

## 明 細 書

発明の名称： 積層フィルム、及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層フィルム、及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 2019年5月に環境省にて「プラスチック資源循環戦略」が策定され、2035年までに使用済みプラスチックを100%リユース・リサイクル等により有効活用することが明文化された。そういった社会情勢の中、マテリアルリサイクルに適した樹脂製包装材料への要望はより一層増加するものと予想される。

[0003] 例えば、プラスチック製（樹脂製）のフィルムは、種々の機能を有する複数の層を備えた積層フィルムとして多用されている。このような樹脂製のフィルムには、シングルユースである樹脂製の包装材料が挙げられる。一例として、樹脂製の包装材料は、延伸ナイロンフィルム及びポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の樹脂フィルム、並びにアルミニウム等の金属フィルムから形成される基材層と、ポリエチレンフィルム等を含むシーラント層とを積層して形成される。ここで、基材フィルムとシーラントフィルムとは接着剤等を介して積層され得る。

[0004] 例えば、特許文献1には、所定の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンを含む二軸配向ポリエチレンフィルムと、接着剤層と、シーラントフィルムと、を備え、二軸配向ポリエチレンフィルムは縦方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて極限引張強度が少なくとも60MPaであり、シーラントフィルムは極限伸びが少なくとも300%であり、縦方向及び横方向のうちの少なくとも1つにおいて極限引張強度が50MPa未満である多層構造のフィルムが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特表2018-520908号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] マテリアルリサイクルにおいて、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂から形成される基材層と、ポリエチレン樹脂等から形成されるシーラント層とを備えた積層フィルムは、各層を構成する樹脂の分離回収が困難であるという問題がある。

[0007] これについて、特許文献1に記載の積層フィルムは、基材層とシーラント層とがポリエチレン系樹脂から形成されているものの、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムを積層しない場合、剛性及び耐熱収縮性が包装材料に求められる水準を十分に満たしていないという問題がある。

[0008] 本発明は上述の問題を鑑みなされたものであり、マテリアルリサイクルが容易であり、且つ、剛性及び耐熱収縮性に優れた積層フィルム及びその関連技術を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、エチレン重合体を含有する層と、エチレン重合体と無機フィラーとを含有する層とを積層することで当該積層フィルムが、ポリエチレン樹脂を主成分とするモノマテリアルフィルムでありながら、包装材料として良好な剛性及び耐熱収縮性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の一態様に係る積層フィルムは、エチレンに由来する構造単位を80モル%以上含むエチレン重合体（A）を含有する層Aと、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体（B）と、無機フィラーとを含有する層Bと、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体（C）を含有する層Cと、バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層と、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体（D）を含有する層Dとが、この順で積層されてなる。

[0011] また、本発明の一態様に係る積層フィルムは、エチレンに由来する構造単

位を80モル%以上含むエチレン重合体(A)を含有する層Aと、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体(B)と、無機フィラーとを含有する層Bと、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体(C)を含有する層Cとが、この順で積層されてなる。

[0012] また、本発明の一態様に係る積層フィルムは、エチレンに由来する構造単位を80モル%以上含み、密度が $930\text{ kg/m}^3 \sim 970\text{ kg/m}^3$ であり、温度 $190^\circ\text{C}$ 、荷重 $21.18\text{ N}$ で測定されるメルトフローレートが $0.01\text{ g/10分}$ 以上、 $3\text{ g/10分}$ 未満であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A')を含有する層A'と、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含み、密度が $930\text{ kg/m}^3 \sim 970\text{ kg/m}^3$ であり、温度 $190^\circ\text{C}$ 、荷重 $21.18\text{ N}$ で測定されるメルトフローレートが $3\text{ g/10分} \sim 25\text{ g/10分}$ であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(B')と、無機フィラーとを含有し、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(B')及び無機フィラーの合計含有量100重量%に対して、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(B')の含有量が20重量%~60重量%であり、無機フィラーの含有量が40重量%~80重量%である層B'とが、積層されてなる。

### 発明の効果

[0013] 本発明の一態様によれば、マテリアルリサイクルが容易であり、且つ、剛性及び耐熱収縮性に優れた積層フィルム及びその関連技術を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書においては特記しない限り、数値範囲を表す「A~B」は、「A以上、B以下」を意図する。

[0015] 以下、本発明に包含される各態様について、詳細に説明する。

[0016] <積層フィルム>

本態様一態様に係る積層フィルムは、エチレン重合体（A）を含有する層Aと、エチレン重合体（B）及び無機フィラーを含有する層Bと、エチレン重合体（C）を含有する層Cと、バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層と、エチレン重合体（D）を含有する層Dとをこの順に積層してなる。本発明の一態様に係る積層フィルムにおいて、層A、層B、及び層Cがこの順で積層されてなる層は基材層であり得る。ここで、基材層を形成するフィルムを基材フィルムと称することもある。また、エチレン重合体（D）を含有する層Dはいわゆるシーラント層であり得る。ここで、シーラント層を形成するフィルムをシーラントフィルムと称することもある。すなわち、本発明の一態様に係る積層フィルムは、層A、層B、及び層Cがこの順で積層されてなる基材層における層Cと、層Dを含むシーラント層とが、バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1つの層を介して積層されてなる積層フィルムであり得る。

[0017] [基材フィルム（基材層）]

基材フィルムは、エチレン重合体（A）を含有する層Aと、エチレン重合体（B）及び無機フィラーを含有する層Bと、エチレン重合体（C）を含有する層Cとがこの順に積層してなる層であり、層Aが外層、層Bが中間層、層Cが内層であり得る。エチレン重合体（A）、エチレン重合体（B）、及びエチレン重合体（C）は、それぞれ、エチレン重合体におけるエチレンに由来する単量体単位のマール分率、密度、及びメルトフローレート（MFR）によって選択され得る。基材フィルムは、すくなくとも層Bに無機フィラーを含む。また、基材フィルムを構成する各層A、層B及び層Cは、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。

[0018] [1] エチレン重合体

[1-1] エチレンに由来する単量体単位のマール分率

層Aに含まれるエチレン重合体（A）は、エチレンに由来する構造単位を

80モル%以上含み、97モル%以上含むことが好ましく、98モル%以上含むことがより好ましく、99モル%以上含むことがさらに好ましい。エチレン重合体（A）は、100モル%のエチレンに由来する構造単位により構成されていてもよい。エチレンに由来する構造単位を80モル%以上含むことによって、高い耐熱性及び耐薬品性をフィルムに付与できるという効果を奏する。なお、層Aに含まれるエチレン重合体（A）として、後述するエチレン重合体を2種類以上併用してもよい。この場合、2種類以上のエチレン重合体の少なくとも1種類が、エチレン重合体（A）としてエチレンに由来する構造単位を80モル%以上含んでいればよい。また、エチレン重合体（A）とエチレン重合体（A）以外のエチレン重合体とを併用する場合、層Aに含まれるエチレン重合体（A）とエチレン重合体（A）以外のエチレン重合体の合計を100重量%として、エチレン重合体（A）の含有量が、60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。エチレン重合体（A）の含有量が90重量%以上であれば、層Aを好適に形成することができる。

[0019] 層Bに含まれるエチレン重合体（B）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含み、97モル%以上含むことが好ましく、98モル%以上含むことがより好ましく、99モル%以上含むことがさらに好ましい。エチレン重合体（B）は、100モル%のエチレンに由来する構造単位により構成されていてもよい。エチレン重合体（B）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むことによって、成膜安定性を高めることができ、フィルムに剛性を付与できるという効果を奏する。なお、層Bに含まれるエチレン重合体（B）として後述するエチレン重合体を2種類以上併用してもよい。この場合、2種類以上のエチレン重合体の少なくとも1種類が、エチレン重合体（B）としてエチレンに由来する構造単位を70モル%以上含んでいればよい。また、エチレン重合体（B）とエチレン重合体（B）以外のエチレン重合体とを併用する場合、層Bに含まれる2種類以上のエチレン重合体の合計を100重量%として、エチレン重合体（B）の含有量が、60重

量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。エチレン重合体（B）の含有量が90重量%以上であれば、層Bを好適に形成することができる。

[0020] 層Cに含まれるエチレン重合体（C）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含み、97モル%以上含むことが好ましく、98モル%以上含むことがより好ましく、99モル%以上含むことがさらに好ましい。エチレン重合体（C）は、100モル%のエチレンに由来する構造単位により構成されていてもよい。エチレン重合体（B）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むことによって、基材フィルムに高い耐ブロッキング性を付与できるという効果を奏する。なお、層Cに含まれるエチレン重合体（C）として後述するエチレン重合体を2種類以上併用してもよい。この場合、2種類以上のエチレン重合体の少なくとも1種類が、エチレン重合体（C）としてエチレンに由来する構造単位を70モル%以上含んでいればよい。また、エチレン重合体（C）とエチレン重合体（C）以外のエチレン重合体とを併用する場合、層Cに含まれる2種類以上のエチレン重合体の合計を100重量%として、エチレン重合体（C）の含有量が、60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。エチレン重合体（C）の含有量が90重量%以上であれば、層Cを好適に形成することができる。

[0021] 層Aに含まれるエチレン重合体（A）は、エチレンに由来する構造単位を80モル%以上含み、層Bに含まれるエチレン重合体（B）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含み、層Cに含まれるエチレン重合体（C）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含む。これによって、基材フィルムは、層Aに外層、層Bに中間層、層Cに内層としての機能を付与しつつ、基材フィルムを使用したのち溶融混練したときにおいて、エチレン重合体（A）、エチレン重合体（B）、及びエチレン重合体（C）を好適に相溶させることができる。よって、エチレンに由来する構造単位を80モル%以上含むエチレン重合体（A）を含有する層Aと、エチレンに由来す

る構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体(B)と、無機フィラーとを含有する層Bと、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むエチレン重合体(C)を含有する層Cとが、この順で積層されてなる基材フィルムも、本発明の一態様に係る積層フィルムの範疇である。

[0022] [1-2] エチレン重合体の密度

エチレン重合体の密度は、JIS K6760-1995に規定されたアニリング処理を行った後、JIS K7112-1980に記載のA法に従って測定される。

[0023] 層Aに含まれるエチレン重合体(A)の密度は、フィルムの剛性を高める観点から、 $930\text{ kg/m}^3$ 以上であることが好ましく、 $935\text{ kg/m}^3$ 以上であることがより好ましい。また、層Cに含まれるエチレン重合体(C)とともに再利用するという観点から、 $970\text{ kg/m}^3$ 以下であることが好ましく、 $940\text{ kg/m}^3$ 以下であることがより好ましい。

[0024] 層Bに含まれるエチレン重合体(B)の密度は、フィルムの剛性を高める観点から、 $930\text{ kg/m}^3$ 以上であることが好ましく、 $935\text{ kg/m}^3$ 以上であることがより好ましい。また、層Bへのフィラー受容性を高め、フィルムの加工安定性を高めるという観点から、 $970\text{ kg/m}^3$ 以下であることが好ましく、 $960\text{ kg/m}^3$ 以下であることがより好ましい。

[0025] 層Cに含まれるエチレン重合体(C)の密度は、フィルムの剛性、ハンドリング性、透明性や衝撃強度の観点、並びに、エチレン重合体(A)及びエチレン重合体(B)とともに好適に再利用するという観点から、 $880\text{ kg/m}^3$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $890\text{ kg/m}^3$ 以上であり、さらに好ましくは、 $895\text{ kg/m}^3$ 以上であり、 $930\text{ kg/m}^3$ 未満であることが好ましい。

[0026] [1-3] エチレン重合体のメルトフローレート

エチレン重合体(A)、エチレン重合体(B)、及びエチレン重合体(C)のメルトフローレート(MFR)は、JIS K7210-1-2014に準拠し、温度 $190^\circ\text{C}$ 、荷重 $21.18\text{ N}$ で測定される。

[0027] エチレン重合体 (A) のメルトフローレート (MFR) は、フィッシュアイ、流動性、フィルム表面の外観、粘着性等の観点から、 $0.01\text{ g}/10$  分以上であることが好ましく、 $0.1\text{ g}/10$  分以上であることがより好ましい。また、フィルムの強度を高める観点から、 $3\text{ g}/10$  分未満であることが好ましく、 $2\text{ g}/10$  分未満であることがより好ましい。

[0028] エチレン重合体 (B) のMFRは、フィッシュアイ、流動性、フィルム表面の外観、粘着性等の観点から、 $3\text{ g}/10$  分以上であることが好ましく、 $4\text{ g}/10$  分以上であることがより好ましい。また、 $20$  重量%~ $80$  重量%以上の無機フィラーを含有させ、フィルムの強度を高めるという観点から、 $25\text{ g}/10$  分未満であることが好ましく、 $15\text{ g}/10$  分未満であることがより好ましい。

[0029] エチレン重合体 (C) のMFRは、フィルム成形における押出し負荷を好適に調整し、フィルム強度を高めるという観点から、 $0.01\text{ g}/10\text{ min}$  以上であることが好ましく、より好ましくは $0.1\text{ g}/10\text{ min}$  以上であり、さらに好ましくは $0.5\text{ g}/10\text{ min}$  以上であり、また、 $3\text{ g}/10\text{ min}$  未満であることが好ましく、より好ましくは $2.5\text{ g}/10\text{ min}$  以下であり、さらに好ましくは $2\text{ g}/10\text{ min}$  以下である。

[0030] [1-4] エチレン重合体の種類

エチレン重合体 (A)、エチレン重合体 (B) 及びエチレン重合体 (C) には、それぞれ、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体等のエチレン重合体を用いることができる。

[0031] エチレン重合体の中でも、エチレン重合体 (A) には、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、及び、高圧法低密度ポリエチレン、及び高密度ポリエチレンが好適に用いられ、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、及び高密度ポリエチレンがより好適に用いられる。

[0032] エチレン重合体 (B) には、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、及び高

密度ポリエチレンが好適に用いられ、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体により好適に用いられる。

[0033] エチレン重合体 (C) には、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好適に用いられ、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体により好適に用いられる。

[0034] エチレン重合体がエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である場合、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の構成単位に用いられる炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、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、これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。好ましくは、1-ブテン、1-ヘキセンである。

[0035] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-オクテン共重合体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、好ましくは、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ブテン-1-ヘキセン共重合体である。

[0036] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法としては、公知のラジカル重合触媒やイオン重合触媒を用いて、公知の重合方法による製造方法が挙げられる。公知の触媒としては、例えば、過酸化物触媒、チーグラ-ナッタ系触媒、メタロセン系触媒等があげられ、公知の重合方法としては、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、高圧イオン重合法、高圧ラジカル重合法、気相重合法等が挙げられる。

[0037] チーグラ-ナッタ系触媒としては、例えば、チタン原子、マグネシウム原子及びハロゲン原子を含有するオレフィン重合用固体触媒成分と、有機金属化合物とからなる触媒が挙げられ、より具体的には、特開平 11-322

８３３号公報に記載された触媒が挙げられる。

[0038] メタロセン系触媒としては、例えば、次の（１）～（４）の触媒等が挙げられる。

[0039] （１）シクロペンタジエン形骨格を有する基を有する遷移金属化合物を含む成分と、アルモキサン化合物とを含む成分からなる触媒

（２）前記遷移金属化合物を含む成分と、トリチルボレート、アニリニウムボレート等のイオン性化合物とを含む成分からなる触媒

（３）前記遷移金属化合物を含む成分と、前記イオン性化合物を含む成分と、有機金属化合物とを含む成分からなる触媒

（４）前記の各成分を $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機粒子状担体や、エチレン、スチレン等のオレフィン重合体等の粒子状ポリマー担体に担持または含浸させて得られる触媒

上記の有機金属化合物としては、例えば、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウム等が挙げられる。

[0040] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、メタロセン系触媒を用いた気相重合法により製造されたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい。該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、具体的には、特開平９－１８３８１６号公報に記載されているエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を挙げることができる。

[0041] また、エチレン重合体が高密度ポリエチレンである場合、その製造方法としては、公知の触媒を用いて、エチレンと炭素原子数３～１２の $\alpha$ -オレフィンとを、公知の重合方法により重合する製造方法が挙げられる。公知の触媒としては、例えば、チーグラ-ナッタ系触媒が挙げられ、公知の重合方法としては、例えば、溶媒の存在下又は不存在下における気相-固相重合法、液相-固相重合法、均一液相重合法等が挙げられる。重合温度としては、通常３０～３００℃であり、重合圧力としては、通常、常圧～３０００ｋｇ／ $\text{cm}^2$ である。

[0042] その他、高圧法低密度ポリエチレン、エチレン-ビニルエステル共重合体

、エチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体等のエチレン重合体についても公知の製造方法によって製造すればよく、市販品を用いてもよい。

[0043]   〔１－５〕無機フィラー

基材フィルムは、すくなくとも層Ｂに無機フィラーを含む。層Ｂにおける無機フィラーの含有量は、エチレン重合体（Ｂ）及び前記無機フィラーの合計含有量１００重量％に対して、２０重量％～８０重量％であることが好ましく、３０重量％～７０重量％であることがより好ましい。層Ｂにおける無機フィラーの含有量が２０重量％以上であることによって、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、及びポリアミドフィルム等のフィルムを基材フィルムに積層しなくても、基材フィルム、さらには基材フィルムにシーラントフィルムを積層した積層フィルムに高い剛性及び高い耐熱収縮性を付与することができる。このため、基材フィルム及び積層フィルムを再生するときにおいて、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、及びポリアミドフィルム等を分離する必要がない。よって、基材フィルム、及び積層フィルムをエチレン重合体と無機フィラーとの成形材料用組成物として好適に再生することができる。なお、層Ｂにおける無機フィラーの含有量が、８０重量％以下であれば、層Ａ及び層Ｃと首尾よく共押出することができ、基材フィルムを首尾よく成形することができる。

[0044]   なお、層Ａ及び層Ｃも無機フィラーを含んでいてもよい。層Ａにおける無機フィラーの含有量は、エチレン集合体（Ａ）及び無機フィラーの合計含有量１００重量％に対し、限定されるものではないが、２０重量％未満であればよい。同様に、層Ｃにおける無機フィラーの含有量は、エチレン集合体（Ｃ）及び無機フィラーの合計含有量１００重量％に対し、限定されるものではないが、２０重量％未満であればよい。

[0045]   基材フィルムを構成する層Ａ、層Ｂ及び層Ｃに含まれ得る無機フィラーには、炭酸カルシウム、カオリン、メタカオリン、ハイドロタルサイト、マイカ、タルク、及び繊維状塩基性硫酸マグネシウム粒子等が挙げられ、これら無機フィラーを用いることによって、フィルムの透明性が損なわれることを

回避することができる。フィルムの剛性をより高くするという観点から、より好ましくはハイドロタルサイト、タルク及び繊維状塩基性硫酸マグネシウム粒子が挙げられる。これら無機フィラーは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、無機フィラーは、例えば、カップリング剤等によって表面処理されていてもよい。その他、層A、層B及び層Cは、酸化チタン及び酸化鉄等の着色顔料を無機フィラーとして含んでいてもよい。

[0046] 無機フィラーのメディアン径 ( $d_{50}$ ) は、限定されるものではないが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、無機フィラーのメディアン径 ( $d_{50}$ ) は、レーザ回折法によって、体積基準のメディアン径として測定することができる。

[0047] 無機フィラーが、繊維状塩基性硫酸マグネシウム粒子である場合、限定されるものではないが、繊維長が  $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 、繊維径が  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0048] [1-6] 添加剤

層A、層B及び層Cは、必要に応じて、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、少なくとも1つの添加剤を含んでいてもよい。

[0049] 添加剤としては、滑剤、安定剤（酸化防止剤）、界面活性剤、帯電防止剤、加工性改良剤、抗ブロッキング剤、及び染料等が挙げられる。

[0050] 滑剤としては、例えば流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化パラフィン、フルオロカーボン、合成パラフィンなどのパラフィン系ワックス；ステアリン酸、パルチミン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、アラキジンなどの脂肪酸系ワックス；脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなどの脂肪族アミド系ワックス；ステアリン酸ブチルなどの脂肪酸低級アルコールエステル；多価アルコール、ポリグリコールエステル、高級アルコールエステル類などのエステル系；ステアリン酸亜鉛、マグネシウムステアレート、カルシウムステアレート、ロノジンクなどの金属石鹸；脂肪アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの多価アルコール系；脂肪酸と多価アル

コールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール・ポリグリセロールの部分エステルなどを挙げることができ、2つ以上の滑剤を併用してもよい。

[0051] 滑剤は、無機フィラーを含む層に配合されることが好ましく、例えば、層Bに配合するときにおいて、エチレン重合体（B）と無機フィラーとの合計100質量部に対し、0.2～5.0質量部含まれることが好ましい。

[0052] 安定剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（IRGANOX（登録商標）1010, BASF社製）、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート（IRGANOX（登録商標）1076, BASF社製）等で代表されるフェノール系安定剤、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト等で代表されるホスファイト系安定剤等が挙げられる。

[0053] 界面活性剤としては、例えばカルボン酸塩、脂肪酸塩、環状脂肪酸塩、特殊ポリカルボン酸塩型活性剤、スルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩の重縮合物、硫酸塩、アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレン・アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン・アルキルフェニルエーテル硫酸塩、りん酸エステル、アルキルりん酸エステル、ポリオキシエチレン・アルキル（フェニル）エーテルりん酸エステル塩、無機りん酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレン・アルキルエーテル、ポリオキシエチレン・アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、多価アルコール系誘導体等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、第4アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；アルキルベタイン等の両性界面活性剤；フッ

素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、反応性界面活性剤等を挙げることができ、これらの化合物の中から1種または2種以上用いることができる。

[0054] その他、層A、層B及び層Cは、衝撃強度の改良のために用いられる低密度エラストマー等のポリオレフィン系樹脂を添加剤として含んでいてもよい。

[0055] [2] バリア層及び接着層

バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層は、層Cと層Dとの間に位置する層であって、バリア層または接着層のいずれかの単一層であっても、バリア層と接着層とを含む多層であってもよい。

[0056] バリア層は、酸素及び水蒸気等のガスの透過を防ぐ層である。バリア層は、例えば、無機化合物を蒸着することによって形成される金属酸化物の層と、無機層状化合物とポリビニルアルコール系樹脂とを含む組成物から形成される層とが挙げられる。ここで、無機化合物を蒸着することによって形成される層には、酸化ケイ素、アルミナ、及びスピネルから形成される層を挙げることができる。バリア層は、例えば、無機層状化合物とポリビニルアルコール系樹脂とを含む組成物から形成される層であり得る。

[0057] ここで、無機層状化合物としては、カオリナイト族、スメクタイト族、及びマイカ族が挙げられる。この中でも、層状ケイ酸塩鉱物、ヘクトライト、サボナイト等のスメクタイト族が好ましく、無機層状化合物の層間に樹脂を取り込み、複合体を形成し易い。スメクタイト族の中でも、層状ケイ酸塩鉱物が好ましく、高い酸素ガスバリア性を付与することができる。

[0058] ポリビニルアルコール系樹脂とは、ビニルアルコールに由来する構造単位を主成分として有する重合体である。このような「ポリビニルアルコール」としては、例えば、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解して得られる重合体、トリフルオロ酢酸ビニル重合体、ギ酸ビニル重合体、ピバリン酸ビニル重合体、 $\alpha$ -ブチルビニルエーテル重合体、トリメチルシリルビニルエーテル重合体等を加水分解して得られる重合体が挙げられる（「ポリビニルアルコール」の詳細については、例えば、ポバール会編、「PVAの

世界」、1992年、(株)高分子刊行会；長野ら、「ポバール」、1981年、(株)高分子刊行会を参照することができる)。重合体のエステル部分の「ケン化」の程度は、70モル%以上が好ましく、85モル%以上がより好ましく、98%モル以上がさらに好ましい。また、使用する重合体の重合度は、100以上5000以下であることが好ましく、200以上3000以下であることがより好ましい。

[0059] また、ビニルアルコールとしては、水酸基以外の官能基を有するいわゆるビニルアルコール誘導体であってもよく、水酸基以外の官能基として、例えば、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、燐酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基、シリル基、シロキサン基、アルキル基、アリル基、フルオロアルキル基、アルコシキ基、カルボニル基、ハロゲン基等が例示できる。

[0060] また、ポリビニルアルコール系樹脂としては、ビニルアルコールに由来する構造単位と、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位とを含む共重合体であってもよい。ポリビニルアルコール系樹脂が共重合体である場合、水系溶媒への溶解性の観点から、該共重合体に含まれる $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位の含有量は40モル%以下であることが好ましく、15モル%以下であることがより好ましい。

[0061] 接着層は、水性型、及び溶剤型のドライラミネート用接着剤から形成してもよく、無溶剤型ラミネート用接着剤から形成してもよい。接着層を形成するための接着剤には、例えば、ポリエーテル系ポリウレタン接着剤、ポリエステル系ポリウレタン接着剤等のポリウレタン系接着剤、ポリエステル系接着剤、イミン系接着剤、及びチタネート系接着剤等を挙げることができる。例えば、ポリウレタン系接着剤には、タケラック（登録商標）（三井化学製）、及びタケネート（登録商標）（三井化学製）等を挙げることができる。

[0062] その他、接着層は、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、極低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチ

レンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体鹼化物、エチレンースチレン共重合体、エチレンービニルシクロヘキサン共重合体、エチレンーノルボルネン共重合体、ポリオレフィンゴム、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、イソプレングム、スチレンーイソプレングム、イソブチレングム、これら樹脂の酸変性体や水添物等から形成される層であってもよい。

[0063]     〔シーラントフィルム（シーラント層）〕

エチレン重合体（D）を含有する層Dは、シーラント層として機能する層である。

[0064]     層Dを形成するエチレン重合体（D）は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上、好ましくは90モル%以上含む。エチレン重合体（D）は、100モル%のエチレンに由来する構造単位により構成されていてもよい。エチレン重合体（D）はエチレンに由来する構造単位を70モル%以上含むことによって、基材層に含まれるエチレン重合体（A）、エチレン重合体（B）及びエチレン重合体（C）と均一に相溶させることができる。

[0065]     エチレン重合体（D）の密度は、包装用フィルムとしてのハンドリング性、フィルムの透明性を高め、剛性及び衝撃強度を高めるという観点から、880kg/m<sup>3</sup>以上であることが好ましく、より好ましくは890kg/m<sup>3</sup>以上であり、さらに好ましくは、895kg/m<sup>3</sup>以上であり、また、930kg/m<sup>3</sup>未満であることが好ましい。

[0066]     エチレン重合体（D）のMFRは、フィルム成形における押出し負荷を好適に調整し、フィルム強度を高めるという観点から、0.01g/10min以上であることが好ましく、より好ましくは0.1g/10min以上であり、さらに好ましくは0.5g/10min以上であり、また、10g/10min未満であることが好ましく、より好ましくは7g/10min以下であり、さらに好ましくは5g/10min以下である。

[0067]     エチレン重合体（D）は、エチレンに由来する構造単位の高分子率、密度

、及びMF Rから、エチレン重合体（C）と同様のエチレン重合体を用いることができる。すなわち、エチレン重合体（D）には、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体等のエチレン重合体を用いることができ、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好適に用いられ、高密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体がより好適に用いられる。

[0068] なお、エチレン重合体（C）の場合と同じく、エチレン重合体（D）とエチレン重合体（D）以外のエチレン重合体とを併用してもよく、この場合層Dに含まれる2種類以上のエチレン重合体の合計を100重量%として、エチレン重合体（D）の含有量が、60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。エチレン重合体（D）の含有量が90重量%以上であれば、層Dを好適に形成することができる。

[0069] 層Dが無機フィラーを含む場合、エチレン重合体（D）と無機フィラーとの合計含有量を100重量%としたときにおいて、無機フィラーの含有量は、20重量%未満であることが好ましく、限定されるものではないが、層Dは無機フィラーを含んでいないことがより好ましい。

[0070] 〔その他の層〕

層Aと層Bとの間、層Bと層Cとの間、層Cとバリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層との間、並びに、バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層と層Dとの間に、他の層が含まれていてもよい。

[0071] このような他の層としては、例えば、遮光層、酸素吸収層、着色層、及び導電性層等が挙げられる。

[0072] <積層フィルムの製造方法>

本実施形態に係る積層フィルムは、層Aと、層Bと、層Cとがこの順で積層されてなる基材フィルム（層A／層B／層C）の、層C側の表面をコロナ

処理する工程と、基材フィルムの層C側のコロナ処理を行なった面に、バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層を介して、層Dを積層する工程と、を含む製造方法により、製造することができる。

[0073] 層A、層B、及び層Cを成形するためのエチレン重合体を含むフィルム成形用樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、それぞれ別個に、あらかじめメルトブレンド（溶融混練）してもよく、個々にドライブレンドしてもよく、または一種以上のマスターバッチにしてドライブレンドしてもよい。ドライブレンドにおいてはヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等の各種ブレンダーが用いられ、メルトブレンドにおいては単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、熱ロール等の各種ミキサーが用いられる。

[0074] 層Aの厚さは、フィルムの加工安定性を高めるという観点から、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、フィルムの剛性を高めるという観点から、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0075] 層Bの厚さは、フィルムの剛性を高めるという観点から、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、フィルムの加工安定性を高めるという観点から、 $60\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0076] 層Cの厚さは、フィルムの加工安定性を高めるという観点から、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、フィルムの剛性を高めるという観点から、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0077] 基材フィルムにおいて、層A／層B／層Cの各層の厚み比は、 $1/1/1 \sim 1/15/1$ であることが好ましく、より好ましくは $1/2/1 \sim 1/10/1$ であり、さらに好ましくは $1/2/1 \sim 1/6/1$ である。

[0078] 基材フィルムの製造方法としては、特に限定されるものではなく、公知のフィルムの製造方法が挙げられ、例えば、インフレーションフィルム製造装

置を用いるインフレーション法、Tダイキャストフィルム製造装置を用いるTダイ法等の押出成形方法が挙げられる。

[0079] Tダイ法を用いる場合、加工樹脂温度は230℃～300℃であり、チロール温度は20℃～50℃である。

[0080] インフレーション法を用いる場合、層A、層B、及び層Cを形成するための樹脂組成物にポリブテン等の粘着剤を添加してもよい。ポリブテンの添加方法としては、ポリブテンを予めバンバリー混練機等でコンパウンドした原料を用いる方法、押出し機内に注入する方法等が挙げられる。ポリブテンの濃度は0.5～20重量%であり、三層の全層、両外層（層A及び層C）のみ、または中間層（層B）のみに添加してもよい。ポリブテンとしては、日本石油化学（株）製HV35、出光石油化学（株）製ポリブテン100H等の市販品を用いてもよい。

[0081] バリア層及び接着層からなる群から選ばれる1種以上の層を介して、基材フィルムと層Dとを積層する前に、基材フィルムの層C側の表面にコロナ処理を施すとよい。これにより、層Cとバリア層又は接着層との接着強度を高めることができる。

[0082] バリア層を形成する方法は、例えば、酸化ケイ素、アルミナ、及びスピネル等の層は蒸着により形成するとよい。また、無機層状化合物とポリビニルアルコール系樹脂とを含む組成物から形成されるバリア層は、当該組成物を塗布し、乾燥することによって形成すればよい。

[0083] 基材フィルム（層A／層B／層C）と、層Dとを積層する方法は、接着層を形成するか否かによって適宜選択するとよい。例えば、接着層を形成する場合、予め成形されたシーラントフィルム（層D）をドライラミネート法、又は押出ラミネート法によって積層する方法が上げられる。なお、層D、及び層Dを形成するためのシーラントフィルムの厚さは、シール強度を高めるという観点から、20μm以上であることが好ましく、30μm以上であることがより好ましい。また、エチレン重合体（D）の使用量を削減できるという観点から、100μm以下であることが好ましく、80μm以下である

ことがより好ましい。

[0084] ドライラミネート法では、例えば、基材フィルムの層Cにおけるコロナ処理した面に、又は、バリア層側の面に水性型又は溶剤型のドライラミネート用接着剤を塗布し、乾燥することで接着層を形成し、これにより基材フィルム（層A／層B／層C）とシーラントフィルム（層D）とをドライラミネート法で貼り合わせることができる。

[0085] また、押出ラミネート法（サンドイッチラミネート法）では、基材フィルムにおける層C又はバリア層と、シーラントフィルム（層D）との間に無溶剤型のラミネート用接着剤を溶融押出し、接着層を形成する。これにより、基材フィルム（層A／層B／層C）とシーラントフィルム（層D）と接着層を介して貼り合わせることができる。

[0086] その他、接着層を形成しない場合、無溶剤ラミネート法により層Dを成形すればよく、基材フィルムにおける層C又はバリア層上にエチレン重合体（D）を含む層Dを成形するための樹脂組成物を溶融押出し、これにより、層Dを成形することができる。

[0087] ＜変形例1＞

本発明は、上述の態様に限定されない。例えば、一変形例（変形例1）に係る積層フィルムは、エチレン重合体（A）を含有する層A、及び、エチレン重合体（B）と無機フィラーとを含有する層Bと、エチレン重合体（C）を含有する層Cとをこの順に積層してなる積層フィルムであり、層Dを積層していない態様である。

[0088] エチレン重合体（A）を含有する層A、及び、エチレン重合体（B）と無機フィラーとを含有する層Bは、層A及び層Bとそれぞれ、上述の態様と同じであるためその説明を省略する。

[0089] エチレン重合体（C）を含有する層Cは、例えば、積層フィルムを包装材料として包装容器または包装袋に適用した場合に、最内層、すなわち、食品等の内容物と接触する面を構成する層であり、シーラント層として機能し得る。

[0090] 本変形例において、層Cは、シーラント層としての機能を付与するという観点から、厚さが20  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、30  $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、100  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、80  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0091] また、本変形例において、層Cが無機フィラーを含む場合、エチレン重合体(C)と無機フィラーとの合計含有量を100重量%としたときにおいて、無機フィラーの含有量は、20重量%未満であることが好ましく、限定されるものではないが、層Cは無機フィラーを含んでいないことがより好ましい。

[0092] なお、本態様に係る積層フィルムは、エチレン重合体(A)を含有する層A、及び、エチレン重合体(B)を基材フィルムとして成形し、層Bと層Cとの間にバリア層、及び接着層からなる群から選択される1つの層が形成されていてもよい。また、層A、及び層Bの層間において、例えば、遮光層、遮光層、酸素吸収層、着色層、及び導電性層等のその他の層が形成されていてもよい。

[0093] 本変形例に係る積層フィルムは、層A、層B及び層Cをインフレーション法、又はTダイ法によって、一体的に成形してもよい。また、層A及び層Bを基材フィルムとして成形し、ドライラミネート法、押出ラミネート法又は無溶剤ラミネート法等によって、バリア層及び／又は接着層を介して、層Cを積層してもよい。

[0094] <変形例2>

本発明は、上述の態様、及び、一変形例に限定されない。例えば、別の変形例(変形例2)に係る積層フィルムは、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A')を含有する層A'、及び、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(B')と無機フィラーとを含有する層B'とが積層されてなる。

[0095] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A')は、エチレンに由来する構造単位を80モル%以上含み、密度が930  $\text{kg}/\text{m}^3 \sim 970 \text{ kg}/\text{m}^3$ であり、MFRが0.01  $\text{g}/10$ 分以上、3  $\text{g}/10$ 分未満である。

[0096] エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (B') は、エチレンに由来する構造単位を70モル%以上含み、密度が $930\text{ kg/m}^3 \sim 970\text{ kg/m}^3$ であり、MFRが $3\text{ g/10分} \sim 25\text{ g/10分}$ である。

[0097] 無機フィラーとしては、上述の態様と同じ無機フィラーが挙げられる。

[0098] 層B'において、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (B') 及び無機フィラーの合計含有量100重量%に対して、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (B') の含有量は、20重量%~60重量%であり、無機フィラーの含有量は40重量%~80重量%である。

[0099] <積層フィルムの用途>

本発明の一態様に係る積層フィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムやポリアミドフィルムを積層せずとも、高い剛性及び耐熱収縮性を備えている。よって、一態様に係る積層フィルムは、例えば、食品、洗剤、及び化粧品等を収納する包装袋、及び包装用容器として好適に用いることができる。また、基材層及びシーラント層をエチレン重合体によって成形することができることから、基材層及びシーラント層と分離せずとも、再利用することができるモノマテリアル包材として好適に使用することができる。

[0100] <再生方法>

本発明の一態様に係る積層フィルムは、例えば、食品、洗剤、及び化粧品等の容器として用いた後、回収し、再生するとよい。積層フィルムの再生は、例えば、アルコール等の溶剤等によって回収した容器を洗浄し、乾燥した後に当該容器を溶融し、ペレット化すればよい。容器の溶融、及びペレット化は、積層フィルムの全層を分離することなく行うことができる。得られたペレットと、当該ペレットとは、無機フィラーの含有量が異なるエチレン重合体のマスターバッチとを混合し、溶融し、無機フィラーの濃度を調整してもよい。当該マスターバッチに用いられるエチレン重合体は、エチレン重合体 (A)、エチレン重合体 (B)、エチレン重合体 (C) の何れかを選択すればよい。

[0101] 再生したエチレン重合体を含む樹脂材料は、例えば、食品、洗剤、化粧品用途の成形材料として好適に使用することができる。

[0102] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

### 実施例

[0103] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0104] (1) エチレン重合体の各種物性の測定方法は、以下の通りである。

[0105] (1-1) エチレン重合体中のエチレンに由来する構造単位の含有量（単位：モル％） I R測定装置（日本分光株式会社製 商品名「F T - I R 4 8 0」）を用いて、I Rスペクトル測定を行い、エチレンに由来する構造単位の含有量（単位：モル％）を測定した。

[0106] (1-2) エチレン重合体の密度（単位：k g / m<sup>3</sup>）  
J I S K 6 7 6 0 - 1 9 9 5 に記載のアニーリング処理を行った後、J I S K 7 1 1 2 - 1 9 8 0 に記載のA法に従って、エチレン重合体の密度（単位：k g / m<sup>3</sup>）を測定した。

[0107] (1-3) エチレン重合体のメルトフローレート（M F R、単位：g / 1 0 分）  
J I S K 7 2 1 0 - 1 - 2 0 1 4 に従い、温度190℃、荷重21.18 Nの条件でエチレン重合体のM F R（単位：g / 1 0 分）を測定した。

[0108] (2) 実施例及び比較例に用いた材料は、以下の通りである。

[0109] (2-1) エチレン重合体

・エチレン重合体1

エチレン-ヘキセン共重合体、住友化学株式会社製 商品名「スミカセン E（登録商標）F V 4 0 7」、製造方法：メタロセン触媒を用いた気相重合、エチレンに由来する構造単位：98.7モル％、密度：930 k g / m<sup>3</sup>、

MFR : 3.0 g / 10 分

・エチレン重合体 2

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、京葉ポリエチレン株式会社製 商品名「E8080」、エチレンに由来する構造単位 : 99.1 モル%、密度 : 958 kg / m<sup>3</sup>、MFR : 1.0 g / 10 分

・エチレン重合体 3

エチレン単独重合体、住友化学株式会社製 商品名「スミカセン（登録商標）F208-3」、製造方法 : 高圧ラジカル重合、エチレンに由来する構造単位 : 100 モル%、密度 : 923 kg / m<sup>3</sup>、MFR : 1.0 g / 10 分

・エチレン重合体 4

エチレン-ヘキセン共重合体、住友化学株式会社製 商品名「スミカセン（登録商標）GA401」、製造方法 : チーグラ-ナッタ触媒を用いた高圧イオン重合、エチレンに由来する構造単位 : 99.0 モル%、密度 : 935 kg / m<sup>3</sup>、MFR : 3.0 g / 10 分

・エチレン重合体 5

エチレン単独重合体、住友化学株式会社製 商品名「スミカセン（登録商標）F200」、製造方法 : 高圧ラジカル重合、エチレンに由来する構造単位 : 100%、密度 : 922 kg / m<sup>3</sup>、MFR : 2.0 g / 10 分

・エチレン重合体 6

ダウケミカルカンパニー製 商品名「Engage（登録商標）8402」、製造方法 : メタロセン触媒を用いた溶液重合、エチレンに由来する構造単位 : 97.6 モル%、密度 : 902 kg / m<sup>3</sup>、MFR : 30 g / 10 分

・エチレン重合体 7

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、京葉ポリエチレン株式会社製 商品名「G2500」、エチレンに由来する構造単位 : 99.2 モル%、密度 : 960 kg / m<sup>3</sup>、MFR : 5 g / 10 分

・エチレン重合体 8

エチレンーヘキセン共重合体、住友化学株式会社製 商品名「スミカセン E（登録商標）F V 1 0 2」、製造方法：メタロセン触媒を用いた気相重合、エチレンに由来する構造単位：98.6モル%、密度：926 kg/m<sup>3</sup>、MFR：0.8 g/10分

（2-2）無機フィラー

・無機フィラー1

タルク、浅田製粉株式会社製 商品名「JM620P」、メディアン径（d50）5 μm

・無機フィラー2

ハイドロタルサイト、協和化学工業株式会社製 商品名「DHT-4A」、メディアン径（d50）0.5 μm

・無機フィラー3

繊維状塩基性硫酸マグネシウム粒子、宇部マテリアルズ株式会社製 商品名「A-1」、繊維長8～30 μm、繊維径0.5～1.0 μm

（2-3）その他の成分

・滑剤1：ステアリン酸亜鉛 株式会社ADEKA製 商品名「ZNS-F」

（3）フィルムの各種物性の評価方法は、以下のとおりである。

[0110] （3-1）剛性（ヤング率、単位：MPa）

フィルムを120 mm×30 mmに切り出し、剛性評価用の試験片とした。株式会社安田精機製作所製オートストレインを用いて、23℃、湿度50%の雰囲気下、つかみ間隔60 mm、引張速度5 mm/分の条件で試験片の引張り試験を行った。引張り試験により得られた引張-応力カーブのゼロ点での接線の傾きから初期弾性率（ヤング率）を求めた。なお、フィルム製造時にける送り出し方向と、試験片の長辺方向とが一致するように切り出したものをMD方向の試験片とした。また、フィルム製造時にける送り出し方向と試験片の短辺方向とが一致するように切り出したものをTD方向の試験片とした。初期弾性率の値が高いほど、剛性に優れる。

## [0111] (3-2) 耐熱収縮率 (単位: %)

フィルムを20cm×4cmに切り出し、耐熱収縮率評価用の試験片とした。この試験片に、当該試験片の中心点を通り、長辺方向に平行な約16cmの標線を引いた。ノギスを用い、mm単位で小数点2桁まで標線の長さ( $L_0$ )を正確に計測した。次いで、試験片を、長辺方向に沿って垂れるように、100℃の熱風循環式オーブン内にクリップで吊るし、30分間熱処理した。その後、試験片をオーブンより取り出し、1時間空冷したのち、mm単位で小数点2桁までノギスで標線の長さ( $L_1$ )を正確に計測し、下記式を用いて耐熱収縮率を算出した。

$$[0112] \quad \text{耐熱収縮率} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$$

## (3-3) 透明性 (全光線透過度、単位: %)

JIS K7136-2000に準拠して測定した。

## [0113] [実施例1]

40質量部のエチレン重合体4と、60質量部の無機フィラー1と、1.2質量部の滑剤1とを、ヘンシェルミキサーを用いて窒素ガス雰囲気下でドライブレンドして混合物を得た。得られた混合物を、同方向二軸押出機(スクリー径37mmφ、TEM35B型)を用いて、窒素ガス雰囲気下、温度220~230℃、スクリー回転数200rpmで熔融混練し、マスターバッチペレット1を得た。

[0114] 3層共押出インフレーションフィルム成形機(株式会社プラコー製)を用いて、層A(エチレン重合体1; 100質量部、厚さ; 10μm) / 層B(マスターバッチペレット1; 100質量部、厚さ; 20μm) / 層C(エチレン重合体8; 100質量部、厚さ; 10μm)の層構成を有する3層インフレーションフィルムを成形した。次いで、得られたフィルムの層C側の表面にコロナ処理を行い、インフレーションフィルム1を得た。成形条件及びコロナ処理条件は以下のとおりであった。

## &lt;成形条件&gt;

・押出機: φ50mm×3台

- ・ダイ：φ150mm、リップ2.0mm
- ・ダイの設定温度：185℃
- ・層Aの加工温度：185℃
- ・層Aの押出条件：4～6kg/時
- ・層Bの加工温度：185℃
- ・層Bの押出条件：10～13kg/時
- ・層Cの加工温度：185℃
- ・層Cの押出条件：4～6kg/時
- ・折径：470mm

<コロナ処理条件>

- ・コロナ処理器：ウェッジ製 AGF-B 10型
- ・コロナ出力：0.2kW

インフレーションフィルム1の成分、及び物性の評価結果を表1に示す。

[0115] 〔実施例2〕

100質量部のマスターバッチペレット1に代えて、50質量部のマスターバッチペレット1と50質量部のエチレン重合体4とをドライブレンドした混合物を用いて層Bを形成した以外は、実施例1と同じ条件にて、インフレーションフィルム2を得た。

[0116] インフレーションフィルム2の成分、及び物性の評価結果を表1に示す。

[0117] 〔実施例3〕

層Aとして、100質量部のエチレン重合体1に代えて、100質量部のエチレン重合体2を用いた以外は、実施例1と同様にして、インフレーションフィルム3を得た。

[0118] インフレーションフィルム3の成分、及び物性の評価結果を表1に示す。

[0119] 〔実施例4〕

40質量部のエチレン重合体4、60質量部の無機フィラー2、及び、1.2質量部の滑剤1を、ヘンシェルミキサーを用いて、窒素ガス雰囲気下でドライブレンドして混合物を得た。得られた混合物を、同方向二軸押出機（

スクリー径37mmφ、TEM35B型)を用いて、窒素ガス雰囲気下、温度220～230℃、スクリー回転数200rpmで熔融混練し、マスターバッチペレット2を得た。

[0120] 以下の点を変更した以外は、実施例1と同様にして、インフレーションフィルム4を得た：

- ・層Aについて、100質量部のエチレン重合体1に代えて、90質量部のエチレン重合体1と10質量部のエチレン重合体3とをドライブレンドした混合物を用いた。

- ・層Bについて、100質量部のマスターバッチペレット1に代えて、50重量%のマスターバッチペレット2と50質量部のエチレン重合体4とをドライブレンドした混合物を用いた。

- ・層Cについて、100質量部のエチレン重合体8に代えて、90質量部のエチレン重合体1と10質量部のエチレン重合体3とをドライブレンドした混合物を用いた。

[0121] インフレーションフィルム4の成分、及び物性の評価結果を表1に示す。

[0122] 〔実施例5〕

40質量部のエチレン重合体4、60質量部の無機フィラー3、及び、1.2質量部の滑剤1を、ヘンシェルミキサーを用いて、窒素ガス雰囲気下でドライブレンドして混合物を得た。得られた混合物を、同方向二軸押出機(スクリー径37mmφ、TEM35B型)を用いて、窒素ガス雰囲気下、温度220～230℃、スクリー回転数200rpmで熔融混練し、マスターバッチペレット3を得た。

[0123] 層Bについて、50質量部のマスターバッチペレット2と50質量部のエチレン重合体4とをドライブレンドした混合物に代えて、50質量部のマスターバッチペレット3と50質量部のエチレン重合体4とをドライブレンドした混合物を用いた以外は、実施例4と同様にして、インフレーションフィルム5を得た。

[0124] インフレーションフィルム5の成分、及び物性の評価結果を表1に示す。

## [0125] [実施例 6]

40質量部のエチレン重合体7、60質量部の無機フィラー1、及び、12質量部の滑剤1を、ヘンシェルミキサーを用いて、窒素ガス雰囲気下でドライブレンドした。得られた混合物を、同方向二軸押出機（スクリュー径37mmφ、TEM35B型）を用いて、窒素ガス雰囲気下、温度220～230℃、スクリュー回転数200rpmで溶融混練し、マスターバッチペレット4を得た。

[0126] 層Bについて、50質量部のマスターバッチペレット2と50質量部のエチレン重合体4とをドライブレンドした混合物に代えて、50質量部のマスターバッチペレット4と50質量部のエチレン重合体7とをドライブレンドした混合物を用いた以外は、実施例4と同様にして、インフレーションフィルム6を得た。

[0127] インフレーションフィルム6の成分、及び物性の評価結果を表1に示す。

[0128] [表1]

|                            |        | 成分        | 重合体<br>密度            | 実施例         | 実施例      | 実施例      | 実施例      | 実施例      | 実施例      |
|----------------------------|--------|-----------|----------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                            |        |           |                      | 1<br>[1]IF1 | 2<br>IF2 | 3<br>IF3 | 4<br>IF4 | 5<br>IF5 | 6<br>IF6 |
| 基<br>材<br>フ<br>ィ<br>ル<br>ム | 層<br>A | エチレン重合体 1 | 930kg/m <sup>3</sup> | 100         | 100      | —        | 90       | 90       | 90       |
|                            |        | エチレン重合体 2 | 958kg/m <sup>3</sup> | —           | —        | 100      | —        | —        | —        |
|                            |        | エチレン重合体 3 | 923kg/m <sup>3</sup> | —           | —        | —        | 10       | 10       | 10       |
|                            | 層<br>B | エチレン重合体 4 | 935kg/m <sup>3</sup> | 40          | 70       | 40       | 70       | 70       |          |
|                            |        | エチレン重合体 7 | 935kg/m <sup>3</sup> | —           | —        | —        | —        | —        | 70       |
|                            |        | 無機フィラー 1  | —                    | 60          | 30       | 60       | —        | —        | 30       |
|                            |        | 無機フィラー 2  | —                    | —           | —        | 30       | —        | —        |          |
|                            |        | 無機フィラー 3  | —                    | —           | —        | —        | 30       | —        |          |
|                            |        | 滑剤 1      | —                    | 1.2         | 0.6      | 1.2      | 0.6      | 0.6      | 0.6      |
|                            | 層<br>C | エチレン重合体 1 | 930kg/m <sup>3</sup> | —           | —        | —        | 90       | 90       | 90       |
|                            |        | エチレン重合体 3 | 923kg/m <sup>3</sup> | —           | —        | —        | 10       | 10       | 10       |
|                            |        | エチレン重合体 8 | 926kg/m <sup>3</sup> | 100         | 100      | 100      | —        | —        | —        |
| ヤング率 (MP a)                |        |           | MD                   | 1277        | 765      | 1777     | 680      | 1233     | 2027     |
|                            |        |           | T D                  | 1151        | 742      | 1731     | 707      | 676      | 1992     |
| 耐熱収縮率 (%)                  |        |           | MD                   | 0.5         | 0.0      | 0.0      | 0.3      | 0.4      | 0.1      |
|                            |        |           | T D                  | 0.3         | 0.2      | 0.1      | 0.2      | 0.2      | 0.0      |
| 全光線透過度 (%)                 |        |           |                      | 91          | 89       | 90       | 89       | 91       | 89       |

[1] インフレーションフィルムをIFと略記した。

[0129] 〔比較例 1〕

31.5質量部のエチレン重合体4、10質量部のエチレン重合体5、及び、58.5質量部のエチレン重合体6を、ラボプラストミルを用いて、190℃、回転数25rpmで、5分間混練した。得られた混練物を、熱プレス機を用いて、温度150℃、圧力10MPaで、5分間プレスした後、冷却プレス機を用いて、温度30℃で5分間冷却し、110mm×110mmの厚さ約1mmのプレスシートに成形した。

[0130] 得られたプレスシートを、92mm×92mmに切り出した。東洋精機社製卓上延伸機を用いて、延伸温度115℃、余熱3分、速度0.50m/分で、1×3倍にMD延伸させた。その5秒後、速度0.50m/分の速度でTD方向に3倍に延伸させた。延伸状態を1分間保持した後、取り出し、3×3倍の二軸延伸フィルムを得た。

[0131] 二軸延伸フィルムの物性の評価結果を表2に示す。

[0132] [表2]

|            | 成分       | 重合体<br>密度            | 比較例<br>1 |
|------------|----------|----------------------|----------|
|            |          |                      | [1]BDF   |
| 基材<br>フィルム | エチレン重合体4 | 935kg/m <sup>3</sup> | 31.5     |
|            | エチレン重合体5 | 922kg/m <sup>3</sup> | 10       |
|            | エチレン重合体6 | 902kg/m <sup>3</sup> | 58.5     |
| ヤング率 (MPa) | MD       |                      | 167      |
|            | TD       |                      | 167      |
| 耐熱収縮率 (%)  | MD       |                      | 1.5      |
|            | TD       |                      | 3.1      |
| 全光線透過度 (%) |          |                      | 90       |

[1] 二軸延伸フィルムをBDF（登録商標）と略記した。

[0133] 〔実施例 7〕

10質量部のタケラック（登録商標）A525（三井化学製）と、1質量部のタケネート（登録商標）A52（三井化学製）と、15質量部の酢酸エチルとを混合して、ドライラミネート用接着剤1を調製し、接着層を形成す

るための接着剤とした。

[0134] 基材フィルムとして、実施例1で得られたインフレーションフィルム1を用意した。

[0135] また、層Dを形成するシーラントフィルムとして、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体フィルム（三井化学東セロ社製、商品名「LLDPEフィルムFCD#40」、厚み40 $\mu$ m、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度916.6kg/m<sup>3</sup>、エチレンに由来する構造単位：98.4モル%、MFR3.3g/10分）を用意した。

[0136] インフレーションフィルム1の層Cにおけるコロナ処理を行なった面に、ドライラミネート用接着剤1を介して、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体フィルムを、ドライラミネート法で貼り合わせ、層A/層B/層C/接着層/層Dの5層構成を有する積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0137] [比較例2]

基材フィルムとして、実施例1で得られたインフレーションフィルム1に代えて、比較例1で得られた二軸延伸フィルムを用いた以外は、実施例7と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、二軸延伸フィルム/接着層/層Dの3層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0138] [合成例1：バリア層分散液の合成]

反応容器に、320.0gのイオン交換水と、13.4gのポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名「PVA-105」、平均重合度：500、けん化度：98~99mol%）とを加えた。反応容器内の混合物を攪拌しながら、90℃まで昇温し、引き続き90℃で60分間攪拌することでポリビニルアルコールを水に溶解させた。得られたポリビニルアルコールの水溶液を23℃に冷却し、引き続き23℃で攪拌しながら、層状ケイ酸塩鉱物（クニミネ工業株式会社製、商品名「クニピアG」）：6.7gを加え、23℃で30分間攪拌した。得られた混合物を、温度23℃、圧力1

250 kgf/cm<sup>2</sup>の条件で、高圧分散装置（Microfluidics Corporation 社製、商品名 「超高圧ホモジナイザーM110-E/H」、細管の直径：100 μm）を用いて、高圧分散処理して、バリア層分散液1を得た。

[0139] 〔実施例8〕

実施例1で得られたインフレーションフィルム1の層Cにおけるコロナ処理を行なった面に、合成例1で得られたバリア層分散液1を塗布した。その後、オーブンを用いて、60℃で20分間乾燥させて、0.4 μmのバリア塗膜からなるバリア層を形成し、バリアフィルムを得た。

[0140] 基材フィルムとして、インフレーションフィルム1に代えて、上記で得られたバリアフィルムを用いて、バリア層側の表面と、エチレン-α-オレフィン共重合体フィルムとを貼り合わせた以外は、実施例7と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、層A/層B/層C/バリア層/接着層/層Dの6層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0141] 〔実施例9〕

実施例1で得られたインフレーションフィルム1に代えて、実施例2で得られたインフレーションフィルム2を用いた以外は、実施例8と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、層A/層B/層C/バリア層/接着層/層Dの6層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0142] 〔実施例10〕

実施例1で得られたインフレーションフィルム1に代えて、実施例3で得られたインフレーションフィルム3を用いた以外は、実施例8と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、層A/層B/層C/バリア層/接着層/層Dの6層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0143] 〔実施例11〕

実施例1で得られたインフレーションフィルム1に代えて、実施例4で得

られたインフレーションフィルム4を用いた以外は、実施例8と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、層A／層B／層C／バリア層／接着層／層Dの6層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0144] 〔実施例12〕

実施例1で得られたインフレーションフィルム1に代えて、実施例5で得られたインフレーションフィルム5を用いた以外は、実施例8と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、層A／層B／層C／バリア層／接着層／層Dの6層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0145] 〔実施例13〕

実施例1で得られたインフレーションフィルム1に代えて、実施例6で得られたインフレーションフィルム6を用いた以外は、実施例8と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、層A／層B／層C／バリア層／接着層／層Dの6層構成を有する。得られた積層フィルムの物性の評価結果を表3に示す。

[0146] [表3]

|                |                       | 実施例<br>7                                        | 実施例<br>8  | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 | 実施例<br>11 | 実施例<br>12 | 実施例<br>13 | 比較例<br>2           |
|----------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| 積層<br>フィルム     | 基材フィルム <sup>[1]</sup> | IF1                                             | IF1       | IF2      | IF3       | IF4       | IF5       | IF6       | <sup>[1]</sup> BDF |
|                | バリア層                  | —                                               | バリア層分散液 1 |          |           |           |           |           | —                  |
|                | 接着層                   | ドライラミネート用接着剤 1                                  |           |          |           |           |           |           |                    |
|                | 層D                    | エチレン-α-オレフィン共重合体（密度916.6 k g / m <sup>3</sup> ） |           |          |           |           |           |           |                    |
| ヤング率<br>（MP a） | MD                    | 576                                             | 651       | 435      | 836       | 362       | 645       | 991       | 154                |
|                | TD                    | 582                                             | 644       | 471      | 921       | 374       | 666       | 983       | 149                |
| 耐熱収縮<br>（%）    | MD                    | 0.4                                             | 0.3       | 0.2      | 0.2       | 0.4       | 0.4       | 0.2       | 1.3                |
|                | TD                    | 0.4                                             | 0.2       | 0.2      | 0.2       | 0.3       | 0.7       | 0.3       | 1.8                |
| 全光線透過度（%）      |                       | 89                                              | 87        | 87       | 89        | 91        | 90        | 89        | 90                 |

[1] インフレーションフィルムをIFと略記し、二軸延伸フィルムをBDF（登録商標）と略記した。

[0147] 実施例 1 ～ 13 のフィルムは、比較例 1 及び 2 のフィルムに比して、高い剛性を示し、かつ、耐熱収縮性に優れ、包装材料として好適に使用し得るものであった。

#### 産業上の利用可能性

[0148] 本発明の一態様に係る積層フィルムは、良好な剛性及び耐熱収縮性を示し、マテリアルリサイクルに適した各種包装材料、例えば、食品用包装材料に好適に用いられる。