

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6461675号
(P6461675)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 E

請求項の数 4 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-69167 (P2015-69167) (22) 出願日 平成27年3月30日 (2015. 3. 30) (65) 公開番号 特開2016-187933 (P2016-187933A) (43) 公開日 平成28年11月4日 (2016. 11. 4) 審査請求日 平成29年10月13日 (2017. 10. 13)</p>	<p>(73) 特許権者 505130112 株式会社プライムポリマー 東京都港区東新橋一丁目5番2号 (74) 代理人 100123788 弁理士 官崎 昭夫 (74) 代理人 100127454 弁理士 緒方 雅昭 (72) 発明者 金 慶子 千葉県市原市千種海岸3 株式会社プライムポリマー内 審査官 赤澤 高之</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記要件(A1)~(A5)を満たすエチレン系樹脂(A)を含む樹脂層(I)と、下記要件(B1)を満たすプロピレン系樹脂(B)からなる樹脂層(II)と、を含み、

前記樹脂層(I)と前記樹脂層(II)との厚みの比(樹脂層(I)/樹脂層(II))が1/14~1/3である多層フィルム。

要件(A1): ASTM D1238に準じて190、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)が0.5~50.0g/10分である。

要件(A2): JIS K6922に準じて測定した密度が890~940kg/m³である。

要件(A3): 示差走査熱量測定(DSC)で測定した融点が80~135である。

要件(A4): ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.0~9.0である。

要件(A5): JIS K6921に準じて10kg荷重、190で測定したメルトフローレート(g/10分)(MFR10)と、JIS K6921に準じて2.16kg荷重、190で測定したメルトフローレート(g/10分)(MFR2.16)との比(MFR10/MFR2.16)が4.0~9.5である。

要件(B1): JIS K6921-1およびJIS K6921-2に準じて、230、21.18N荷重の条件下で測定したメルトフローレート(MFR)が2~10g/10分である。

【請求項 2】

前記エチレン系樹脂 (A) が、さらに下記要件 (A 6) を満たす請求項 1 に記載の多層フィルム。

要件 (A 6) : 前記 M F R 1 0 / M F R 2 . 1 6 が 5 . 0 以上の場合、前記 M w / M n が 2 . 5 以上である。

【請求項 3】

前記多層フィルムの少なくとも一方の表面に、前記樹脂層 (I) が配置されている請求項 1 又は 2 に記載の多層フィルム。

【請求項 4】

前記多層フィルムが延伸多層フィルムである請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の多層フィルム。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は多層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレン単独重合体は剛性、耐熱性、耐油性等に優れるため、ポリプロピレンフィルムは食品包装分野や産業資材分野などにおいて広く使用されている。また、ポリプロピレンフィルムを延伸したフィルム (O P P フィルム) は、剛性、引張強度に優れ、また伸びも小さいことから印刷特性にも優れる。 20

【0003】

しかしながら、O P P フィルムは低温での耐ピンホール性が劣る。また、ヒートシールのためには別途接着層が必要であり、加工コストが高く、焼却時に有害物質が発生することが懸念されている。

【0004】

特許文献 1 には、低密度ポリエチレンの延伸フィルムと、ポリプロピレンフィルムとの積層体が、耐ピンホール性等に優れることが記載されている。また、特許文献 2 には、引裂バランスに優れる二軸延伸可能なポリエチレン系フィルムが記載されている。特許文献 3 には、表面が荒れていて少なくとも外層の 1 層がメタロセンにより製造されたポリエチレン層であって、その厚みが全体の 2 ~ 7 % であり、片側がコロナ放電により荒らされたインクがのりやすい二軸延伸フィルムが記載されている。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2 0 0 9 - 7 8 4 2 0 号公報

【特許文献 2】特許第 4 4 6 8 3 0 3 号公報

【特許文献 3】インド特許第 1 9 6 8 3 3 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 40

【0006】

しかしながら、特許文献 1 記載の積層体ではヒートシールのためには接着層が必要である。また、特許文献 2 記載のフィルムは十分に薄くすることができず、O P P フィルムと積層した際に O P P フィルムの物性を損なう場合がある。また、特許文献 3 には、ヒートシール性に関する記載がなく、またどのような物性を示すフィルムが製造されているのか記載がなく不明である。

【0007】

本発明は、引張強度および引裂バランスが高く、耐ピンホール性に優れ、低温にてヒートシールを行うことができ、成形時、延伸時の安定性が高い多層フィルムを提供することを目的とする。 50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は以下の[1]～[4]である。

【0009】

[1] 下記要件(A1)～(A5)を満たすエチレン系樹脂(A)を含む樹脂層(I)と、プロピレン系樹脂(B)を含む樹脂層(II)と、を含み、

前記樹脂層(I)と前記樹脂層(II)との厚みの比(樹脂層(I)/樹脂層(II))が $1/14 \sim 1/3$ である多層フィルム。

要件(A1): ASTM D1238に準じて 190 、 2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレート(MFR)が $0.5 \sim 50.0$ g/10分である。

要件(A2): JIS K6922に準じて測定した密度が $890 \sim 940$ kg/m³である。

要件(A3): 示差走査熱量測定(DSC)で測定した融点が $80 \sim 135$ である。

要件(A4): ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が $2.0 \sim 9.0$ である。

要件(A5): JIS K6921に準じて 10 kg 荷重、 190 で測定したメルトフローレート(g/10分)(MFR10)と、JIS K6921に準じて 2.16 kg 荷重、 190 で測定したメルトフローレート(g/10分)(MFR2.16)との比(MFR10/MFR2.16)が $4.0 \sim 9.5$ である。

【0010】

[2] 前記エチレン系樹脂(A)が、さらに下記要件(A6)を満たす[1]に記載の多層フィルム。

要件(A6): 前記MFR10/MFR2.16が 5.0 以上の場合、前記Mw/Mnが 2.5 以上である。

【0011】

[3] 前記多層フィルムの少なくとも一方の表面に、前記樹脂層(I)が配置されている[1]又は[2]に記載の多層フィルム。

【0012】

[4] 前記多層フィルムが延伸多層フィルムである[1]から[3]のいずれかに記載の多層フィルム。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、引張強度および引裂バランスが高く、耐ピンホール性に優れ、低温にてヒートシールを行うことができ、成形時、延伸時の安定性が高い多層フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明に係る多層フィルムは、下記要件(A1)～(A5)を満たすエチレン系樹脂(A)を含む樹脂層(I)と、プロピレン系樹脂(B)を含む樹脂層(II)とを含み、前記樹脂層(I)と前記樹脂層(II)との厚みの比(樹脂層(I)/樹脂層(II))が $1/14 \sim 1/3$ である。

要件(A1): ASTM D1238に準じて 190 、 2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレート(MFR)が $0.5 \sim 50.0$ g/10分である。

要件(A2): JIS K6922に準じて測定した密度が $890 \sim 940$ kg/m³である。

要件(A3): 示差走査熱量測定(DSC)で測定した融点が $80 \sim 135$ である。

要件(A4): ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が $2.0 \sim 9.0$ である。

要件(A5): JIS K6921に準じて 10 kg 荷重、 190 で測定したメルトフローレート(g/10分)(MFR10)と、JIS K6921に準じて 2.16 kg

10

20

30

40

50

荷重、190 で測定したメルトフローレート (g / 10分) (MFR2.16) との比 (MFR10 / MFR2.16) が4.0 ~ 9.5である。

【0015】

本発明に係る多層フィルムは、前記要件(A1) ~ (A5)を全て満たすエチレン系樹脂(A)を含む樹脂層(I)を備え、所定の厚みの比を満たすことにより、剛性、引張強度等に優れるプロピレン系樹脂(B)を含む樹脂層(II)の性能を損なうことなく、良好な耐ピンホール性、ヒートシール性を付与することができ、かつ、成形時、延伸時の安定性も良好である。また、積層時に接着層が不要のため、加工コストが下がり、焼却時に有害物質も発生しない。また、ドライラミネートに比べてエチレン系樹脂を含む層を薄くできるため、プロピレン系樹脂を含む層の物性を損なわない。

10

【0016】

<エチレン系樹脂(A)>

本発明に係るエチレン系樹脂(A)は、前記要件(A1) ~ (A5)を全て満たすエチレン系樹脂である。また、エチレン系樹脂(A)は、さらに下記要件(A6)を満たすことが好ましい。なお、エチレン系樹脂とはエチレン単位を50質量%以上含む樹脂を示す。エチレン系樹脂(A)としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体等が挙げられる。なお、エチレン系樹脂(A)は、2種類以上のエチレン系樹脂を含む組成物であってもよい。

【0017】

エチレン・ α -オレフィン共重合体における α -オレフィンとしては、例えば炭素数3 ~ 20の α -オレフィンが挙げられる。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサドデセン、1-オクタドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ジエチル-1-ブテン、トリメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジメチル-1-ペンテン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチル-1-ノネンなどが挙げられる。これらの中では、炭素数3 ~ 8の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンがより好ましい。エチレン系樹脂(A)は、これらの単位を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

20

30

【0018】

エチレン・ α -オレフィン共重合体としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体等が挙げられる。

【0019】

(要件(A1))

エチレン系樹脂(A)の、ASTM D1238に準じて190、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)(以下、MFR(190))とも示す)は、0.5 ~ 50.0g / 分であり、0.7 ~ 20.0g / 10分が好ましく、1.0 ~ 12.0g / 10分がより好ましく、1.5 ~ 8.0g / 10分がさらに好ましい。MFR(190)が前記範囲外の場合、成形時の安定性が低い。

40

【0020】

(要件(A2))

エチレン系樹脂(A)の、JIS K6922に準じて測定した密度は、890 ~ 940kg / m³であり、895 ~ 935kg / m³が好ましく、897 ~ 930kg / m³がより好ましく、900 ~ 925kg / m³がさらに好ましい。該密度が890kg / m³未満である場合、縦延伸時にフィルムがロールに抱きつき、成形できない。また、該密

50

度が 940 kg/m^3 を超える場合、延伸時にフィルムが破断する。

【0021】

(要件(A3))

エチレン系樹脂(A)の、示差走査熱量測定(DSC)で測定した融点は、 $80 \sim 135$ であり、 $85 \sim 130$ が好ましく、 $90 \sim 125$ がより好ましく、 $95 \sim 120$ がさらに好ましい。該融点が 80 未満である場合、縦延伸時にフィルムがロールに抱きつき、成形できない。また、該融点が 135 を超える場合、延伸時にフィルムが破断する。なお、該融点は具体的には後述する方法により測定した値である。

【0022】

(要件(A4))

エチレン系樹脂(A)の、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、 $2.0 \sim 9.0$ であり、 $2.1 \sim 7.0$ が好ましく、 $2.2 \sim 6.0$ がより好ましく、 $2.3 \sim 5.5$ がさらに好ましい。該Mw/Mnが 2.0 未満の場合、押出性、多層フィルムの外観および延伸性が低下する。また、該Mw/Mnが 9.0 を超える場合、ヒートシール性、臭い及び味が低下する。なお、該Mw/Mnは具体的には後述する方法により測定した値である。

【0023】

(要件(A5))

エチレン系樹脂(A)の、JIS K6921に準じて 10 kg 荷重、 190 で測定したメルトフローレート($\text{g}/10$ 分)(MFR10)と、JIS K6921に準じて 2.16 kg 荷重、 190 で測定したメルトフローレート($\text{g}/10$ 分)(MFR2.16)との比(MFR10/MFR2.16)は、 $4.0 \sim 9.5$ であり、 $4.5 \sim 9.0$ が好ましく、 $5.0 \sim 8.5$ がより好ましく、 $5.5 \sim 8.0$ がさらに好ましい。該MFR10/MFR2.16が 4.0 未満の場合、押出性、多層フィルムの外観および延伸性が低下する。また、該MFR10/MFR2.16が 9.5 を超える場合、ヒートシール性、臭い及び味が低下する。

【0024】

(要件(A6))

前記MFR10/MFR2.16が 5.0 以上の場合、前記Mw/Mnは 2.5 以上であることが好ましく、 3.0 以上であることがより好ましく、 3.5 以上であることがさらに好ましい。前記MFR10/MFR2.16が 5.0 以上の場合、前記Mw/Mnは 2.5 以上であることにより、押出性、多層フィルムの外観および延伸性が向上する。前記MFR10/MFR2.16が 5.0 以上の場合、前記Mw/Mnは 8.0 以下であることが好ましく、 7.0 以下であることがより好ましく、 6.0 以下であることがさらに好ましい。前記MFR10/MFR2.16が 5.0 以上の場合、前記Mw/Mnは 8.0 以下であることにより、ヒートシール性が向上し、臭い及び味が良好となる。

【0025】

エチレン系樹脂(A)は、エチレンや、エチレンおよび α -オレフィン为原料として、チーグラ触媒やメタロセン触媒を用いて製造することができる。MFR(要件(A1))、(A5)および(A6)を調節するためには、触媒の種類や重合条件を変更することが有効である。また、連鎖移動剤を用いる場合、連鎖移動剤としては水素を用いることが好ましい。また、密度(要件(A2))は、エチレン系樹脂(A)がエチレン・ α -オレフィン共重合体の場合、 α -オレフィンの含有量により調節することができる。融点(要件(A3))は、重量平均分子量や、エチレン系樹脂(A)がエチレン・ α -オレフィン共重合体の場合には α -オレフィンの含有量により調節することができる。また、Mw/Mn(要件(A4)および(A6))は、2種類以上の触媒を用いたり、2種類以上のエチレン系樹脂を混合したり、多段重合を行う方法を採用したりすることで調節することができる。

【0026】

エチレン系樹脂(A)としては、市販品では、エボリュー(商品名、(株)プライムポ

10

20

30

40

50

リマー社製)、ハーモレックス(商品名、日本ポリエチレン(株)社製)、カーネル(商品名、日本ポリエチレン(株)社製)、ノバテック(商品名、日本ポリエチレン(株)社製)、Elite, Dowlex, Affinity, Attane(商品名、ダウケミカル社製)、Exceed, Enable(商品名、エクソンケミカル社製)、SP0540、SP1540、SP1071C、SP3020(以上商品名、(株)プライムポリマー社製)、2045G、PT1450(以上商品名、ダウ社製)などが挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0027】

<プロピレン系樹脂(B)>

本発明に係るプロピレン系樹脂(B)としては、例えばプロピレン単独重合体であるホモポリプロピレン(ホモPP)、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(ランダムPP)、いわゆるブロックポリプロピレン(ブロックPP)等が挙げられる。なお、プロピレン系樹脂とはプロピレン単位を50質量%以上含む樹脂を示す。また、プロピレン系樹脂(B)は、2種類以上のプロピレン系樹脂を含む組成物であってもよい。

10

【0028】

プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体における α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、炭素数4~20の α -オレフィンが挙げられる。炭素数4~20の α -オレフィンとしては、具体的には1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサドデセン、1-オクタドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、2-

20

【0029】

プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体としては、具体的には、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ペンテンランダム共重合体、プロピレン・1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・1-オクテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、プロピレン・エチレンランダム共重合体が好ましい。プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体における α -オレフィン単位の含有量は、5質量%以下であることが好ましい。

30

【0030】

ホモPP、ランダムPPとしては、市販品では、PMシリーズ、PLシリーズ、PCシリーズ(商品名、サンアロイ社製)、プライムポリプロ(商品名、プライムポリマー社製)、ノバテック(商品名、日本ポリプロ(株)製)、E-200GP(商品名、プライムポリマー社製)、E-330GV(商品名、プライムポリマー社製)、F107DJ(商品名、プライムポリマー社製)、B241(商品名、プライムポリマー社製)、F-300SP(商品名、プライムポリマー社製)、F327(商品名、プライムポリマー社製)等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

40

【0031】

JIS K6921-1およびJIS K6921-2に準じて、230、21.18N荷重の条件下で測定したプロピレン系樹脂(B)のMFR(以下、MFR(230))とも示す)は、フィルムの製造や延伸性の観点から、1~20g/10分が好ましく、

50

2 ~ 10 g / 10 分がより好ましい。該 MFR がこの範囲内であることにより、延伸性が向上し、フィルム成形が容易になる。

【0032】

<樹脂層(I)>

樹脂層(I)は前記エチレン系樹脂(A)を含む。樹脂層(I)は前記エチレン系樹脂(A)を80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましく、95質量%以上含むことがさらに好ましい。特に、樹脂層(I)は前記エチレン系樹脂(A)からなることが好ましい。樹脂層(I)の厚みは特に限定されないが、延伸前の厚みで例えば5 ~ 100 μmであることができる。なお、多層フィルムが複数の樹脂層(I)を含む場合には、該厚みは、複数の樹脂層(I)の厚みの合計を示す。

10

【0033】

樹脂層(I)は、前記エチレン系樹脂(A)以外にも、例えば、IRGANOX 1010およびIRGAFOS 168(以上商品名、Ciba Speciality Chemicals; Glattbrugg, Switzerland製)等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、顔料、染料、核形成剤、充填剤、滑剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、潤滑剤、安定剤、煙抑制剤、粘度調整剤、表面改質剤、ならびにブロッキング防止剤等の添加剤を含んでもよい。樹脂層(I)は、これらの添加剤を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。樹脂層(I)は、該添加剤を例えば10質量%以下含むことができる。

【0034】

<樹脂層(II)>

樹脂層(II)は前記プロピレン系樹脂(B)を含む。樹脂層(II)は前記プロピレン系樹脂(B)を80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましく、95質量%以上含むことがさらに好ましい。特に、樹脂層(II)は前記プロピレン系樹脂(B)からなることが好ましい。樹脂層(II)の厚みは特に限定されないが、延伸前の厚みで例えば5 ~ 100 μmであることができる。なお、多層フィルムが複数の樹脂層(II)を含む場合には、該厚みは、複数の樹脂層(II)の厚みの合計を示す。

20

【0035】

樹脂層(II)は、前記樹脂層(I)における前記添加剤と同様の添加剤を含むことができる。樹脂層(II)は、該添加剤を例えば10質量%以下含むことができる。

30

【0036】

<多層フィルム>

本発明に係る多層フィルムは、前記エチレン系樹脂(A)を含む樹脂層(I)と、前記プロピレン系樹脂(B)を含む樹脂層(II)とを含む。該多層フィルムは、前記樹脂層(I)と、前記樹脂層(II)とからなってもよい。該多層フィルムは、少なくとも一層の樹脂層(I)と、少なくとも一層の樹脂層(II)とを備えていればよいが、樹脂層(I)および/または樹脂層(II)を複数層備えてもよい。また、樹脂層(I)は高いヒートシール機能を有する樹脂層であり、高いヒートシール性が得られる観点から、該多層フィルムの少なくとも一方の表面に、樹脂層(I)が配置されていることが好ましく、該多層フィルムの両方の表面に、樹脂層(I)が配置されていることがより好ましい。例えば、樹脂層(I)/樹脂層(II)/樹脂層(I)の順で積層されていることが好ましい。なお、樹脂層(I)は熱融着性も具備するため、該多層フィルムをヒートシールする場合には、樹脂層(I)をヒートシール面に積層することが好ましい。

40

【0037】

樹脂層(I)と樹脂層(II)との厚みの比(樹脂層(I)/樹脂層(II))は、1/14 ~ 1/3であり、1/13 ~ 1/4が好ましく、1/12 ~ 1/5がより好ましい。該比が1/14未満である場合、耐ピンホール性が低下する。また、該比が1/3を超える場合、引張強度、引裂バランス等が低下する。なお、多層フィルムが複数の樹脂層(I)および/または樹脂層(II)を含む場合には、該厚みは、複数の樹脂層(I)およ

50

び/または樹脂層(II)の厚みの合計を示す。

【0038】

多層フィルムの厚みは特に限定されないが、例えば5~100 μm であることができる。また、剛性、引張強度、耐ピンホール性の観点から、多層フィルムは延伸多層フィルムであることが好ましく、二軸延伸多層フィルムであることがより好ましい。

【0039】

本発明に係る多層フィルムは、例えばタバコ包装、菓子包装等に好ましく用いることができる。

【0040】

<多層フィルムの製造方法>

本発明に係る多層フィルムは、例えば各材料を溶融押し出し、Tダイ等により賦形した後、冷却することで、共押し出しシートとして得られる。多層フィルムが二軸延伸多層フィルムである場合には、該共押し出しシートを作製した後に、例えばチューブラー方式やフラット方式(テンター方式)により、縦方向(流れ方向、MD方向)及び横方向(幅方向、TD方向)に二軸延伸することで二軸延伸多層フィルムが得られる。該二軸延伸は同時二軸延伸でも、逐次二軸延伸でもよい。これらの中でも、フラット方式により得られる二軸延伸多層フィルムが、透明性に優れるため好ましい。

【0041】

フラット方式による場合は、共押し出しシートを例えば90~125の温度範囲でMD方向に延伸した後、例えば90~130の温度範囲でTD方向に延伸することにより得ることができる。二軸延伸した後は、用途により、例えば80~140の温度範囲でヒートセットを行ってもよい。該ヒートセットの温度は目的とする熱収縮率に応じて変更することができる。延伸倍率は、MD方向およびTD方向共に、3~14倍であることが好ましく、5~10倍であることがより好ましい。

【実施例】

【0042】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各物性の測定及び評価は以下の方法により行った。

【0043】

<メルトフローレート(MFR)>

エチレン系樹脂のMFR(190)は、ASTM D1238に準じて、190、2.16kg荷重の条件下で測定した。プロピレン系樹脂のMFR(230)は、JIS K6921-1およびJIS K6921-2に準じて、230、21.18N荷重の条件下で測定した。エチレン系樹脂のMFR10は、JIS K6921に準じて、10kg荷重、190の条件下で測定した。エチレン系樹脂のMFR2.16は、JIS K6921に準じて、2.16kg荷重、190の条件下で測定した。

【0044】

<密度>

エチレン系樹脂の密度は、JIS K6922に従い、エチレン系樹脂を100で30分間加熱した後、23で1時間保持し、密度勾配管法によって測定した。

【0045】

<融点>

エチレン系樹脂の融点(T_m)を、Pyris 1(商品名、PERKIN ELMER社製)を用い、DSCで以下のように測定した。

【0046】

エチレン系樹脂を、プレス成形機(神藤金属工業所製)を用い、予熱温度190、予熱時間5分間、加熱温度190、加熱時間2分間、加熱圧力100kg/cm²、冷却温度20、冷却時間5分間、冷却圧力100kg/cm²の条件にて厚さ2mmにプレス成形することで、測定サンプルを作製した。

【0047】

10

20

30

40

50

前記測定サンプル約5mgをアルミパンに詰め、窒素雰囲気下（窒素：20ml/分）で以下の（1）～（3）の温度プロファイルにて測定を実施した。（1）30 から10 /分で200 まで昇温、（2）200 で5分間保持したのち10 /分で30 まで降温、（3）30 から10 /分で200 まで昇温。前記（3）の測定で得られた吸熱曲線における最大ピークの温度を融点（ T_m ）とした。

【0048】

<数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）>

GPC-粘度検出器（GPC-VISCO）（商品名：GPC/V2000、ウォーターズ社製）を用い、以下のように測定した。

【0049】

ガードカラムにはAT-G（商品名、Shodex製）を用いた。分析カラムにはAT-806（商品名、Shodex製）を2本用いた。検出器には示差屈折計および3キャピラリー粘度計を用いた。カラム温度は145 とした。移動相としては、酸化防止剤としてジブチルヒドロキシルエン（BHT）を0.3質量%含むo-ジクロロベンゼンを用いた。流速を1.0ml/分とし、試料濃度は0.1質量%とした。標準ポリスチレンには、東ソー社製の標準ポリスチレンを用いた。粘度計および屈折計から実測粘度を計算し、実測ユニバーサルキャリブレーションより数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、および分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。

【0050】

<引張試験>

多層フィルムから長さ方向がフィルムの流れ方向（MD）、幅方向（TD）となるように15mm幅、200mm長さの短冊状の試験片を切出した。該試験片について、テンシロンRT1225型（商品名、オリエンテック社製）を使用して、JIS K7127に準拠して破断点強度、破断点伸び、およびヤング率を測定した。

【0051】

<引裂試験>

軽荷重引裂試験機（東洋精機製作所製：振り子の左端に容量ウェイトB：79gを取り付け）を使用し、多層フィルムから引裂き方向に長さ63.5mm（長辺）及び引裂き方向と垂直の方向に幅50mm（短辺）の長方形の試験片を複数枚切出し、短辺の中央に端から12.7mmの切り込みを入れた。試験機の指針（置き針）が20～80の範囲に収まるように、該試験片を複数枚重ねて予備テストを行い、測定に用いる試験片の枚数を調整した。その後、引裂試験を行い、以下の式によりMD方向、TD方向における引裂強度（ N/cm ）を求めた。また、引裂バランス（MD方向における引裂強度/TD方向における引裂強度）を算出した。なお、試験機の測定レンジ（R）は200とした。

【0052】

$$T = (A \times 0.001 \times 9.81 \times R / 100) / (t)$$

T：引裂強度（ N/cm ）

A：指針の指した値（g）

t：重ねた試験片の合計厚み（cm）。

【0053】

<耐ピンホール性>

ゲルボフレックス装置（テスター産業製）にて、ASTM F392：93 可撓性バリア材料の耐屈曲性標準試験法に基づいて、多層フィルムを3000回屈曲させた。その後、ピンホール検出器（ウエッジ株式会社製）にてピンホール数を測定した。

【0054】

<ヒートシール開始温度>

15mm巾に裁断した多層フィルム2枚を、外層-1同士が接するように重ねた。これに対し、熱盤式ヒートシーラー（東洋精機社製）にてシール圧力：0.1MPa、シール時間：1.0秒でヒートシールを行った。得られたサンプルについて、引張試験機にて200mm/分でヒートシール強度を測定した。ヒートシール強度が2N/15mmとなる

10

20

30

40

50

温度をヒートシール開始温度とした。

【 0 0 5 5 】

< Tダイ成形時の安定性 >

Tダイ成形時に、ダイから押し出され冷却された溶融膜が安定に多層共押シートに成形可能かどうかを目視およびシートの断面観察により外観および層比から確認した。

良好：安定に多層フィルムが成形できる。

不良：面荒れが発生し、層比も安定していないため、安定に多層フィルムを成形できない。

【 0 0 5 6 】

< 延伸時の安定性 >

フィルムを延伸した時に、破断するか否かを確認した。

良好：フィルムを延伸した時に破断しなかった。

不良：フィルムを延伸した時に破断した。

【 0 0 5 7 】

以下の実施例および比較例では、エチレン系樹脂およびプロピレン系樹脂として、表 1 に示される材料を用いた。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

番号	エチレン系樹脂										プロピレン系樹脂	
	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7	PE-8	PE-9	PE-10	HPP-1	RPP-1
商品名	SP0540	SP1540	SP1071C	SP3020	2045G	PT1450	HZ2200J	11P	EXACT 4038	—	F-300SP	F327
メーカー	プライムポリマー	プライムポリマー	プライムポリマー	プライムポリマー	ダウ	ダウ	プライムポリマー	三井 化学	エクソン	—	プライムポリマー	プライムポリマー
MFR(190°C) [g/10分]	3.8	3.8	10.0	1.8	1.0	7.5	5.2	7.1	125.0	0.4	—	—
MFR(230°C) [g/10分]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	7
密度 [kg/m ³]	903	913	911	927	920	902	964	919	885	904	—	—
融点 [°C]	98	113	100	127	119	99	135	105	63	90	161	138
Mw/Mn	2.4	2.4	4.9	5.3	2.0	2.8	—	9.5	2.0	2.2	—	—
MFR10/ MFR2.16	5.9	5.9	7.0	8.0	7.9	7.6	—	9.7	—	6.7	—	—

【 0 0 5 9 】

なお、表 1 におけるエチレン系樹脂 (P E - 1 0) は、以下に示す方法により調製した。

【 0 0 6 0 】

(固体状担体 (S - 1) の調製)

内容積 270 リットルの攪拌機付き反応器に、窒素雰囲気下、シリカゲル (富士シリシア社製 : 平均粒径 70 μ m 、比表面積 340 m² / g 、細孔容積 1.3 c m³ / g 、250 で 10 時間乾燥) 10 k g を添加し、これを 77 リットルのトルエンに懸濁させた後、0 ~ 5 に冷却した。この懸濁液にメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (A l 原子換算で 3.5 m m o l / m L) 19.4 リットルを 30 分間かけて滴下した。この際、系内温度を 0 ~ 5 に保った。引き続き 0 ~ 5 で 30 分間接触させた後、約 1.5 時間かけて系内温度を 95 まで上げ、引き続き 95 で 4 時間接触させた。その後常温まで降温して、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにトルエンで 2 回洗浄した。これにより、全量 115 リットルの固体状担体 (S - 1) のトルエンスラリーを調製した。得られたスラリー成分の一部を採取し濃度を調べたところ、スラリー濃度 : 122.6 g / L 、 A l 濃度 : 0.62 m o l / L であった。

【 0 0 6 1 】

(予備重合触媒成分(XP-1)の調製)

内容積114リットルの攪拌機付き反応器に、上記で得られた固体状担体(S-1)のトルエンスラリー10.0リットル(Al原子換算で6.2mol)を窒素雰囲気下で装入し、全量が28リットルになるようトルエンを添加した。

【0062】

次に、5リットルのガラス製反応器に窒素雰囲気下、ビス(1,3-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド19.15g(Zr原子換算で44.3mol)を添加し、これをトルエン5.0リットルに溶解させ、固体状担体(S-1)の入った上記反応器に圧送した。

【0063】

系内温度20~25で1時間接触させた後、系内温度を75に上げ、さらに2時間接触させた。降温後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、さらにヘキサンを用いて3回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量30リットルとし、固体触媒成分のヘキサンスラリーを調製した。

【0064】

引き続き、上記で得られた固体触媒成分のヘキサンスラリーを10まで冷却した後、ジイソブチルアルミニウムヒドリド(DiBAL-H)3.3molを添加した。さらに常圧下でエチレンを系内に連続的に数分間供給した。この間系内の温度は10~15に保持し、次いで1-ヘキセン0.42リットルを添加した。1-ヘキセン添加後、エチレン供給を開始し、系内温度32~37にて予備重合を行った。予備重合を開始してから30分毎に計5回、1-ヘキセン0.15リットルを添加し、予備重合開始から180分後、エチレン供給量が固体触媒成分質量の3倍に到達したところで、エチレン供給を停止した。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量を50リットルとした。

【0065】

次に、系内温度34~36にて、ケミスタット2500(商品名、三洋化成工業社製)49.0gのヘキサン溶液を上記反応器に圧送し、引き続き、34~36で2時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンを用いて4回洗浄した。

【0066】

次に、内容積43リットルの攪拌機付き蒸発乾燥機に、窒素雰囲気下、ヘキサンスラリーを挿入した後、乾燥機内を約60分かけて-68kPaGまで減圧し、-68kPaGに到達したところで約4.3時間真空乾燥し、ヘキサンならびに予備重合触媒成分中の揮発分を除去した。さらに-100kPaGまで減圧し、-100kPaGに到達したところで8時間真空乾燥し、予備重合触媒成分(XP-1)4.9kgを得た。得られた予備重合触媒成分の一部を採取し、組成を調べたところ、予備重合触媒成分1g当たりZr原子が0.54mg含まれていた。

【0067】

(PE-10の調製)

内容積1.0m³の流動層型気相重合反応器において、予備重合触媒成分(XP-1)を用いて、エチレン・1-ヘキセン共重合体の製造を行った。表2に示す条件に従い、連続的に反応器内に予備重合触媒成分(XP-1)、エチレン、窒素、1-ヘキセンなどを供給した。重合反応物を反応器より連続的に抜き出し、乾燥装置にて乾燥し、エチレン系樹脂(PE-10)のパウダーを得た。

【0068】

10

20

30

40

【表 2】

予備重合触媒成分	番号	XP-1
触媒量	mmol-Zr/h	0.043
エチレン	Nm ³ /h	6.24
1-ヘキセン	kg/h	1.383
重合温度	°C	69.2
重合圧力	MPa・G	1.399
エチレン分圧	MPa・A	0.996
ケミスタット2500	g/h	0.3623
ガス線速	m/sec	0.75
滞留時間	hr	4.5714
気相:水素/エチレン比	m.r.(×10 ⁻⁴)	1.54
気相:1-ヘキセン/エチレン比	m.r.	0.0258

10

【0069】

〔実施例1〕

エチレン系樹脂(A)としてPE-1、プロピレン系樹脂(B)としてHPP-1を用いた。これらを、二軸延伸フィルム成形機を用いて、PE-1/HPP-1/HPP-1=1/10/1の厚みの比にて溶融押出し、Tダイで賦形した後、冷却ロール上にて急冷し、厚さ約0.8mmの共押出シートを得た。該共押出シートを110に加熱し、フィルムの流れ方向(MD方向)に5倍延伸した。この5倍延伸したシートを150に加熱し、流れ方向に対して直交する方向(TD方向)に8倍延伸して、厚さ20μmの二軸延伸多層フィルムを得た。該二軸延伸多層フィルムについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

20

【0070】

〔実施例2～9、比較例1～7〕

実施例1において、各層に含まれるエチレン系樹脂およびプロピレン系樹脂の種類、各層の厚みの比、並びに二軸延伸多層フィルムの厚みを表3のように変更した以外は、実施例1と同様に二軸延伸多層フィルムを作製し、評価した。結果を表3に示す。なお、比較例1、3および4においては、成形不良のため上記評価を行うことができなかった。

【0071】

〔比較例8〕

PE-4をTダイで賦形した後、冷却ロール上にて急冷し、厚さ約1.2mmのシートを得た。該シートを100に加熱し、フィルムの流れ方向(MD方向)に5倍延伸した。この5倍延伸したシートを125に加熱し、流れ方向に対して直交する方向(TD方向)に8倍延伸し、厚さ30μmの二軸延伸エチレン系樹脂フィルム(1)を得た。次いで、該二軸延伸エチレン系樹脂フィルム(1)に、ドライラミ用接着剤を塗布した後、厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルム(商品名:OPU-1、三井化学東セロ社製)を貼り合わせて二軸延伸多層フィルムを得た。なお、該ドライラミ用接着剤としては、タケラックA-969VおよびタケネートA-5(以上商品名、三井化学製)を混合したものを使用した。該二軸延伸多層フィルムについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

30

40

【0072】

〔比較例9〕

前記二軸延伸エチレン重合体フィルム(1)上にアンカー剤を塗布した後、該アンカー剤上に押出しラミネート機を用いてPE-8を溶融押出した。該PE-8上に、厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルム(商品名:OPU-1、三井化学東セロ社製)を積層し、多層フィルムを得た。なお、前記アンカー剤には、コロネートL、ニッポラン1100(以上商品名、日本ポリウレタン工業)、および溶剤としての酢酸エチル(広島和光純薬製)を混合したものを使用した。また、PE-8を含む層の厚みは20μmであった。該多層フィルムについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

50

【 0 0 7 3 】

〔 比較例 1 0 〕

前記アンカー剤を塗布しなかったこと以外は、比較例 9 と同様に多層フィルムを作製し、評価した。結果を表 3 に示す。なお、本比較例では P E - 8 を含む層と二軸延伸ポリプロピレンフィルムとの間で剥離が生じ、上記評価を行うことができなかった。

【 0 0 7 4 】

〔 比較例 1 1 〕

前記二軸延伸エチレン重合体フィルム (1) に代えて、厚さ 8 0 μ m の線状低密度ポリエチレンフィルム (商品名 : T . U . X F C D 、三井化学東セロ社製) を用いた以外は、比較例 8 と同様に多層フィルムを作製した。該多層フィルムについて、上記評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 3】

各層に含まれる樹脂の種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11		
	PE-1 HPP-1 HPP-1	PE-2 HPP-1 HPP-1	PE-3 HPP-1 HPP-1	PE-4 HPP-1 HPP-1	PE-1 HPP-1 PE-1	PE-1 HPP-1 PE-1	PE-1 HPP-1 PE-1	PE-1 HPP-1 PE-1	PE-5 HPP-1 HPP-1	HPP-1 HPP-1 HPP-1	PE-7 HPP-1 HPP-1	PE-8 HPP-1 HPP-1	PE-9 HPP-1 HPP-1	PE-10 HPP-1 HPP-1	PE-2 HPP-1 PE-2	PE-4 HPP-1 PE-4	RPP-1 HPP-1 HPP-1	PE-4 OP U-1 -	PE-4 PE-8 OP U-1	PE-4 PE-8 OP U-1	T.U.X FCD OP U-1 -	
厚み比(樹脂層①)/(樹脂層③)	1/12	1/12	1/12	1/12	1/5	1/4	1/12	1/12	1/12	1/12	1/4	1/4	1/4	2/5	-	-	3/2	5/2	5/2	4	4	
多層フィルム厚み	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	52	71	70	102	102	
破断点強度(MD)	140	130	130	140	140	120	120	140	140	130	130	130	130	98	93	130	86	51	36	36	36	
破断点強度(TD)	300	280	280	300	290	250	250	300	280	280	280	280	280	156	125	280	160	103	66	66	66	
破断点伸び(MD)	110	110	110	110	110	115	110	110	110	110	110	110	110	146	221	120	110	108	100	100	100	
破断点伸び(TD)	20	22	21	21	20	22	22	20	20	22	22	22	22	27	51	21	22	22	25	25	25	
ヤング率(MD)	2000	2000	2000	2030	2000	1950	1980	2010	1980	2000	2000	2000	2000	1200	718	2310	1400	858	840	840	840	
ヤング率(TD)	5170	5010	5200	5470	5000	4800	4800	5300	5000	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	1980	1120	5120	2800	1745	測定不可	測定不可	測定不可	
引裂強度(MD)	27	25	38	23	27	30	30	25	27	25	25	25	25	39	63	33	40	78	500	500	500	
引裂強度(TD)	15	14	17	14	15	17	17	25	15	14	14	14	14	51	71	20	140	29	670	670	670	
引裂ハラス(MD/TD)	-	1.9	1.8	2.3	1.7	1.9	1.8	1.8	1.0	1.8	1.8	1.8	1.8	0.8	0.9	1.7	0.3	2.7	0.7	0.7	0.7	
引裂ハラス(MD/TD)	個	11	12	12	9	7	7	11	13	20	20	20	20	1	0	22	3	5	27	27	27	
ヒートシール開始温度	76	97	98	120	76	76	-	-	-	97	97	97	97	97	132	135	-	-	-	-	-	
Tダイ成形時の安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
延伸時の安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-179860(JP,A)
特開2013-203058(JP,A)
特開2002-052669(JP,A)
特開2002-052668(JP,A)
特開2012-051167(JP,A)
特開平07-009551(JP,A)
特開2014-188923(JP,A)
特開2000-052509(JP,A)
特開2000-094604(JP,A)
特開2000-064606(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00