを調製した。

そして、引張試験機 (オリエンテック (株), テンシロン R T M - 100 型) を用いて、引張速度 300 mm / 分 の条件で、幅 15 mm のヒートシール部の引張り強度を T 剥離により測定した。

【0038】

(4) 耐衝撃性

複合フィルムのうちコロナ放電処理したラミネート層と、下記の二軸延伸基材フィルムのコロナ放電処理面又は塩化ビニリデン樹脂のコーティング層とを、接着剤 (2 液反応型ウレタン系接着剤) を用いてドライラミネートし、 40°C で 2 日間エージングすることにより四角形状試料 ($200 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$) を調製した。

二軸延伸基材フィルム:

(a) コロナ放電処理した O N Y (厚み $15 \mu\text{m}$)

(b) コロナ放電処理したポリプロピレンフィルム (ダイセル化学工業 (株) 製 D - 1, 厚み $20 \mu\text{m}$, 以下「O P P」と称する場合がある)

(c) 塩化ビニリデン樹脂をコーティングした O N Y (ダイセル化学工業 (株) 製, K O N # 6000, 厚み $15 \mu\text{m}$, 以下「K O N」と称する場合がある)

(d) 塩化ビニリデン樹脂をコーティングした O P P (ダイセル化学工業 (株) 製, K O P # 6000, 厚み $20 \mu\text{m}$, 以下「K O P」と称する場合がある) 前記ヒートシール機を用い、調製した試料のうち長手方向の一方の端部を余して 3 つの縁部を、ヒートシール幅 10 mm でヒートシールし、長手方向の一方の端部に開口部を有する三方シール袋 ($200 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$) を得た。なお、ヒートシール条件は、圧力 2 kg f / cm^2 、シール時間 1 秒、温度 150°C である。

三方シール袋の開口部からポリ塩化ビニル (P V C) 製パイプ (内径 56 mm 、外径 60 mm) の一方の端部を挿入し、袋底部のヒートシール部に鉄球 (重さ 360 g) があたるように強粘着性テープで袋を固定した。なお、P V C 製パイプとしては、O P P, K O P については長さ 1600 mm のパイプを用い、O N Y, K O N については長さ 2000 mm のパイプを用いた。

そして、P V C 製パイプのうち袋を取り付けた端部を下にして、P V C 製パイプの他方の開口端部 (上端) から鉄球を落下させる操作を繰り返し、袋が破れるまでの回数を測定した。

なお、優 (), 良 (), 不良 (x) の基準で、低温シール性、落球試験及びハンドリング性について評価するとともに、総合評価した。

【0039】

結果を表 1 に示す。

【0040】

【表 1】

10

20

30

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ラミネート層 (10μm)	S-LL2	S-LL1	Z-LL1	S-LL1	S-LL3	S-LL3	Z-LL2
中間層 (30μm)	S-LL3	S-LL3	Z-LL2	S-LL1	S-LL2	S-LL3	Z-LL2
シール層 (10μm)	S-LL1	S-LL1	Z-LL1	S-LL1	S-LL3	S-LL1	Z-LL1
引張り強度 (kgf/cm ²)	250	240	250	200	270	260	260
ヒートシール強度 (g/15mm)	80℃	0	0	0	0	0	0
	85℃	300	100	0	0	300	0
	90℃	900	800	0	0	1000	0
	95℃	2500	1900	100	1700	0	200
	100℃	4400	4200	800	4000	0	900
	105℃	5200	5100	1900	5000	50	2000
	110℃	5200	5100	3200	5000	1000	3400
	120℃	5200	5100	5200	5000	2700	5000
	130℃	5200	5100	5200	5000	3800	5000
	140℃	5200	5100	5200	5000	5200	5000
落球衝撃	OPPラミネート品	30	32	28	33	27	27
	KOPラミネート品	27	30	26	32	18	14
	ONYラミネート品	82	85	77	85	72	75
	KONラミネート品	79	81	72	85	56	47
評価	フィルムインパクト	19	21	18	22	13	16
	低温シール性	○	○	△～○	○	△～×	△～○
	落球(非コート品)	○	○	○	○	○	○
	落球(Kコート品)	○	○	○	○	×	×
総合評価	ハンドリング	○	○	△～○	×	○	△～○
		○	○	○	×	×	×

ハンドリング性：「*」を付す

表 1 より、比較例に比べて、実施例の複合フィルムは、低温ヒートシール性が高く、シール温度が低くても高いシール強度が発現する。また、実施例の複合フィルムは、高い引張り強度、耐衝撃性及びハンドリング性も備えている。さらに、塩化ビニリデン系樹脂による硬質のコート層（バリア層）を備えた K コート品と非コート品との間に落球衝撃試験結果に差が無かった。

これに対して、比較例 1 では低温シール性やハンドリング性が劣り、比較例 2 ではフィルムが軟質であり加工作業性が低下する。比較例 3 のフィルムでは低温シール性、耐衝撃性が低下し、比較例 4 及び 5 では、K コート品での耐衝撃性が小さい。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭 6 1 - 0 7 8 6 4 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 3 9 1 7 1 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 3 1 3 2 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 9 4 9 3 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 3 2 4 1 8 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 6 6 5 1 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 1/00-43/00

B65D65/40