

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6489557号
(P6489557)

(45) 発行日 平成31年3月27日 (2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日 (2019.3.8)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 C
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 33 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2016-546841 (P2016-546841)	(73) 特許権者	518304362
(86) (22) 出願日	平成27年1月15日 (2015.1.15)		クライオバック・エル・エル・シー
(65) 公表番号	特表2017-507042 (P2017-507042A)		アメリカ合衆国、ノース・カロライナ・2
(43) 公表日	平成29年3月16日 (2017.3.16)		8208、シャーロット、カスケード・ポ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/050718		ワント・ブルバード・2415
(87) 国際公開番号	W02015/107127	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成27年7月23日 (2015.7.23)		特許業務法人川口国際特許事務所
審査請求日	平成28年10月19日 (2016.10.19)	(72) 発明者	フーザルポリ、フラビオ
(31) 優先権主張番号	14151344.0		イタリア国、20017・ロー (ミラノ)
(32) 優先日	平成26年1月15日 (2014.1.15)		、ピア・プレニャーナ・11
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ザナボニ、ジュリアーノ
			イタリア国、28069・トレカテ (ノバ
			ラ)、ピア・ターナロ、4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層PVD Cバリア熱収縮性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、少なくとも
1つの外側ヒートシール性層 (a)、
同じ層重量に対して50重量%超の量で1種以上の芳香族 (コ) ポリエステルを含む1つ
の外側層 (b) であって、フィルム全体に対する芳香族 (コ) ポリエステルの重量百分率
が少なくとも5%であり、および前記芳香族 (コ) ポリエステルが225℃より高い、外
側層 (b)、
ポリ塩化ビニリデン (PVD C) を含む少なくとも1つの内部ガスバリア層 (c)
を含み、前記フィルムが、

- A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも45%である、ならびに
- B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも20 kg /
cm²である、ならびに
- C) 5℃における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくと
も25 kg / cm²である

ことを特徴とし、全自由収縮率がASTM D2732に従って測定され、最大収縮張力
および残留収縮張力が以下の方法に従って測定される、フィルム：

- ・ 2.54 cm × 14.0 cmのフィルムの供試体を準備する；
- ・ 供試体を任意の大きさで長手方向および横方向に切断する；
- ・ 切断した供試体を一方の「あご」をロードセルに連結したクランプに挟んで固定する；

10

20

- ・ 供試体を固定したロードセルクランプを加熱冷却装置の中心に置き、2本の熱電対を供試体近く（3 mm未満）に配置する；
- ・ 加熱冷却装置において、加熱雰囲気下では当該供試体に加熱された空気を吹き込む（23℃から90℃に3.2℃/秒の速度）；
- ・ 次いで、加熱冷却装置において、冷却雰囲気下では当該供試体に冷気を吹き込む（90℃から5℃に0.9℃/秒の速度）；
- ・ 加熱冷却の間、熱電対から供給されるシグナル（試験温度：℃）およびロードセルから供給されるシグナル（供試体の状態変化にて放出される力：グラム）を記録する；
- ・ ピーク時の力（Kg）および5℃において供試体が発揮する力（Kg）を、供試体の幅（cm）および平均厚さ（cm）で割った値を、それぞれ最大収縮張力（Kg/cm²）および残留収縮張力（Kg/cm²）とする。

10

【請求項2】

前記芳香族（コ）ポリエステルが235℃より高い融点を特徴とする、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

層（b）が芳香族（コ）ポリエステルを含む唯一の層である、請求項1または2に記載のフィルム。

【請求項4】

フィルム全体に対する芳香族（コ）ポリエステルの重量百分率が少なくとも10%である、請求項1から3のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項5】

フィルム全体に対する芳香族（コ）ポリエステルの重量百分率が、5から50%の範囲である、請求項1から4のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項6】

芳香族（コ）ポリエステルが235℃より高い融点を有するポリエチレンテレフタレート（PET）である、請求項1から5のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項7】

少なくとも1つの内部ガスバリア層（c）が少なくとも95%のポリ塩化ビニリデンを含む、請求項1から6のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項8】

30

ヒートシール性層（a）のためのポリマーが、エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）、均質または不均質な線状エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー、ポリプロピレンコポリマー（PP）、エチレン-プロピレンコポリマー（EPC）、イオノマー、およびこれらのブレンドのうちから選択される、請求項1から7のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項9】

少なくとも1つの内部耐酷使層（d）をさらに含む、請求項1から8のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項10】

少なくとも2つの内部耐酷使層（d'）および（d''）を含む、請求項9に記載のフィルム。

40

【請求項11】

層（d'）および（d''）がそれぞれ、外側ヒートシール性層（a）と内部ガスバリア層（c）との間および内部ガスバリア層（c）と外側層（b）との間に配置されている、請求項10に記載のフィルム。

【請求項12】

少なくとも1つの内部耐酷使層（d）または少なくとも2つの内部耐酷使層（d'）および（d''）が、ポリアミド、ポリエステルおよびスチレン系ポリマーからなる群のうちから選択された樹脂を含む、請求項9から11のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項13】

50

少なくとも1つの内部酷使層(d)または少なくとも2つの内部耐酷使層(d')および(d'')が、ポリアミドを前記層の重量に対して少なくとも90重量%の量で含む、請求項9から12のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項14】

少なくとも1つの内部酷使層(d)または少なくとも2つの内部耐酷使層(d')および(d'')が脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドのブレンドを含む、請求項9から13のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項15】

前記ブレンドにおいて、脂肪族ポリアミドの含有量が70%から97%の間であり、芳香族ポリアミドの含有量が3%から30%の間である、請求項14に記載のフィルム。

10

【請求項16】

フィルム全体におけるポリアミドの全量が、20重量%から45重量%の間である、請求項9から15のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項17】

フィルム全体におけるポリアミドとポリエステルの重量百分率の合計が、45%から65%の間である、請求項9から16のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項18】

アクリレート系樹脂、エチレン-酢酸ビニル(EVA)および/またはポリオレフィンを含む1つ以上の追加層(e)をさらに含む、請求項1から17のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項19】

1つ以上の追加の結合層(f)をさらに含む、請求項1から18のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項20】

前記結合層が

— 少なくとも1種のスチレン系ポリマー、または
— 少なくとも1種の改質エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー50%から85重量%および酢酸ビニルの重量百分率が6%から15%の間である、少なくとも1種の改質エチレン-酢酸ビニルコポリマー50%から15重量%を含むポリマーブレンドを含む、請求項19に記載のフィルム。

30

【請求項21】

少なくとも2つの内部耐酷使層(d')および(d'')、
少なくとも1つの内部追加層(e)、ならびに
場合によって少なくとも1つの内部追加結合層(f)
を含む、請求項1から20のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項22】

耐酷使層(d)、追加層(e)および結合層(f)のうちから選択された1種以上のさらなる層が、少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)と芳香族(コ)ポリエステル層(b)との間に配置され、前記間に配置された層の全厚がフィルムの全厚の少なくとも25%である、請求項1から21のいずれか一項に記載のフィルム。

40

【請求項23】

— A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも55%である、
— B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²である、ならびに
— C) 5℃における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも27 kg/cm²である
ことを特徴とする、請求項1から22のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項24】

ヘイズ値が、ASTM D1003に従って測定して15%より低く、および/または光沢値が、ASTM D2457に従って測定して、110 g.u. より高いことを特徴

50

とする、請求項 1 から 2 3 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 2 5】

ヒートシール性層 a) がチューブの最内側層であるか、または柔軟容器の形状であるシームレスチューブ形状の包装用物品であって、請求項 1 から 2 4 に記載のフィルムを含む、物品。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 に記載の物品および前記物品に包装されている製品を含むパッケージ。

【請求項 2 7】

請求項 1 から 2 4 に記載のフィルムを製造する方法であって、

— 少なくとも 1 つのシーラント層 a) をチューブの内側に設け、またポリ塩化ビニリデン (P V D C) を含む少なくとも 1 つのバリア層 c) を設けた管状基材を丸ダイに通して共押出しするステップ、

— 押出し後、このような管状基材を 5 ～ 1 5 °C の間の温度でクエンチするステップ、

— 基材を少なくとも 1 つの芳香族 (コ) ポリエステル層 b) を含むコーティングで押出コーティングし、これにより非配向管状フィルムを得るステップ、

— この非配向管状フィルムを 5 °C から 3 0 °C の間の温度でクエンチするステップ、

— 管状フィルムを、層を構成するポリマー樹脂すべての T g を超え、かつ、使用される樹脂のうちの少なくとも 1 種の融点を下回る温度に加熱するステップ、

— 管状フィルムを長手方向および横方向のそれぞれにおいて 2 から 6 の間の配向比で二軸配向するステップ、ならびに

— 配向された管状フィルムを、4 °C から 3 0 °C の温度でクエンチするステップを含む方法。

【請求項 2 8】

請求項 1 から 2 4 に記載のフィルムを製造する方法であって、

— 少なくとも 1 つのシーラント層 a) 、P V D C を含む少なくとも 1 つのバリア層 c) を設けたフラット基材をフラットダイに通して共押出しするステップ、

— 押出し後、このフラット基材を 5 ～ 1 5 °C の間の温度でクエンチするステップ、

— フラット基材を少なくとも 1 つの芳香族 (コ) ポリエステル層 b) を含むコーティングで押出コーティングし、これにより非配向フラットテープを得るステップ、

— この非配向テープを 5 °C から 3 0 °C の間の温度でクエンチするステップ、

— テープを、層を構成するポリマー樹脂すべての T g を超え、かつ、使用される樹脂のうちの少なくとも 1 種の融点を下回る温度に加熱するステップ、

— テープをテンターフレームにより逐次的にまたは同時に、長手方向および横方向のそれぞれにおいて 2 から 6 の間の配向比で二軸配向するステップ、ならびに

— 配向されたフラットフィルムを、4 °C から 3 0 °C の温度でクエンチするステップを含む、方法。

【請求項 2 9】

— 基材が耐酷使層 d ') をさらに含み、および／または

— コーティングが耐酷使層 d ") をさらに含む、

請求項 2 7 または 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

耐酷使層 d) 、追加層 e) および結合層 f) のうちから選択された 1 つ以上のさらなる層が基材および／またはコーティングに存在し、これによりガスバリア層 (c) と芳香族 (コ) ポリエステル層 (b) との間に配置されているこれら層の積み重ねを含むフィルムを与え、前記間に配置された層の全厚がフィルムの全厚の少なくとも 1 0 % である、請求項 2 7 から 2 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 1】

— 基材の共押出が 2 5 0 °C 以下の温度で行われ、および／または

— 基材のコーティングが 2 0 0 °C から 2 7 0 °C の温度で行われ、および／または

— チューブまたはテープの加熱温度が 7 0 から 9 8 °C の範囲であり、および／または

- ー 配向比が各方向において2から6の間に含まれ、および／または
 - ー フィルムの冷却が4～30℃の間の温度で行われる、
- 請求項27から30のいずれか一項に記載の方法。

【請求項32】

請求項27から31に記載の方法のいずれか1つに従って得ることができる、請求項1から24に記載のフィルム。

【請求項33】

ドリップング製品を包装するための、請求項1から24または請求項32に記載のフィルムの使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、非常に高い融点をもつ芳香族（コ）ポリエステルを含む多層PVCバリア熱収縮性フィルムおよびこれらから作製された、物品、特に食料品を包装するのに有用な袋、パウチなどの柔軟容器に関する。本発明はまた、このような多層バリア熱収縮性フィルムを製造する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

熱収縮性バリア包装フィルムは、長い間種々の製品の包装に使用されている。

【0003】

20

とりわけ、PVCバリア層を含むバリア熱収縮性フィルムが公知であり、特にこれらは乾燥状態の下でも湿潤状態の下でも非常に良好なバリア性を示し、また優れた防湿性能を示すことが理解されている。

【0004】

しかし、PVCの多層フィルムにおける取り込みは、この化学的および熱的な不安定性のため加工性に問題があり、塩酸の形成、気泡の形成およびテープの褐変をもたらす。

【0005】

特に、PVCと融点が一般的に200～225℃より低いポリオレフィンまたはポリアミドなどの高融点ポリマーを含むフィルムを共押出するために、PVC熱劣化を防止する断熱押出（insulated extrusion）ダイが、封入（incapsulation）技法と共に開発されてきた。さらに、PVC押出に成功するために、押出プロセスに関して、特に滞留時間、機器設計および使用する材料に関して緻密な制御が必要とされる。

30

【0006】

しかし、PVCと、かなり高い融点を有する芳香族ポリエステルなどの、はるかに高い融点をもつポリマーとの共押出は今もなお技術的な問題を表す。

【0007】

何年にわたって、PVC含有フィルムの耐酷使性および機械加工性を改善するために、これらのフィルムの剛性を増加させる試みが当技術分野においていくつかなされてきた。

40

【0008】

フィルムの剛性の改善が一般的に望ましい。これによって、包装プロセス時またはパッケージの取扱い時における偶発的な開封または破裂によるものである漏出部（leaker）が減少したパッケージになる。より硬質なフィルムは機械加工性も改善し、不良品の減少および包装サイクルの速度上昇を可能にする。実際に、良好な機械加工性を有するフィルムは折りじわ、折り畳み、シール襷（seal pleat）、エッジカール（edge curl）またはジャミング（jamming）の影響を受けにくく、いずれの包装機を用いてもさらに容易に使用されることが可能である。さらに、より硬いフィルムは、整列および製品の充填がより容易な柔軟容器をもたらす。最後に、これらは一般的に気泡配向時における改善された安定性およびよりよい印刷適性を示す。

50

【0009】

しかし、収縮性フィルムの場合、剛性の増加は例えばフィルム中のポリアミド含有量またはポリアミド層の数を増加させることによって達成可能であるが、剛性の増加によってしばしば収縮特性が劣ったものになる、または高収縮が何とか達成された場合にも、収縮後に光学特性（例えば、光沢、ヘイズ）が悪化することが認められた。さらに、得られたフィルムは平面性がより低く、これによってその後の転換（converting）操作はるかに困難になる。

【0010】

収縮特性について、理想的な包装用フィルムは、好ましい外観および申し分ない機能性をもつパッケージを実現するために、自由収縮、最大収縮張力および残留収縮張力（residual shrink tension）の正しいバランスをもつべきであり、外観および機能性は、最も典型的な包装および保存条件下で、パッケージ寿命全体の時間にわたって守られるべきである。

10

【0011】

前記収縮特性の最適値の逸脱があればそれは、最終パッケージにおけるフィルムの性能に不利益であり得る。

【0012】

例えば、自由収縮値が低すぎると、フィルムの緩みおよび皺の存在のため顧客に受け入れられないパック外観になり得る。

【0013】

これは、特に肉製品、特に生鮮肉製品の真空包装についても当てはまる。パッケージの雰囲気抜き、続いてフィルムをヒートシールするとき、得られる密閉パッケージは肉製品の周りで気密に収縮するべきである。十分に高い自由収縮が付与されているフィルムは製品に対して縮み、包装された製品から離れて突き出るフィルムの過剰を低減し、パッケージの外観および機能を改善する。

20

【0014】

この収縮ステップにおいて、フィルムは両方向における適当な自由収縮値を適切な収縮力と共に示すことが不可欠である。この力は、最終パッケージを壊すことも、過剰に歪ませることもなく、フィルム内に製品を密封するのに十分なほど高くなければならない。

【0015】

自由収縮および最大収縮張力、すなわち加熱／収縮プロセス時においてフィルムによって示される張力の最大値は、したがって最適なパッケージ外観を達成するのに非常に重要なパラメータである。

30

【0016】

別の重要な要件は、パッケージが取扱い時および貯蔵時に長い時間にわたって気密のままであるべきということである。

【0017】

冷蔵庫中への貯蔵時に生ずるよくみられる1つの不都合は、いわゆる「パッケージ緩和（package relaxation）」、すなわちパック気密性（pack tightness）の喪失ならびに包装用フィルムにおける反美的皺および襞の外観である。パッケージ緩和は純粋に美的な理由で望ましくない（パッケージのフィルムに皺が存在することそれ自体が好ましくない。）だけでなく、包装された製品の目視検査を損なう恐れがあるので、したがって食品の新鮮さおよび適当な貯蔵に関する疑いを植え付ける。

40

【0018】

本出願人の知る限り、いくつかの特許が多層収縮性フィルムにおいて芳香族ポリエステル層をPVCバリア層と結合させる可能性について述べている。

【0019】

しかし、これらの文献はこれらの材料を両方含む構造を実際に例示しているというわけではなく、例示している場合でも、明らかに不適当な製造方法を記載しているまたはPVC層を損傷することなくこれらの実際の製造を可能にするのに必要とされた方法および

50

機器の詳細が完全に欠けているので、前記構造を複製するのに十分な開示内容を記載していない。

【0020】

EP2147783A1は、改善されたスタックシール性（stack-sealability）をもつ収縮性フィルムであって、内部PVDCバリア層および外側ポリエステル層を含み、ポリエステルが高融点ポリエステルである収縮性フィルムを開示している。唯一の実施例は、90℃においてMDに32%およびTDに32%という自由収縮を特徴とする、ポリブチレンテレフタレート（融点225℃）を含むフィルムを開示している。この文献には他の収縮特性は報告されていない。

【0021】

この明細書は、共押出、その後のテープの配向およびフィルムの最終冷却に必要とされる特定の機器および条件について言及していない。共押出について、「フィルムの好ましい生成方法は多層ダイでの共押出である」（段落0049）ということしか記述していない。配向および冷却条件について、非常に広義の言い方で「US3456044に記載されている二重気泡方法」（段落0051）を指しているが、利点について何ら詳細を記載していない。

【0022】

Cryovac Inc. 社名義のEP2030784は、外側ヒートシール性層、内部PVDCバリア層および外部酷使層を含むフィルムを開示している。この文献に実際に例示されているフィルムはどれも芳香族ポリエステル層を含まないが、より低い融点のポリアミドまたはポリスチレンを含む。この文献は、例示されたフィルムの特定の収縮値も、特定の最大収縮張力値および残留収縮張力値についての教示も何ら提供していない。

【0023】

製造方法において、PVDCバリア層はコーティングに配置され、外側層と共に押し出される。例示されたフィルムは、外側層で使用されるポリマー、すなわちポリアミド、これらの混合物またはポリスチレンが芳香族ポリエステルよりかなり低い融点を有するのでPVDC熱損傷を経験しない。

【0024】

Curwood Inc. 社名義のUS8039070は、可剥性バリア収縮性フィルムに関する。この明細書は、全体として、フィルム外側層の考え得る成分として、他のいくつかのポリマーのうちポリエステルについて述べているが、この明細書に例示されたフィルムのうち、PVDCおよび高融点ポリマー、特に高融点芳香族ポリエステルを含むものはない。バリア材料は、エチレンビニルアルコールコポリマー（EVOH）、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、塩化ビニリデンコポリマー（PVDC）、ポリグリコリドコポリマー、およびこれらの混合物の中から選択されてよい。実施例はすべて、EVOHバリアフィルムに関する。

【0025】

Cryovac Inc. 社名義のWO2005011978は、ヒートシール性層、外側ポリエステル層および内部EVOHバリア層を含む二軸配向熱収縮性フィルムを開示している。この製造方法は、層すべて（基材に加えてコーティングも含まない。）の共押出を含む。EVOH層は熱応力に対して耐性であり、ポリエステルを押し出すのに加えられる高温によって損傷を受けない。この文献はPVDCをバリア層の代替材料とみなしていない。

【0026】

Kureha Chemical Inc. 社名義のUS6699549は、1つのヒートシール性層、1つの外側ポリエステル層および場合によってEVOHバリア層を含むフィルムを開示している。バリア材料としてのPVDCは考慮されていない。製造方法において、バリア層を熱損傷から保護することはこの場合問題ではないので、層はすべて一緒に共押出される（基材に加えてコーティングも含まない。）。

【0027】

Cryovac Inc. 社名義のUS 6 7 6 4 7 2 9 は、第 1 の外側ヒートシール性層およびポリオレフィン、ポリスチレンまたは第 2 のポリアミドを含む外側層を含む熱収縮性フィルムを開示している。この文献に例示されたフィルムのうち、ポリエステル層または P V D C バリア層を示すものはない。これらのフィルムは、共押出を含む方法に従って製造される。すなわち、すべての層と一緒に押出される（基材に加えてコーティングも含まない。）。

【0028】

Grace W R & Co. 名義のUS 4 0 6 4 2 9 6 は、熱収縮性高バリア架橋フィルムを開示している。バリアポリマーはH E V Aであり、外側層はポリオレフィンで作製されている。さらなる材料が追加層の考え得る成分として広く列挙されているが、この文献に例示されたフィルムのうち、ポリエステル層および／またはP V D C バリア層を含むものはない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0029】

【特許文献1】欧州特許第2147783号明細書

【特許文献2】米国特許第3456044号明細書

【特許文献3】欧州特許第2030784号明細書

【特許文献4】米国特許第8039070号明細書

【特許文献5】国際公開第2005/011978号

20

【特許文献6】米国特許第6699549号明細書

【特許文献7】米国特許第6764729号明細書

【特許文献8】米国特許第4064296号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

（発明の要旨）

本出願人は、P V D C バリア熱収縮性フィルムに関して、芳香族（コ）ポリエステルをフィルム構造、特に外側層に導入することによって、光学特性および収縮特性を保持しながら、フィルム剛性を改善する可能性を検討した。

30

【0031】

しかし、本出願人は、芳香族（コ）ポリエステルなどの高融点ポリエステルを熱不安定性P V D C バリア層と共に含むフィルムが、従来の押出ダイおよび／または方法を用いて、すなわちWO 2 0 0 5 0 1 1 9 7 8 またはEP 2 1 4 7 7 8 3 で教示されているようにすべての層の共押出によってまたはEP 2 0 3 0 7 8 4 に示唆されているようにP V D C とPETを両方含むコーティングによる基材の押出コーティングによってはほとんど得られないという実験を行った。

【0032】

実際、本出願人は、伝統的な押出ダイを用いる従来の方法を本発明のフィルムの製造に適用することによって、P V D C 層に大きな損傷が生じるので、最終フィルムは色、酸素透過および／または光学的性質の点から許容できるものではないということを見出した。

40

【0033】

芳香族（コ）ポリエステルを押出するのに要する温度は270～280℃までとすることができ、P V D C バリア層の部分分解を誘導するほど高く、外観が望ましくない黄色～茶色であり、ガスバリア性能の低下の可能性がある。

【0034】

本出願人の知るところでは、P V D C バリア層および高融点芳香族（コ）ポリエステルを含む多層収縮性フィルムを調製する製造方法および機器について完全で十分に詳細で再現性のある説明は、当技術分野において報告されていない。

【0035】

50

例えば、E P 2 1 4 7 7 8 3 はこのような種類のフィルムが調製されたと主張しているが、機器の特徴ならびに方法に特有の条件、P V D C および芳香族（コ）ポリエステル共押出の成功に不可欠であるように思われる特徴および条件に全く言及していない。

【0036】

他の文献はこのような種類のフィルムは実際に製造されたことを示していないが、P V D C または芳香族ポリエステルを他の「相溶性」樹脂（E V O H / P E T または P V D C / ポリオレフィンまたはポリアミドなど）の考え得る代替物として簡単に述べているにすぎない。これらの文献は P V D C を P E T と共押出する特定の技術的問題を無視している。言い換えれば、最新技術はこのようなフィルムを製造する問題を解決する方法を教示していない。

10

【0037】

一方、本出願人は、新規押出コーティング方法のため、従来の機器を使用しても非常に高い融点の芳香族（コ）ポリエステルを含む P V D C バリアフィルムを製造することができた。

【0038】

本出願人は、P V D C 熱不安定性層を基材におよび高融点（コ）ポリエステルをコーティングに配置することによって、P V D C を分解から守ることが可能であるということを見出した。実際に、基材内の P V D C 層は、高融点芳香族（コ）ポリエステルがコーティング中に存在するので、高すぎる温度で加熱されない。さらに、本出願人は、P V D C 層と芳香族（コ）ポリエステル層との間にある厚さの断熱層を挿入することによって、基材のコーティングにおける熱伝達を最小限に抑制することもできた。

20

【0039】

最後に、本出願人は、本明細書に記載の方法を使用し、芳香族ポリエステル層の存在下で本発明の特定の層配置によって、高量のポリアミドを、加工安定性に影響を及ぼすことなく組み入れ、耐酷使性をさらに改善できることに気づいた。こうして得られたフィルムはまた、容易に配向された。

【0040】

これらのフィルムは非常に良好なバリア性、機械的特性および光学的特性を示す。

【0041】

さらに、これらのフィルムは、驚くべきことに非常に良好な、全般的な収縮特性も付与されている。特に、これらのフィルムは高い自由収縮値と共に、予想外なことに冷所で顕著な残留収縮性能を示す。この特性は、収縮させたパッケージを冷蔵庫で貯蔵するときパッケージ緩和および流体のドリッピングという欠点を解決する。

30

【課題を解決するための手段】

【0042】

パッケージ緩和の問題について、本出願人は、パック緩和を解決するために測定し、ことによると好適に調整することができる最も決定的なパラメータの1つが、フィルムの残留収縮張力、すなわち低温、特に冷蔵庫の温度、一般的に約4～5℃においてフィルムが示す張力であるということを見出した。以前の収縮フィルムの場合、収縮張力は従来は室温より低くない温度で測定された。

40

【0043】

さらに、5℃における残留収縮張力の制御は、肉包装の技術分野における長年の別の要求の解決、すなわちパッケージ内のドリップ損失を最小限に抑制する方法に不可欠であることがわかった。新鮮な部分肉（*meat primal*）が真空パックされ、貯蔵されるとき、と殺または調理のプロセス後に、これらは血清、タンパク質および水の混合物であるドリップ、すなわち液体滲出物を放出し始める。これは、豚肉、牛肉、子牛肉、馬肉などの肉および加工肉、例えば加熱ハムについて特に明らかである。ドリップ量は肉の熱履歴およびその品質によって異なる。パッケージを開けると、ドリップは小売り業者または食品加工業者にとって正味の重量損失である。というのは、パージ（*purge*）は重量で販売することができないからである。

50

【0044】

さらに、滲出物がパッケージに存在すると、その見た目が損なわれ、小売り業者に肉加工および鮮度について疑念を抱かせる。

【0045】

本出願人は、驚くべきことに内部PVCバリア層および芳香族（コ）ポリエステルを含む収縮性フィルムが気密性を冷蔵後でさえも保ち、ドリップ損失の低減を示すことを見出した。具体的に言うと、本出願人は、肉パッケージにおいて、冷条件下で最適な収縮特性、特に適切な残留収縮張力が付与されている本発明の新規包装用フィルムを使用することによってドリップ損失を最小限に抑制することが可能であることを見出した。

【0046】

さらに、これらのフィルムは、押出、配向および転換レベルで非常に良好な加工性を示し、優れたパック外観および高い耐酷使性をもたらす。

【0047】

したがって、本発明の第1の目的は、多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、少なくとも

1つのヒートシール性層（a）、

ヒートシール性層（a）に直接接着していない1つの層（b）であり、1種以上の芳香族（コ）ポリエステルを含む層（b）、

ポリ塩化ビニリデンを含む少なくとも1つの内部ガスバリア層（c）

を含み、前記フィルムが、

— A）85℃における全自由収縮が少なくとも45%、好ましくは少なくとも55%、より好ましくは少なくとも60%である、ならびに

— B）最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも20 kg/cm²、好ましくは少なくとも25 kg/cm²であり、より好ましくは長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²であり、かつ、2つの方向の少なくとも1つにおいて30 kg/cm²超である、ならびに

— C）5℃における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²、好ましくは少なくとも27 kg/cm²、より好ましくは少なくとも30 kg/cm²である

ことを特徴とするフィルムである。

【0048】

本発明の第2の目的は、ヒートシール性層が最内側層であるシームレスチューブの状の包装用物品、またはチューブまたはパウチもしくは袋などの柔軟容器の形状の包装用物品であって、第1の目的によるフィルムを含む物品である。

【0049】

本発明の第3の目的は、第2の目的による物品および前記物品に包装されている製品を含むパッケージである。

【0050】

本発明の第4の目的は、本発明の第1の目的によるフィルムの製造方法である。

【0051】

本発明の第5の目的は、ドリップを発生しやすい製品（drippy product）、好ましくは生鮮肉または加工肉を包装するための本発明の第1の目的によるフィルムの使用である。

【0052】

定義

本明細書で使用した「フィルム」という用語は、フィルムであるまたはシートもしくはチュービングであるかにかかわらずプラスチックウェブを包含する。

【0053】

本明細書使用した「内側層」および「内部層」は、フィルムの別の層に直接接着しているこの主面の両方を有する任意のフィルム層を指す。

10

20

30

40

50

【0054】

本明細書で使用した「外側層」または「外部層」という語句は、フィルムの別の層に直接接着しているこの主面の一方のみ有する任意のフィルム層を指す。

【0055】

本明細書で使用した「シール層」、「シール性層」、「ヒートシール層」および「シーラント層」という語句は、フィルムのそれ自体へのシーリングに関与する外側層、特に同じ外側シール層もしくは同じフィルムの他の外側層、別のフィルムおよび／またはフィルムではない別の物品へのシーリングに関与する外側層を指す。

【0056】

本明細書で使用した「結合層」または「接着剤層」という単語は、2つの層を互いに接着させるという第一の目的を有する任意の内側フィルム層を指す。

10

【0057】

本明細書で使用した「長手方向」および「流れ方向」という語句は本明細書で「LD」または「MD」と略されるが、フィルムの「長さに沿った」方向を指す。すなわち、フィルムのその方向においてフィルムが共押出時において形成される。

【0058】

本明細書で使用した「横方向」または「幅方向」という語句は本明細書で「TD」と略されるが、流れ方向または長手方向と直角をなす、フィルムを横切る方向を指す。

【0059】

本明細書で使用した「押出」という用語は、溶融プラスチック材料をダイに押し通し、続いて冷却または化学的硬化を行うことによって、連続形状を形成する方法に関連して使用される。ダイに通して押出する直前に、比較的高い粘度のポリマー材料は、一般的に、ポリマー材料をダイに押し通す可変ピッチの回転スクリー、すなわち押出機に送り込まれる。

20

【0060】

本明細書で使用した「共押出」という用語は、2種以上の材料を2個以上の開口部を備えた単一のダイを通して押出する方法を指し、2個以上の開口部は、押出物が冷却、すなわちクエンチする前に合流し、接合して、薄層構造になるように配置されている。本明細書で使用した「共押出」という用語は「押出コーティング」も包含する。

【0061】

本明細書で使用した「押出コーティング」という用語は、基材を溶融ポリマーコーティングでコーティングして、基材とコーティングと一緒に接着し、したがって完全なフィルムを得るために、1つ以上の層を含む溶融ポリマーの「コーティング」が固体「基材」上に押出される方法を指す。

30

【0062】

本明細書で使用した「共押出」、「共押出された」、「押出コーティング」などの用語は、方法および単独のラミネート加工によっては得られない、すなわち予備形成されたウェブを接着または接合することによっては得られない多層フィルムに関連している。

【0063】

本明細書で使用した「配向」という用語は、「固体状態配向」、すなわち構造の層を構成する樹脂すべての T_g （ガラス転移温度）より高く、構造の層すべてが溶融状態である温度より低い温度で実施された流延フィルムの延伸方法を指す。固体状態配向は、一軸、横方向、もしくは好ましくは縦方向であってよく、または好ましくは二軸であってよい。

40

【0064】

本明細書で使用した「配向比」および「延伸比」という語句は、プラスチックフィルム材料を互いに直角をなす2つの方向、すなわち流れ方向と横方向において広げる程度の乗法の積を指す。したがって、フィルムが長手方向においてその元のサイズの3倍（3：1）および横方向においてその元のサイズの3倍（3：1）に配向された場合、全フィルムは配向比が 3×3 または9：1である。

【0065】

50

本明細書で使用した「熱収縮性」、「熱収縮」などの語句は、固体状態配向フィルムが加熱時に収縮する、すなわち加熱されると収縮し、その結果フィルムが非抑制状態であるときにフィルムのサイズが減少する傾向を指す。

【0066】

本明細書で使用した、前記用語は、ASTM D 2732によって測定して、85℃における自由収縮が流れ方向と横方向の両方向において少なくとも10%、好ましくは少なくとも15%、さらにより好ましくは少なくとも20%である固体状態配向フィルムを指す。

【0067】

本明細書で使用した「全自由収縮」という語句は、流れ（長手）方向における自由収縮（%）を横（幅）方向における自由収縮の百分率に加えることによって決定された値を意味する。全自由収縮は百分率（%）として表される。

【0068】

本明細書で使用した「最大収縮張力」という用語は、クランプで固定されたフィルム試料を本実験の部に記載されている試験方法に従って加熱－冷却サイクルにかけたとき生じた張力の最大値を指す。最大収縮張力は本明細書で kg/cm^2 として表される。例として、図1は加熱－冷却サイクル時における収縮力の経過を示す。力（g）および温度（℃）はそれぞれ、y軸およびx軸に記録されている。

【0069】

本明細書で使用した「残留常温収縮張力（residual cold shrink tension）」という用語は、試験方法の完全な加熱－冷却サイクルが本実験の部に記載されているように行われた後、フィルムが5℃の温度で示す収縮張力を指す。残留常温収縮張力は本明細書で kg/cm^2 として表される。

【0070】

本明細書で使用した「加工安定性」という語句は「加工性」という用語と互換性があり、製造時において押出、配向および転換レベルでのフィルムの安定性を指す。

【0071】

本明細書で使用した「ポリマー」という用語は重合反応の生成物を指し、ホモポリマーおよびコポリマーを包含する。

【0072】

本明細書で使用した「ホモポリマー」という用語は、単一種類のモノマーの重合によって生ずるポリマー、すなわち本質的に単一種類のマー、すなわち繰返し単位からなるポリマーに関して使用される。

【0073】

本明細書で使用した「コポリマー」という用語は、異なる少なくとも2種類のモノマーの重合反応により形成されたポリマーを指す。例えば、「コポリマー」という用語は、エチレンと1-ヘキセンなどのアルファ-オレフィンの共重合反応生成物を包含する。総称で使用されるとき、「コポリマー」という用語は、例えば三元ポリマーも包含する。「コポリマー」という用語は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、およびグラフトコポリマーも包含する。

【0074】

本明細書で使用した「不均質ポリマー」または「不均一系触媒作用で得られたポリマー」という語句は、分子量の差異が比較的幅広く、組成分布の差異が比較的幅広い重合反応生成物、すなわち例えば従来のチーグラ-ナッタ触媒、例えば有機金属触媒で活性化された金属ハロゲン化物、すなわちトリアルキルアルミニウムと複合体を形成した、塩化マグネシウムを場合によって含有する塩化チタンを使用して調製された典型的なポリマーを指し、Goekeraに発行された米国特許第4,302,565号およびKarolらに発行された米国特許第4,302,566号などの特許でみることができる。不均一系触媒によるエチレンとオレフィンのコポリマーとしては、線状低密度ポリエチレン、非常に低い密度のポリエチレンおよび超低密度ポリエチレンを挙げることができる。この種類の

10

20

30

40

50

一部のコポリマーは、例えばThe Dow Chemical Company社（米国ミシガン州ミッドランド）から入手可能であり、商標DOWLEX樹脂として販売されている。

【0075】

本明細書で使用した「均質ポリマー」または「均一系触媒作用で得られたポリマー」という語句は、分子量分布が比較的狭く、組成分布が比較的狭い重合反応生成物を指す。均質ポリマーは鎖内のモノマーの比較的一様な序列、すべての鎖における序列分布の鏡像関係、およびすべての鎖の長さの類似、すなわちより狭い分子量分布を示すという点で、不均質ポリマーと構造的に異なる。この用語は、メタロセンまたは他のシングルサイト系触媒を使用して調製された均質ポリマー、ならびにチーグラ・ナッタ触媒を均質系触媒作用条件で使用して得られた均質ポリマーを包含する。

10

【0076】

均一系触媒作用下におけるエチレンとアルファオレフィンの共重合、例えば幾何拘束型触媒、すなわちモノシクロペンタジエニル遷移金属錯体を含むメタロセン触媒作用系を用いた共重合が、Canichに発行された米国特許第5,026,798号に記載されている。均質エチレン／アルファオレフィンコポリマー（E/AO）としては、The Dow Chemical Company社から入手可能なAFFINITY樹脂およびATTANE樹脂と呼ばれている長鎖分枝（8～20個のペンダント型炭素原子）アルファオレフィンモノマーを有する改質または非改質エチレン／アルファオレフィンコポリマー、三井石油化学工業（日本、東京）から得ることができるTAFMER線状コポリマーおよびExxonMobil Chemical Company社（米国テキサス州ヒューストン）から得ることができるEXACT樹脂として公知の短鎖分枝（3～6個のペンダント型炭素原子）オレフィンモノマーを有する改質または非改質エチレン／オレフィンコポリマーを挙げることができる。

20

【0077】

本明細書で使用した「ポリオレフィン」という用語は任意の重合オレフィンを指し、線状、分枝状、環式、脂肪族、芳香族、置換、または非置換とすることができる。さらに詳細には、ポリオレフィンという用語に、オレフィンのホモポリマー、オレフィンのコポリマー、オレフィンとオレフィンとの共重合可能な非オレフィン性モノマー、例えばビニルモノマーとのコポリマー、これらの改質ポリマーなどが包含される。具体例としては、ポリエチレンホモポリマー、ポリプロピレンホモポリマー、ポリブテンホモポリマー、エチレンとモノマーとしてブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの1種以上のオレフィン（アルファオレフィン）とのコポリマーであるエチレン-アルファオレフィンなど、プロピレン-アルファオレフィンコポリマー、ブテン-アルファオレフィンコポリマー、エチレン-不飽和エステルコポリマー、エチレン-不飽和酸コポリマー、（例えば、エチレン-アクリル酸エチルコポリマー、エチレン-アクリル酸ブチルコポリマー、エチレン-アクリル酸メチルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマーおよびエチレン-メタクリル酸コポリマー）、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、イオノマー樹脂、ポリメチルペンテンなどが挙げられる。

30

【0078】

本明細書で使用した「イオノマー」という用語は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよび亜鉛などの1価または2価の金属イオンで部分中和された、エチレンと不飽和有機酸、場合によってさらに不飽和有機酸（ C_1-C_4 ）-アルキルエステルとの重合生成物を指す。典型的な不飽和有機酸はアクリル酸およびメタクリル酸であり、これらは耐熱性であり、市販されている。不飽和有機酸（ C_1-C_4 ）-アルキルエステルは、典型的には（メタ）アクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチルおよびアクリル酸イソブチルである。1種を超える不飽和有機酸モノマーおよび／または1種を超える不飽和有機酸（ C_1-C_4 ）-アルキルエステルモノマーの混合物もイオノマーの調製で使用するすることができる。

40

【0079】

50

本明細書で使用した「改質ポリマー」という語句ならびに「改質エチレン／酢酸ビニルコポリマー」および「改質ポリオレフィン」などのより具体的な語句は、すぐ上に定義されるように、無水物官能基をグラフトさせたおよび／または共重合させたおよび／またはブレンドさせたポリマーを指す。好ましくは、このような改質ポリマーは、無水物官能基を単にブレンドさせたものとは対照的にグラフトさせたまたは重合させたものである。本明細書で使用した「改質された」という用語は、化学的誘導体、例えばポリマー上にグラフトさせたにせよ、ポリマーと共重合させたにせよ、または1種以上のポリマーとブレンドさせたにせよ、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸などの無水物など任意の形の無水物官能基を有するものを指し、これらに由来する酸、エステルおよび金属塩などの官能基の誘導体も包含する。本明細書では「無水物含有ポリマー」という語句および「無水物改質ポリマー」は以下の1つ以上を指す。(1) 無水物含有モノマーと第2の異なるモノマーを共重合させることによって得られたポリマーおよび(2) 無水物グラフトコポリマーおよび(3) ポリマーと無水物含有化合物の混合物。

10

【0080】

本明細書で使用した「エチレンーアルファーオレフィンコポリマー」という語句は、通常約0.900 g/cm³から約0.930 g/cm³の範囲の密度を有する線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、通常約0.930 g/cm³から約0.945 g/cm³の範囲の密度を有する線状中密度ポリエチレン(LMDPE)、ならびに約0.915 g/cm³より低い密度、典型的には0.868から0.915 g/cm³の範囲の密度を有する非常に低い密度のポリエチレンおよび超低密度ポリエチレン(VLDPEおよびULDPE)などの不均質ポリマーおよび均質ポリマーを指し、例えばExxon社から得ることができるメタロセン触媒によるEXACT(商標)およびEXCEED(商標)均質樹脂、Dow社から得ることができるシングルサイトAFFINITY(商標)樹脂、ならびに三井社から得ることができるTAFMER(商標)均質エチレンーアルファーオレフィンコポリマー樹脂などである。これらの材料はすべて、一般にエチレンとブテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1などの(C₄-C₁₀)ーアルファーオレフィンから選択された1種以上のコモノマーとのコポリマーを含み、コポリマーの分子は側鎖枝または架橋構造が比較的少ない長鎖を含む。

20

【0081】

本明細書で使用した「ポリアミド」、「ポリエステル」、「ポリウレタン」などポリマーを特定する用語は、重合して、指定された種類のポリマーを形成することで公知のモノマーに由来する繰返し単位を含むポリマーを包含するだけでなく、重合して、指定されたポリマーを生成することで公知のモノマーと共重合することができるコモノマー、誘導体なども包含する。例えば、「ポリアミド」という用語は、カプロラクタムなど重合して、ポリアミドを形成するモノマーに由来する繰返し単位を含むポリマーも、カプロラクタムと単独で重合させるとポリアミドを形成しないコモノマーとの共重合に由来するコポリマーも包含する。さらに、ポリマーを特定する用語は、このようなポリマーの異なる種類の他のポリマーとの混合物、ブレンドなども包含する。

30

【0082】

本明細書で使用した「ポリアミド」という用語は分子鎖に沿ってアミド結合を有する高分子量のポリマーを指し、さらに詳細にはナイロンなどの合成ポリアミドを指す。このような用語はホモポリアミドもコポリアミド(またはターポリアミド)も包含する。また、具体的には脂肪族ポリアミドまたはコポリアミド、芳香族ポリアミドまたはコポリアミドおよび部分芳香族ポリアミドまたはコポリアミド、これらの改質体ならびにこれらのブレンドも包含する。ホモポリアミドは、ポリアミドに特有の化学的官能基を両方、すなわちアミノ基と酸基を含む単一種類のモノマーの重合に由来するものまたは2種類の多官能性モノマー、すなわちポリアミンと多塩基酸の重縮合に由来するものであり、このような単一種類のモノマーは典型的にはラクタムもしくはアミノ酸である。コポリアミド、ターポリアミドおよび多重ポリアミドは、異なる少なくとも2種類(3種類以上)のポリアミドの前駆体モノマーの共重合に由来するものである。コポリアミドの調製における一例とし

40

50

て、異なる2種類のラクタム、または2種類のポリアミンおよびポリ酸、もしくは一方でラクタムおよび他方でポリアミンおよびポリ酸を使用してよい。例示的なポリマーは、ポリアミド6、ポリアミド6/9、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6/12、ポリアミド6/66、ポリアミド66/6/10、これらの改質体およびこれらのブレンドである。前記用語は結晶質または部分結晶質、芳香族または部分芳香族のポリアミドも包含する。

【0083】

本明細書では「非晶質ポリアミド」という語句は、原子寸法に比べて大きい様々な距離にわたって広がっている分子または分子の副単位の規則的な3次元配列のないポリアミドまたはナイロンを指す。しかし、構造の規則性は局所的なスケールで存在する。「Amorphous Polymers」、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第2版、789-842頁(J. Wiley & Sons, Inc. 社、1985)を参照のこと。この文献は、Library of Congress Catalogue Card Numberが84-19713である。特に、「非晶質ポリアミド」という用語は、示差走査熱量測定(DSC)の技術における技術者によって、測定可能な融点がない(0.5 cal/g未満)またはASTM 3417-83を用いてDSCで測定して融解熱がないと認知されている材料を指す。このようなナイロンとしては、ジアミンとジカルボン酸の縮合重合反応により調製された非晶質ナイロンが挙げられる。例えば、脂肪族ジアミンが芳香族ジカルボン酸と組み合わせられて、または芳香族ジアミンが脂肪族ジカルボン酸と組み合わせられて、好適な非晶質ナイロンが得られる。

【0084】

本明細書で使用した「ポリエステル」という用語は、例えばラク톤の縮合重合反応によってまたはジカルボン酸とグリコールの重合によって形成することができるエステル結合をモノマー単位間に有するホモポリマーまたはコポリマー(「コポリエステル」とも呼ばれる。)を指す。本明細書では「(コ)ポリエステル」という用語で、ホモポリマーとコポリマーの両方が意図される。

【0085】

本明細書で使用した「芳香族ポリエステル」という用語は、1種以上の芳香族またはアルキル置換芳香族ジカルボン酸と1種以上のグリコールとの間にエステル結合を有するホモポリマーまたはコポリマー(「コポリエステル」としても公知)を指す。「(コ)ポリエステル」という用語はホモポリマーとコポリマーの両方を指す。

【0086】

本明細書で使用した「接着している」という用語は、ヒートシールまたは他の手段を使用して、互いに直接接着しているフィルム、ならびに2枚のフィルム間に存在する接着剤を使用して、互いに接着しているフィルムを包含する。

【0087】

本明細書で使用した層に適用されている「直接接着している」という語句は、対象層とオブジェクト層の間に結合層、接着剤、または他の層をその間に含まない、対象層のオブジェクト層への接着と定義される。

【0088】

対照的に、本明細書で使用した、他の指定された2つの層の間に存在すると表現された層に適用されている「の間に」という単語は、他の2つの層へのこれらの間に存在する対象層の直接粘着も、対象層が間に存在する他の2つの層のどちらか、または両方への直接粘着の欠如も包含する。すなわち、1つ以上の追加層を対象層と対象層が間に存在する層の1つ以上との間に配置することができる。

【0089】

本明細書で使用した、層、前記層に含まれている樹脂、または全体構造に関するとき「ガスバリア」という用語は、層、樹脂または構造がこれを通過するガスをある程度制限する特性を指す。

【0090】

層または全体構造に関するとき、本明細書で使用した「ガスバリア」という用語は酸素透過率が（ASTM D-3985に従って23℃およびR. H. 0%で評価） $500\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧未満}$ 、好ましくは $100\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧未満}$ 、さらにより好ましくは $50\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧未満}$ であることを特徴とする層または構造を特定する。

【0091】

本明細書で使用した「PVC」という用語は、塩化ビニリデンホモポリマーまたはコポリマーを指す。

【0092】

PVCコポリマーは多量の塩化ビニリデンおよび少量の1種以上のモノマーを含む。多量とは50%を超える量と定義される。

【0093】

本明細書で使用した「柔軟容器」という語句は、エンドシール袋、サイドシール袋、L-シール袋、U-シール袋（「パウチ」と呼ぶこともある。）、ガセット袋、バックシームチュービング、およびシームレスケーシングを包含する。

【0094】

本明細書で使用した「シームレスチューブの形状の包装用物品」という語句は、丸ダイを通して（共）押出され、場合によって配向され、ヒートシール性層a）がチューブの最内側層である多層フィルムで一般に作製された、いかなるシールもないチューブに関する。

【0095】

本明細書で使用した「パッケージ」という用語は、このような物品、すなわち容器またはチューブに製品を入れ、物品を製品が熱収縮性多層フィルムで実質的に囲まれているようにシールし、包装容器が作製されることによって、物品から作製されたパッケージを包含する。

【0096】

本明細書で使用した「袋」という用語は、オープントップ、サイドエッジ、およびボトムエッジを有する包装容器を指す。「袋」という用語は、レイフラット袋、パウチ、ケーシング（ラップシールケーシング、フィンシールケーシング、およびバックシールケーシング）をそれらの表面に有するバックシールバックシームケーシングを含めて、シームレスケーシングおよびバックシームケーシングを包含する。様々なケーシング構成がUS 6 764 729で開示され、L-シール袋、バックシーム袋、およびU-シール袋（パウチと呼ぶこともある。）を含めて、様々な袋構成がUS 6 790 468で開示されている。

【0097】

本明細書で使用した「ドリッピング製品」という用語は、滲出物の小滴を放出する製品を意味する。

【0098】

本明細書で使用した「従来のまたは伝統的な押出ダイ」という用語は、PVCと高融点ポリマーの同時押出が可能になるように適切に改変（断熱）されていない押出ダイを指す。

【0099】

別段の記述のない限り、百分率はすべて、重量による百分率であることを意味する。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】加熱-冷却サイクル時における収縮力の経過を示す。力（g）および温度（℃）はそれぞれ、y軸およびx軸に記録されている。

【図2】比較例2のチューブから採取された試料（A）および実施例3のチューブから採取された試料（B）の拡大写真である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0101】

本発明の第1の目的は、多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、少なくとも

1つのヒートシール性層(a)、

ヒートシール性層(a)に直接接着させていない1つの層(b)であり、1種以上の芳香族(コ)ポリエステルを含む層(b)、

ポリ塩化ビニリデンを含む少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)

を含み、前記フィルムが、

— A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも45%、好ましくは少なくとも55%、より好ましくは少なくとも60%である、ならびに 10

— B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも20 kg/cm²、好ましくは少なくとも25 kg/cm²であり、より好ましくは長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²である、およびこれら2つの方向の少なくとも1方向において30 kg/cm²を超える、ならびに

— C) 5℃における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²、好ましくは少なくとも27 kg/cm²、より好ましくは少なくとも30 kg/cm²である

ことを特徴とするフィルムである。

【0102】

20

本発明のフィルムは、以下の特徴の1つ以上を単独または組み合わせて特徴とする。

【0103】

一実施形態において、本発明のフィルムは、本明細書で後に定義されるように、任意の耐酷使層d)を含まない。

【0104】

別の実施形態において、本発明のフィルムは、

1つの外側ヒートシール性層(a)、

1つの外側層(b)であり、1種以上の芳香族(コ)ポリエステルを含む外側層(b)、

ポリ塩化ビニリデンを含む少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)および

少なくとも1つの内部耐酷使層(d) 30

を含む。

【0105】

別の実施形態において、本発明のフィルムは、

1つの外側ヒートシール性層(a)、

1つの外側層(b)であり、1種以上の芳香族(コ)ポリエステルを含む外側層(b)、

ポリ塩化ビニリデンを含む少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)、ならびに

少なくとも2つの内部耐酷使層(d')および(d'')

を含む。

【0106】

40

別の実施形態において、本発明のフィルムは、

1つの外側ヒートシール性層(a)、

1つの外側層(b)であり、1種以上の芳香族(コ)ポリエステルを含む外側層(b)、

ポリ塩化ビニリデンを含む少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)、

少なくとも2つの内部耐酷使層(d')および(d'')、

少なくとも1つの内部追加層(e)、ならびに

場合によって少なくとも1つの内部追加結合層(f)

を含む。

【0107】

本フィルムの少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)は、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、少なくとも95%のポリ塩化ビニリデンを含み、好まし 50

くはポリ塩化ビニリデンからなる。ポリ塩化ビニリデンは、塩化ビニリデンのホモポリマーまたは少量の他の好適なモノマーとのコポリマーを意味する。P V D C 層に好ましいポリマーはP V D C コポリマーである。特に好ましいコポリマーは、塩化ビニリデンーアクリル酸メチルコポリマー、塩化ビニリデンー塩化ビニルコポリマー、塩化ビニリデンーアクリロニトリルコポリマーおよび塩化ビニリデンーアクリル酸メチルー塩化ビニル三元ポリマーである。

【0108】

好ましくは、本フィルムは、ポリ塩化ビニリデンを含む1つの内部ガスバリア層(c)しか含まない。

【0109】

好ましい実施形態において、本発明のフィルムは少なくとも1つの耐酷使層(d)をさらに含み、前記耐酷使層(d)はポリアミドを含み、好ましくはPA6/66とPA6I/6Tなどの脂肪族および芳香族ポリアミドのブレンドを含む。好ましくは、前記耐酷使層(d)は前記ブレンドからなる。好ましくは、前記耐酷使層(d)はヒートシール性層(a)と層(b)との間に配置されている。好ましくは、前記層(b)は最外側層である。

【0110】

好ましくは、フィルム全体におけるポリアミドの全量は、10重量%から55重量%の間、好ましくは15重量%から50重量%の間、より好ましくは20重量%から50重量%、さらにより好ましくは20重量%から45重量%の間である。

【0111】

好ましい実施形態において、層(d')および(d'')が両方存在するとき、これらは同じ組成を有する。好ましい実施形態において、これらは少なくとも1種のポリアミド、好ましくは脂肪族および芳香族ポリアミドのブレンドを含む。

【0112】

好ましくは、このようなブレンドにおいて、前記脂肪族ポリアミドの百分率は少なくとも70重量%、少なくとも80重量%である。より好ましくは、このようなブレンドにおいて、脂肪族ポリアミドの含有量は70%から97%の間、より好ましくは85%から95%の間であり、芳香族ポリアミドの含有量は3%から30%の間、より好ましくは5%から15%の間である。

【0113】

好ましくは、前記層(d')および(d'')は前記ブレンドからなる。

【0114】

好ましくは、フィルム全体における層(d')および(d'')のポリアミド樹脂の合計の重量百分率は、10重量%から55重量%の間、好ましくは15重量%から50重量%の間、より好ましくは20重量%から50重量%の間、さらにより好ましくは20重量%から45重量%の間に含まれる。

【0115】

最も好ましくは、この実施形態において、層(d')および(d'')はそれぞれ、外側ヒートシール性層(a)と内部P V D C ガスバリア層(c)との間および内部P V D C ガスバリア層(c)と外側層(b)との間に配置されている。

【0116】

最後の場合において、層(d'')は基材のコーティングの間断熱層として働き、したがって溶融している外側芳香族(コ)ポリエステル層(b)の過剰加熱からP V D C 熱分解性層を保護する。

【0117】

一実施形態において、1つ以上のさらなる層が少なくとも1つの内部P V D C 層(c)と芳香族(コ)ポリエステル層(b)との間に配置され、前記間に配置された層の全厚がフィルムの全厚の少なくとも10%、少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも30%である。

【0118】

10

20

30

40

50

前記1つ以上のさらなる層は、本明細書で以下に定義される、耐酷使層d)、追加層e) および結合層f)のうちから選択されることが好ましい。

【0119】

本フィルムが1つより多いP V D C含有内部ガスバリア層を含む場合、前記1つ以上のさらなる層は好ましくは芳香族(コ) ポリエステル層(b)と隣接するP V D Cバリア層のそれぞれ1つとの間に配置されている。

【0120】

以上に記述された本発明の第1の目的および実施形態によるフィルムは以下の収縮特性A)、B)およびC)を特徴とする。

A) 85℃における全自由収縮率が

10

少なくとも45%または

少なくとも55%または

少なくとも60%である、ならびに

B) 最大収縮張力が

L DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも20 kg/cm²である、もしくは

L DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²である、または

L DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²であり、かつ、L DおよびT Dの少なくともにおいて30 kg/cm²を超えること、ならびに

C) 5℃における残留収縮張力がL DおよびT Dのそれぞれにおいて

少なくとも25 kg/cm²または

20

少なくとも27 kg/cm²または

少なくとも30 kg/cm²である。

【0121】

本発明のフィルムの特に好ましい実施形態は以下の収縮特性A)、B)およびC)を特徴とする。

A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも55%であること、

B) 最大収縮張力がL DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²であること、ならびに

C) 5℃における残留収縮張力がL DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも27 kg/cm²であること。

30

【0122】

本発明のフィルムの最も好ましい実施形態は以下の収縮特性A)、B)およびC)を特徴とする。

A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも60%である、

B) 最大収縮張力がL DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²であり、かつ、L DおよびT Dの少なくとも1方向において30 kg/cm²を超える、ならびに

C) 5℃における残留収縮張力がL DおよびT Dのそれぞれにおいて少なくとも30 kg/cm²である。

【0123】

40

本発明の第1の目的による包装用フィルムは、包装される製品の周りで収縮させると気密なパッケージを提供し、冷条件下でのパッケージの取扱い時および貯蔵時において初期の気密性を維持し、特に肉包装の場合にドリップ損失を低下することが有利である。本フィルムによって示される収縮特性は主に、以下に十分に定義されるように、ある種のポリマーが好ましくは特定の量で構造内の好ましい位置に存在することによるが、例えば当業者が知っているように配向温度を変えることによって、さらに包装される製品およびこの寸法に合わせて調整することができる。

【0124】

多層フィルムの全厚は一般的に250ミクロン以下であり、包装される製品および包装プロセスに応じて選択することができる。フィルムの全厚は好ましくは10から150ミ

50

クロン、より好ましくは20から120ミクロン、さらにより好ましくは30から100ミクロンである。

【0125】

本発明によるフィルムの層数は一般的に3から50の間、好ましくは5から35の間、より好ましくは7から20の間、さらにより好ましくは20未満に含まれる。好ましい実施形態において、本発明によるフィルムの層数は6から15の間、さらにより好ましくは7から12の間に含まれる。

【0126】

本発明の第1の目的によるフィルムは、第1の外側ヒートシール性層(a)を含む。

【0127】

ヒートシール性層(a)は、以下の段落に記載されているポリマーの1種以上を含む。好ましくは、前記ポリマーの1種以上を同じ層に対して50重量%超、70重量%超、80重量%超、90重量%超、95重量%超含み、より好ましくは前記ポリマーの1種以上から実質的になる。

【0128】

ヒートシール性層のためのポリマーは、典型的にはエチレン-酢酸ビニルコポリマー(EVA)、均質または不均質な線状エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー、ポリプロピレンコポリマー(PP)、エチレン-プロピレンコポリマー(EPC)、イオノマー、およびこれらの樹脂の2種以上のブレンドのうちから選択される。

【0129】

本明細書で使用した「EVA」という用語は、エチレンおよび酢酸ビニルのコポリマーを指す。酢酸ビニルモノマー単位は一般式： $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2]$ で表すことができる。

【0130】

EVAはエチレンモノマーと酢酸ビニルモノマーから形成されたコポリマーであり、エチレン単位が多量に存在し、酢酸ビニル単位が少量存在している。酢酸ビニルの典型的な量は約5から約20%の範囲であり得る。

【0131】

ヒートシール性層に特に好ましいポリマーは、通常約 0.910 g/cm^3 から約 0.930 g/cm^3 の範囲の密度を有する線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、通常約 0.930 g/cm^3 から約 0.945 g/cm^3 の範囲の密度を有する直鎖状中密度ポリエチレン(LMDPE)、ならびに約 0.915 g/cm^3 より低い密度を有する非常に低い密度のポリエチレンおよび超低密度ポリエチレン(VLDPEおよびULDPE)などの不均質材料であり、またExxonから得ることができるメタロセン触媒によるEXACT(商標)およびEXCEED(商標)均質樹脂、Dow社から得ることができるシングルサイトAFFINITY(商標)樹脂、Borealis社によるQUEO、三井社から得ることができるTAFMER(商標)均質エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー樹脂などの均質ポリマーである。これらの材料はすべて、一般にエチレンとブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの $(\text{C}_4-\text{C}_{10})$ -アルファ-オレフィンから選択された1種以上のコモノマーとのコポリマーを含み、コポリマーの分子は側鎖枝または架橋構造が比較的少ない長鎖を含む。

【0132】

有利には、これらのポリマーを様々な百分率でブレンドして、フィルムのシール性を、当業者が周知であるように包装する際におけるこれらの使用に応じて調整できる。

【0133】

VLDPEポリマーを含むブレンド、例えばAFFINITY PL 1281G1およびAFFINITY PL 1845GまたはQUEO 1007が特に好ましい。

【0134】

最も好ましい実施形態において、シール性層(a)は2種のVLDPE樹脂間のブレンドからなる。

10

20

30

40

50

【0135】

一般に、ヒートシール性層（a）に好ましい樹脂はシール開始温度が110℃より低く、より好ましくはシール開始温度が105℃より低く、さらにより好ましくはシーリング開始温度が100℃より低い。

【0136】

本発明のフィルムのヒートシール性層は典型的な厚さを2から30ミクロン、好ましくは3から25ミクロン、より好ましくは4から20ミクロンの範囲内に含めることができる。

【0137】

本発明のフィルムは、ヒートシール性層（a）に直接接着していない層（b）をさらに含む。

10

【0138】

層（b）は、同じ層重量に対して好ましくは50重量%超、70重量%超、80重量%超、90重量%超、95重量%超の量の1種以上の芳香族ポリエステルまたはコポリエステル、本明細書では（コ）ポリエステルの、場合によって少量の脂肪族ポリエステルとの混合物として含む。より好ましくは、層（b）は1種以上の芳香族（コ）ポリエステルから実質的になる。

【0139】

前記芳香族（コ）ポリエステルは好ましくは225℃より高い、230℃より高い、235℃より高い融点を特徴とする。

20

【0140】

芳香族ポリエステル樹脂は製造方法と共に、本発明の第1の目的による自由収縮、最大収縮張力および残留収縮張力の組合せを得るのに重要であることが明らかになった。

【0141】

好ましくは、フィルム全体に対する（コ）ポリエステルの重量百分率は、3から60%、好ましくは5から50%、好ましくは10から40%、より好ましくは15から40%、20から40%の範囲である。

【0142】

好ましくは、フィルム全体に対する芳香族（コ）ポリエステルの重量百分率は少なくとも3%、少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも12%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも25%である。

30

【0143】

好ましくは、層（b）は、芳香族（コ）ポリエステルを含有する、本多層フィルムの唯一の層である。

【0144】

層（b）は、本発明の第1の目的によるフィルムの内側層または最外側層とすることができる。好ましくは、層（b）は本多層フィルムの第2の外側層である。

【0145】

好ましくは、層（b）は本多層フィルムの第2の外側層であり、芳香族（コ）ポリエステルを含有する唯一の層である。

40

【0146】

好ましい実施形態において、芳香族（コ）ポリエステルは外側層（b）中にのみ存在する。このような場合、前記外側層（b）に対する芳香族（コ）ポリエステルの重量百分率は、フィルム全体重量に対して少なくとも3%、少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも12%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも25%である。好ましくは、3から60%、5から50%、10から40%、12から40%、15から40%、20から40%、25から40%の範囲である。

【0147】

層（b）は1.5から35ミクロン、好ましくは3から30ミクロン、より好ましくは4から25ミクロンの範囲内に含まれる典型的な厚さを有し得る。

50

【0148】

本発明の第1の目的による好ましい実施形態において、層b)はフィルムの最外側層である。

【0149】

本明細書で使用した「芳香族(コ)ポリエステル」という用語は、例えば1種以上のジカルボン酸と1種以上のグリコールとの間の縮合重合反応によって形成され得る、モノマー単位の上にエステル結合を有するホモポリマーまたはコポリマーを指す。ジカルボン酸は芳香族またはアルキル置換芳香族、例えばイソフタル酸(すなわち、メターフタル酸)およびテレフタル酸(すなわち、パラフタル酸)などフタル酸(すなわち、オルトフタル酸)の様々な異性体、ならびにナフタル酸とすることができる。本明細書では芳香族ポリエステルとも呼ばれるアルキル置換芳香族酸の具体例としては、ジメチルイソフタル酸、ジメチルオルトフタル酸、ジメチルテレフタル酸などのジメチルフタル酸の様々な異性体、ジエチルイソフタル酸、ジエチルオルトフタル酸などのジエチルフタル酸の様々な異性体、2,6-ジメチルナフタル酸および2,5-ジメチルナフタル酸などのジメチルナフタル酸の様々な異性体、ならびにジエチルナフタル酸の様々な異性体が挙げられる。ジカルボン酸は代替として2,5-フランジカルボン酸(FDCA)とすることができる。グリコールは直鎖状または分枝状とすることができる。具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。グリコールとしては、1,4シクロヘキサジメタノールなどの改質グリコールが挙げられる。

【0150】

好適な芳香族ポリエステルとしては、ポリ(エチレン2,6-ナフタレート)、ポリ(ブチレンナフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ならびに1種以上のジカルボン酸と1種以上のジヒドロキシアルコールとを反応させることによって得られるコポリエステル、例えばテレフタル酸とエチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールとの非晶質コポリエステルであるPETG、ならびにこれらのブレンドが挙げられる。

【0151】

(コ)ポリエステルのブレンドの場合、225℃より高い、230℃より高い、235℃より高い融点を有する芳香族(コ)ポリエステルが、多量に、すなわち50重量%超、好ましくは70重量%超、より好ましくは80重量%超、90重量%超の量で存在する。

【0152】

好ましい芳香族(コ)ポリエステルは225℃より高い、230℃より高い、235℃より高い融点を有するポリエチレンテレフタレート(PET)である。

【0153】

特に好ましいポリエステルはArtensius社から供給されるPETポリエステル樹脂またはIndorama社から供給されるRamapetまたはEastmanポリエステル樹脂である。

【0154】

本フィルムの層b)における芳香族(コ)ポリエステルは、上記のポリエステルのいずれかを単独でまたはブレンドとして含むことができる。

【0155】

好ましい実施形態において、芳香族(コ)ポリエステル層(b)は単一の芳香族ポリエステル樹脂からなり、Indorama社によるRamapet N180およびRamapet N1が好ましいPETである。

【0156】

1つより多い芳香族(コ)ポリエステル層b)が本発明の第1の目的によるフィルムに存在することができる。

【0157】

本発明のフィルムはポリアミドが存在する場合これらと芳香族(コ)ポリエステルとの

全含有量を特徴とし、この全含有量はポリアミドと芳香族（コ）ポリエステルの重量百分率の合計として表され、好ましくは30%から80%の間、より好ましくは40%から70%の間、さらにより好ましくは45%から65%の間である。

【0158】

本発明のフィルムはポリ塩化ビニリデンを含有する内部酸素バリア層c)を少なくとも1つ含む。

【0159】

好ましくは、PVCは熱安定剤（すなわち、HCl捕捉剤、例えばエポキシ化ダイズ油）および例えば1種以上のアクリレートを含む潤滑加工助剤を含む。

【0160】

ポリ塩化ビニリデン（PVC）としては、塩化ビニリデンと塩化ビニリデンと共重合可能な少なくとも1種のモノエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーが挙げられる。モノエチレン性不飽和モノマーは、得られるPVCの2から40重量%、好ましくは4から35重量%の割合で使用することができる。モノエチレン性不飽和モノマーの例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸、メタクリル酸、およびアクリロニトリルを挙げることができる。塩化ビニリデンコポリマーは三元ポリマーとすることもできる。塩化ビニルまたはアクリル酸メチル、アクリル酸エチルもしくはメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸（ C_1-C_8 ）-アルキルをコモノマーとして用いたコポリマーを使用することが特に好ましい。例えば、塩化ビニリデンと塩化ビニルのコポリマーと塩化ビニリデンとアクリル酸メチルのコポリマーのブレンドなどの異なるPVCのブレンドを使用することも可能である。（特許EP2064056 B1、実施例1から7に記載されているもののような）PVCとポリカプロラク톤のブレンドも利用可能であり、チーズなどの食品を呼吸させるのに特に有用である。PVCは、加工上の理由でまたは／および樹脂のガスバリア性を制御するために添加することができる、当技術分野において公知である好適な添加剤、すなわち安定剤、抗酸化剤、可塑剤、塩酸捕捉剤などを含有してよい。特に好ましいPVCはSolvina社から供給されるIXAN PV910およびDow社から供給されるSARAN 806である。

【0161】

好ましくは、バリア層は少なくとも70%、より好ましくは少なくとも80%、90%、95%のPVCを含む。

【0162】

最も好ましい実施形態において、バリア層c)はPVCからなる。「からなる」という用語は、98%より高い重量百分率を意味する。

【0163】

バリア層は、典型的には厚さが0.1から30 μm 、好ましくは0.2から20 μm 、より好ましくは0.5から10 μm 、さらにより好ましくは1から8 μm である。

【0164】

PVCガスバリア樹脂が選択されると、この厚さは所望の酸素透過率（OTR）をもたらしように設定される。高バリアフィルムは、100 $cm^3/m^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧未満}$ 、好ましくは80 $cm^3/m^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧未満}$ のOTR（ASTM D-3985に従って23℃およびR.H. 0%で評価）を有し、生鮮赤身肉および加工肉を含めて、肉の包装に特に適している。低バリアフィルムのためのより高いOTRは、例えば大部分のチーズを包装するのに好ましく、一般的に約100から約500 $cm^3/m^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧}$ のOTRが好ましく、約150から約450 $cm^3/m^2 \cdot \text{日} \cdot \text{気圧}$ のOTRがたいして好ましい。

【0165】

PVC層が基材内に配置され、高融点芳香族（コ）ポリエステル層がコーティングに配置され、好ましくは厚く積み重ねた介在層がPVCと芳香族（コ）ポリエステル層との間に設けられる本製造方法は、熱によってさらに一層損傷を受けることになる薄いPV

10

20

30

40

50

D C層を含む中一低バリアフィルムの場合に特に有利である。

【0166】

本発明のフィルムは、1つ以上の耐酷使層d)をさらに含むことができる。

【0167】

層d)は内側層として配置されている。好ましくは、層d)はシール性層a)とバリア層c)との間に配置されている。

【0168】

耐酷使層d)は典型的には厚さが1から30 μm 、好ましくは2から25 μm 、より好ましくは3から20 μm 、さらにより好ましくは5から15 μm である。

【0169】

耐酷使を実現するために、層d)に含まれる樹脂は、ポリアミド、(コ)ポリエステルおよびスチレン系ポリマーからなる群のうちから選択することができる。このようなクラスの樹脂のブレンドを使用することができる。

【0170】

層d)に有用なポリアミドホモポリマーとしては、ナイロン6(ポリカプロラクタム)、ナイロン11(ポリウンデカノラクタム)、ナイロン12(ポリラウリルラクタム)などが挙げられる。他の有用なポリアミドホモポリマーとしては、ナイロン4,2(ポリテトラメチレンエチレンジアミド)、ナイロン4,6(ポリテトラメチレンアジポアミド)、ナイロン6,6(ポリヘキサメチレンアジポアミド)、ナイロン6,9(ポリヘキサメチレンアゼロアミド)、ナイロン6,10(ポリヘキサメチレンセバカミド)、ナイロン6,12(ポリヘキサメチレンデカンジアミド)、ナイロン7,7(ポリヘプタメチレンピメルアミド)、ナイロン8,8(ポリオクタメチレンスベラミド)、ナイロン9,9(ポリノナメチレンアゼロアミド)、ナイロン10,9(ポリデカメチレンアゼロアミド)、ナイロン12,12(ポリドデカメチレンデカンジアミド)なども挙げられる。

【0171】

層d)に有用なポリアミドコポリマーとしては、ナイロン6,6/6コポリマー(ポリヘキサメチレンアジポアミド/カプロラクタムコポリマー)、ナイロン6/6,6コポリマー(ポリカプロラクタム/ヘキサメチレンアジポアミドコポリマー)、ナイロン6,2/6,2コポリマー(ポリヘキサメチレンエチレンジアミド/ヘキサメチレンエチレンジアミドコポリマー)、ナイロン6,6/6,9/6コポリマー(ポリヘキサメチレンアジポアミド/ヘキサメチレンアゼライアミド/カプロラクタムコポリマー)、およびここに具体的に記述されていない他のナイロンが挙げられる。追加のポリアミドとしては、ナイロン4,I、ナイロン6,I、ナイロン6,6/6Iコポリマー、ナイロン6,6/6Tコポリマー、MXD6(ポリ-m-キシリレンアジポアミド)、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6/MXD T/Iコポリマー、ナイロンMXDI、ポリ-p-キシリレンアジポアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリドデカメチレンテレフタルアミドなどが挙げられる。

【0172】

特に好ましいポリアミドは、BASF社から供給されるULTRAMID C33 L 01、Ube社から供給されるTerpallex、Ube 503XファミリーグレードおよびEMS社から供給されるGrilonおよびGrirovoryである。

【0173】

本フィルムの少なくとも1つの内部酷使層(d)がポリアミドを含む場合、前記層における前記ポリアミドの重量百分率は、前記層の重量に対して好ましくは少なくとも70重量%、80重量%、90重量%であり、最も好ましくはポリアミドからなる。

【0174】

層d)に適した(コ)ポリエステルは、層(b)で記載された芳香族(コ)ポリエステルである。層d)に適した(コ)ポリエステルは、線状または脂肪族ジカルボン酸、すなわちシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などに由来する脂肪族(コ)ポリエステルであってもよい。

グリコールは直鎖状または分枝状とすることができる。具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの改質グリコールが挙げられる。

【0175】

少なくとも1つの内部酷使層(d)が(コ)ポリエステルを含む場合、前記(コ)ポリエステルの重量百分率はフィルムの全重量に対して好ましくは5%から40%の間、好ましくは10%から30%の間、さらにより好ましくは15%から25%である。

【0176】

一実施形態において、少なくとも1つの内部酷使層(d)はスチレン系ポリマーを含む。

10

【0177】

本明細書で使用した「スチレン系ポリマー」という語句は、ポリスチレン、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、およびスチレン-(エチレン-プロピレングム)-スチレンコポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のポリマーを指す。本明細書ではスチレン系ポリマー式中の「ダッシュ」(すなわち、「-」)の使用は、ブロックコポリマーもランダムコポリマーも包含する。さらに詳細には、「スチレン系ポリマー」という語句は両コポリマーを包含し、(i)指定されたモノマーはすべてブロックとして存在する、または(ii)指定されたモノマーの任意の部分集合はブロックとして存在し、残りのモノマーはランダムに配置されている、または(iii)指定されたモノマーはすべてランダムに配置されている。

20

【0178】

本明細書で使用した「ポリスチレン」という用語は、メチル-スチレンおよび例えば環メチル化スチレンなどの環置換スチレンを含めて、スチレンおよびこの類似体および同族体のフィルムグレードのホモポリマーおよびコポリマーを指す。この「ポリスチレンポリマー」という用語は、前に示したように単一ポリマーまたは異なるポリスチレンポリマーのブレンドを特定するために使用される。

【0179】

特に好ましい樹脂は、BASF社によるStyrolux 684D、BASF社によるPolystyrol 143EおよびChevron Phillips Chemicals社によるK樹脂KR53であり、単独でまたはブレンドとして使用することができる。

30

【0180】

少なくとも1種の内部酷使層(d)がポリスチレンを含む場合、前記ポリスチレンの重量百分率はフィルムの全重量に対して好ましくは5%から30%の間、好ましくは10%から25%の間である。

【0181】

1つより多い層(d)が使用される場合、これらの化学的性質はポリアミド、(コ)ポリエステルおよびスチレン系ポリマーからなる群のうちから独立して選択することができ、同じでも異なってもよい。

40

【0182】

実施形態において、2つの耐酷使層(d')および(d'')が使用される。

【0183】

好ましい実施形態において、(d')および(d'')はそれぞれ、シール性層(a)と内部ポリ塩化ビニリデンガスバリア層(c)との間および内部ポリ塩化ビニリデンガスバリア層(c)と最外側層(b)との間に配置される。

【0184】

より好ましい実施形態において、(d')および(d'')は同一の化学的性質を有する。

【0185】

50

d'層もd''層も(コ)ポリエステルを含む場合、フィルム全体における層d'および層d''のポリエステルの合計の重量百分率が好ましくは5%から40%である。

【0186】

d'層もd''層もポリスチレンを含む場合、フィルム全体における層d'および層d''のポリスチレン樹脂の合計の重量百分率が好ましくは5%から20%である。

【0187】

好ましくは、d'およびd''の少なくとも一方が少なくとも1種のポリアミドを含む。

【0188】

さらに好ましくは、d'もd''も1種以上のポリアミドを含む。このような場合、好ましくはd'およびd''は脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドのブレンドからなり、さらに好ましくはd'およびd''はそれぞれ、PA6/66(ポリ-ε-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸)とPA6I/6T(ポリ-ε-カメチレンジアミン/イソフタル酸/テレフタル酸)のブレンドからなる。好ましくは、脂肪族ポリアミドの含有量は70%から97%の間、より好ましくは85%から95%の間であり、芳香族ポリアミドの含有量は3%から30%の間、より好ましくは5%から15%の間である。

【0189】

好ましくは、フィルム全体における層d'および層d''のポリスチレン樹脂の合計の重量百分率は、10%から55%の間、好ましくは15%から50%の間、より好ましくは20%から50%の間、さらに好ましくは20%から45%の間に含まれる。

【0190】

好ましくは、このようなブレンドにおいて、前記脂肪族ポリアミドの百分率は少なくとも70%、80%であり、より好ましくは少なくとも90%である。

【0191】

好ましくは、前記層(d')および(d'')は前記ブレンドからなる。

【0192】

好ましくは、層(d')および(d'')はそれぞれ、外側ヒートシール性層(a)と内部PVDCガスバリア層(c)との間および内部PVDCガスバリア層(c)と外側層(b)との間に配置されている。

【0193】

この高量のポリアミドによって、これらの熱収縮性フィルムの耐酷使性がさらに高まる。この層構成と共に本明細書に記載されている方法を使用することによって、加工安定性に影響を及ぼすことなく、非常に高量のポリアミドが組み入れられることが明らかになった。こうして得られたフィルムはまた、容易に配向された。

【0194】

本発明のフィルムは、アクリレート系樹脂、エチレン-酢酸ビニル(EVA)またはポリオレフィンを含む1つ以上の追加層(e)をさらに含むことができる。

【0195】

追加層はフィルムの内側層および/または最外側層とすることができる。好ましくは、層(e)は内側層である。

【0196】

好ましくは、1つ以上の追加層(e)は少なくとも1つの内部PVDCバリア層(c)と好ましくは外側の芳香族(コ)ポリエステル層(b)との間に配置される。

【0197】

本明細書で使用した「アクリレート系樹脂」という語句は、ポリマーの主鎖を形成する繰返し単位の少なくとも1つにアクリレート部分を有するホモポリマー、コポリマーを指し、コポリマーには、例えば二元ポリマー、三元ポリマーなどが含まれる。一般に、アクリレート系樹脂はポリアクリル酸アルキルとしても公知である。アクリレート樹脂または

10

20

30

40

50

ポリアクリル酸アルキルは、当業者に公知のいずれの方法で調製されてもよい。本発明で使用するのためのそれらの樹脂の好適な例としては、カルボン酸官能基または好ましくは無水物官能基、イオノマーなどで場合によって改質されたエチレン／メタクリレートコポリマー（EMA）、エチレン／アクリル酸ブチルコポリマー（EBA）、エチレン／メタクリル酸（EMAA）、エチレン／メタクリル酸メチル（EMMA）が挙げられる。Arkema社によるLOTRYL 18 MA 002（EMA）、Du Pont社によるElvaloy AC 3117（EBA）、Du Pont社によるNucrel 1202HC（EMAA）、Du Pont社によるSurllyn 1061（イオノマー）など。

【0198】

10

本明細書で使用した「EVA」という用語は、エチレンおよび酢酸ビニルのコポリマーを指す。EVAはエチレンモノマーと酢酸ビニルモノマーから形成されたコポリマーであり、エチレン単位が多量に存在し、酢酸ビニル単位が少量存在し、カルボン酸官能基または好ましくは無水物官能基で場合によって改質されている。酢酸ビニルの典型的な量は約5から約20%の範囲であり得る。例としては、Exxon社によるEscorene FL0014、Du Pont社によるELVAX 3165およびTotal社によるEVA 1003 VN4である。

【0199】

追加層の組成に有用な「ポリオレフィン」は、エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマーであり、より好ましいのは、エチレン-アルファーオレフィンコポリマー、具体的には密度が約0.895から約0.925 g/cm³、より好ましくは約0.900から約0.920 g/cm³であるものおよびこれらのブレンドである。

20

【0200】

特に好ましいエチレンポリマーは、Dow社から供給されるAffinityまたはAttane、Exxon社から供給されるExceedおよびDex社から供給されるExactである。

【0201】

ポリオレフィンのうち、特に好ましいのは「ポリプロピレン」（PP）ホモポリマーまたはコポリマーである。PPホモポリマーは、0.890 g/cm³より高い密度、好ましくは0.895 g/cm³より高い密度および／または0.5から15 g/10分（230℃において、2.16 kg）、好ましくは1.0から10 g/10分、より好ましくは2.5から7.0 g/10分のメルトフローインデックスMFIを有するプロピレンポリマーを指す。

30

【0202】

PPコポリマーは、15%以下、好ましくは10%以下のエチレンまたはブテン含有量を有し、0.890 g/cm³より高い密度、好ましくは0.895 g/cm³より高い密度および／または0.5から15 g/10分（230℃において、2.16 kg）、好ましくは1.0から10 g/10分、より好ましくは2.5から7.0 g/10分のメルトフローインデックスMFIを有する、プロピレンとエチレンまたはブテンとのランダムコポリマー；エチレンコモノマーおよびブテンコモノマーの全量が18%以下、好ましくは14%以下である、ならびに／またはブテン／エチレン比が2より高く、好ましくは4より高く、0.890 g/cm³より高い密度、好ましくは0.895 g/cm³より高い密度および／もしくは0.5から15 g/10分（230℃において、2.16 kg）、好ましくは1.0から10 g/10分、より好ましくは2.5から7.0 g/10分のメルトフローインデックスMFIを有する、プロピレンとエチレンおよびブテンとのランダム三元ポリマーを指す。

40

【0203】

特に好ましいプロピレンポリマーはSolvay社によるELTEX PKS 607、Ineos社によるELTEX PKS 359またはPKS 350およびLyondell Basell社によるMoplen HP515Mである。

50

【0204】

層e)の厚さは、1から30ミクロン、より好ましくは1から20ミクロン、さらにより好ましくは1から10ミクロンの範囲内に含めることができる。

【0205】

本フィルムの好ましい実施形態において、これらの追加層e)は、場合によって、1つ以上のd)および／またはf)層が存在する場合これらと共に、基材のコーティングの間断熱層として働き、したがって高融点芳香族(コ)ポリエステル層b)からの過剰加熱からPVC熱分解性層を保護する。

【0206】

層間接着を改善するための追加の結合層f)が存在してよい。

10

【0207】

さらに、結合層f)も断熱層として働く。

【0208】

隣接する層の間に十分な接着が確保されない場合、結合層f)が各層の間に設置されてよい。接着樹脂は1種以上のポリオレフィン、1種以上の改質ポリオレフィンまたは前述のブレンドを含んでよい。それらの具体的ではあるが限定するものではない例としては、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-(メタ)アクリレートコポリマー、エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー、上記のカルボン酸官能基または好ましくは無水物官能基で改質された前述のいずれか、これらの樹脂のエラストマーおよびブレンドを挙げることができる。

20

【0209】

特に好ましい樹脂は三井化学社によるADMER NF 538E、Lyondell Basell社によるPlexar PX3227X09またはPlexar PX3227、Arkema社によるOREVAC 18211およびDuPont社によるBYNEL 3101またはBynel 39E660またはBynel CXA21E6787である。

【0210】

結合層f)は、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、およびスチレン-(エチレン-プロピレンゴム)-スチレンコポリマーからなる群から選択される少なくとも1種のスチレン系ポリマーを含んでよい。

30

【0211】

実施形態において、内側結合層は層重量に対して少なくとも5重量%の量のスチレン系ポリマーを含み、または層重量に対して5から100重量%もしくは8から100重量%もしくは10から100重量%もしくは10から90重量%もしくは10から80重量%もしくは10から60重量%もしくは10から40重量%もしくは10から30重量%もしくは10から25重量%もしくは10から20重量%もしくは10から15重量%の量のスチレン系ポリマーを含む。

【0212】

40

実施形態において、スチレン系ポリマーはスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-(エチレン-プロピレンゴム)-スチレンコポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のメンバーを含む。

【0213】

実施形態において、結合層f)はスチレン系ポリマーとアクリレート系ポリマーのブレンドを含む。スチレン系ポリマーはブレンドの5から95重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの5から95重量%を占め、スチレン系ポリマーおよびアクリレート系ポリマーは合わせて、ブレンドの少なくとも70重量%を占める。スチレ

50

ン系ポリマーはブレンドの5から40重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの60から95重量%を占めることができる。実施形態において、スチレン系ポリマーはブレンドの10から20重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの80から90重量%を占めることができる。

【0214】

実施形態において、結合層f)はスチレン系ポリマーと環式ポリマーのブレンドを含む。スチレン系ポリマーはブレンドの5から95重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの5から95重量%を占めることができ、スチレン系ポリマーおよび環式ポリマーは合わせて、ブレンドの少なくとも70重量%を占める。スチレン系ポリマーはブレンドの60から95重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの5から40重量%を占めることができる。スチレン系ポリマーはブレンドの80から90重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの10から20重量%を占めることができる。

10

【0215】

実施形態において、結合層f)はスチレン系ポリマーと改質ポリオレフィンのブレンドを含む。実施形態において、スチレン系ポリマーはブレンドの5から95重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンにブレンドの5から95重量%を占めることができ、スチレン系ポリマーおよび改質ポリオレフィンは合わせて、ブレンドの少なくとも70重量%を占める。スチレン系ポリマーはブレンドの5から40重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの60から95重量%を占めることができる。スチレン系ポリマーはブレンドの10から20重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの80から90重量%を占める。

20

【0216】

実施形態において、結合層f)はスチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマーおよび環式ポリマーのブレンドを含む。

【0217】

実施形態において、スチレン系ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、アクリレート系ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、環式ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、スチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマーおよび環式ポリマーは合わせて、ブレンドの少なくとも70重量%を占める。スチレン系ポリマーはブレンドの5から40重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの20から90重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの5から40重量%を占めることができる。スチレン系ポリマーはブレンドの10から20重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの30から80重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの10から20重量%を占めることができる。

30

【0218】

実施形態において、結合層f)はスチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマーおよび改質ポリオレフィンのブレンドを含む。実施形態において、スチレン系ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、アクリレート系ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、改質ポリオレフィンはブレンドの5から90重量%を占め、スチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマーおよび改質ポリオレフィンは合わせて、ブレンドの少なくとも70重量%を占める。スチレン系ポリマーはブレンドの5から40重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの20から90重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの5から40重量%を占めることができる。スチレン系ポリマーはブレンドの10から20重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの30から80重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの10から20重量%を占めることができる。

40

【0219】

実施形態において、結合層f)はスチレン系ポリマー、環式ポリマーおよび改質オレフィン共ポリマーのブレンドを含む。実施形態において、スチレン系ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、環式ポリマーはブレンドの5から90重量%を占め、改質オレ

50

フィンコポリマーはブレンドの 5 から 90 重量%を占め、スチレン系ポリマー、環式ポリマーおよび改質ポリオレフィンは合わせて、ブレンドの少なくとも 70 重量%を占める。スチレン系ポリマーはブレンドの 5 から 40 重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの 20 から 90 重量%を占めることができ、改質オレフィンコポリマーはブレンドの 5 から 40 重量%を占めることができる。スチレン系ポリマーはブレンドの 10 から 20 重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの 30 から 80 重量%を占めることができ、改質オレフィンコポリマーはブレンドの 10 から 20 重量%を占めることができる。

【0220】

実施形態において、結合層 f) はスチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマー、環式ポリマーおよび改質ポリオレフィンのブレンドを含む。スチレン系ポリマーはブレンドの 5 から 85 重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの 5 から 85 重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの 5 から 85 重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの 5 から 85 重量%を占めることができ、スチレン系ポリマー、アクリレート系ポリマー、環式ポリマーおよび改質ポリオレフィンは合わせて、ブレンドの少なくとも 70 重量%を占める。スチレン系ポリマーはブレンドの 10 から 40 重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの 10 から 40 重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの 10 から 40 重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの 10 から 40 重量%を占めることができる。スチレン系ポリマーはブレンドの 10 から 20 重量%を占めることができ、アクリレート系ポリマーはブレンドの 10 から 80 重量%を占めることができ、環式ポリマーはブレンドの 5 から 20 重量%を占めることができ、改質ポリオレフィンはブレンドの 10 から 80 重量%を占めることができる。

【0221】

結合層 f) が改質ポリオレフィンを含む場合、改質ポリオレフィンは、グラフト化無水物官能基、共重合無水物官能基およびポリオレフィンと無水物官能基を有する別のポリマーとのブレンドからなる群から選択された少なくとも 1 種のメンバーを含むことができる。

【0222】

結合層 f) がアクリレート系ポリマーを含む場合、アクリレート系ポリマーは、エチレン／アクリル酸メチルコポリマー、エチレン／アクリル酸エチルコポリマー、エチレン／アクリル酸ブチルコポリマーおよびエチレン／酢酸ビニルコポリマーからなる群から選択された少なくとも 1 種のメンバーを含むことができる。

【0223】

結合層 f) が環式ポリマーを含む場合、環式ポリマーは、エチレン／ノルボルネンコポリマーおよびエチレン／テトラシクロドデセンコポリマーならびに環式オレフィンポリマーからなる群から選択された少なくとも 1 種のメンバーを含むことができる。

【0224】

結合層 f) は、下記を含むポリマーブレンドを含んでよい。

- 少なくとも 1 種の改質エチレンーアルファーオレフィンコポリマー 50 % から 85 重量%、
- 酢酸ビニルの重量百分率が 6 % から 15 % の間である、少なくとも 1 種の改質エチレンおよび酢酸ビニルのコポリマー 50 % から 15 重量%、
- 好ましくは、
- 少なくとも 1 種の改質エチレンーアルファーオレフィンコポリマー 60 % から 80 重量%、
- 酢酸ビニルの重量百分率が 6 % から 15 % の間である、少なくとも 1 種のエチレンおよび酢酸ビニルコポリマー 40 % から 20 重量%、
- さらにより好ましくは、
- 少なくとも 1 種の改質エチレンーアルファーオレフィンコポリマー 65 % から 75 重

10

20

30

40

50

量％、

－ 酢酸ビニルの重量百分率が6％から15％の間である、少なくとも1種のエチレンおよび酢酸ビニルのコポリマー35％から25重量％。

【0225】

好ましい実施形態において、内側層は前記量の前記コポリマーからなる。

【0226】

改質エチレン－アルファ－オレフィンコポリマーは、一般にエチレンとブテン－1、ヘキセン－1、オクテン－1などの(C4－C10)－アルファ－オレフィンから選択された1種以上のコモノマーとのコポリマーを含み、コポリマーの分子は側鎖枝または架橋構造が比較的少ない長鎖を含む。

【0227】

本発明の第1の目的によるブレンドに使用することができる改質エチレン－アルファ－オレフィンコポリマーは、通常約0.900 g/cm³から約0.930 g/cm³の範囲の密度を有する改質線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、通常約0.930 g/cm³から約0.945 g/cm³の範囲の密度を有する改質線状中密度ポリエチレン(LMDPE)、ならびに約0.915 g/cm³より低い密度、典型的には0.868から0.915 g/cm³の範囲の密度を有する改質された非常に低い密度のポリエチレンおよび超低密度ポリエチレン(VLDPEおよびULDPE)など改質された不均質および均質なポリマーのうちから選択される。

【0228】

「改質エチレン－アルファ－オレフィンコポリマー」という用語は、すぐ下に定義されるように、無水物官能基をそれらにグラフトさせ、および／またはそれらと共重合させ、および／またはそれらとブレンドさせたエチレン－アルファ－オレフィンコポリマーを指す。

【0229】

好ましくは、このような改質ポリマーは、無水物官能基を単にブレンドさせたものとは対照的にグラフトさせたまたは重合させたものである。

【0230】

本明細書で使用した「改質された」という用語は、化学的誘導体、例えばポリマー上にグラフトさせたにせよ、ポリマーと共重合させたにせよ、1種以上のポリマーとブレンドさせたにせよ、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸などの無水物など任意の形の無水物官能基を有するものを指し、これらに由来する酸、エステルおよび金属塩などの官能基の誘導体も包含する。特に好ましいのは、無水マレイン酸グレードである。

【0231】

好ましい実施形態において、改質エチレン－アルファ－オレフィンコポリマーの密度は0.905 g/ccから0.927 g/ccの範囲、さらにより好ましくは0.910 g/ccから0.920 g/ccの範囲である。

【0232】

改質エチレン－アルファ－オレフィンコポリマーのメルトフローインデックスは、190℃において2.16 kg (ASTM D1238)で測定して、一般に2から10 g/10分の範囲、好ましくは少なくとも3 g/10分、さらにより好ましくは少なくとも4 g/10分である。

【0233】

特に好ましいのは、三井社から市販されているAdmer (登録商標) NF 538 E (無水物改質超低密度ポリエチレン、密度0.91 g/cc、190℃、2.16 kgでのメルトインデックス4.1 g/10分)およびAdmer (登録商標) NF 518 E (無水マレイン酸－改質ポリエチレン、線状低密度、密度0.91 g/cc、190℃、2.16 kgでのメルトインデックス3.1 g/10分)である。

【0234】

使用することができる他の市販樹脂は、例えばDuPont社によるBynel 4125 (190℃、2.16kgでのメルトフローインデックス2.5g/10分、密度0.926g/cc)、LyondellBasell社によるPlexar PX3243 (190℃、2.16kgでのメルトフローインデックス4.5g/10分、密度0.927g/cc)、Dow社によるAmplify TY 1354 (190℃、2.16kgでのメルトフローインデックス3.0g/10分、密度0.92g/cc)である。

【0235】

エチレン-酢酸ビニルコポリマー (EVA) はエチレンと酢酸ビニル (このモノマーは一般式: $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ で表される。) との間のコポリマーである。

10

【0236】

改質EVAコポリマーにおいて、エチレン単位は多量に存在し、酢酸ビニル単位は少量存在している。酢酸ビニルの典型的な量は約5から約20%の範囲であり得る。本発明の第1の目的によるブレンドでは、酢酸ビニルの重量百分率は6%から15%の間、好ましくは8%から13%の間としなければならない。

【0237】

このような樹脂のメルトフローインデックスは (ASTM D1238に従って、190℃、2.16kgで測定)、典型的には2.0から5.5g/10分、好ましくは2.5~4.5g/10分の範囲である。

【0238】

このような樹脂の融点は好ましくは87℃から100℃の範囲に含まれる。

20

【0239】

「改質エチレン-酢酸ビニルコポリマー」という用語は、すぐ下に定義されるように、無水物官能基をそれらにグラフトさせ、および/またはそれらと共重合させ、および/またはそれらとブレンドさせたエチレン-酢酸ビニルコポリマーを指す。

【0240】

好ましくは、このような改質ポリマーは、無水物官能基を単にブレンドさせたものとは対照的にそれらにグラフトさせたまたはそれらと重合させたものである。

【0241】

本明細書で使用した「改質された」という用語は、化学的誘導体、例えばポリマー上にグラフトさせたにせよ、ポリマーと共重合させたにせよ、1種以上のポリマーとブレンドさせたにせよ、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸などの無水物など、任意の形の無水物官能基を有するものを指し、これらに由来する酸、エステルおよび金属塩などの官能基の誘導体も包含する。特に好ましいのは、無水マレイン酸グレードである。

30

【0242】

例示的な市販の改質EVA樹脂は、DuPont社によるBynel 3101、DuPont社によるBynel 30E671、Arkema社によるOrevac 9314である。

【0243】

好ましくは、内側結合層で使用されるブレンドは、0.910から0.920g/ccの間の密度を有する少なくとも1種の改質エチレン-アルファ-オレフィンコポリマー65重量%から75重量%および酢酸ビニルの重量百分率が6%と15%の間、より好ましくは8%から13%の間である、少なくとも1種の改質エチレンおよび酢酸ビニルのコポリマー35重量%から25重量%を含む。

40

【0244】

一実施形態によれば、結合層f) は外側フィルム層に直接接着している。

【0245】

別の実施形態によれば、結合層 (f) はバリア層 (c) の各側面に直接接着している。2つの結合層 (f) の組成は、前記2つの結合層に隣接したさらなる層の化学的性質に

50

じて同じでも異なってもよい。好ましい実施形態において、P V D Cに隣接した結合層（f）は同じ組成を有する。

【0246】

別の実施形態によれば、結合層（f）は酷使層（d）または（d'）の1側面に直接接着している。

【0247】

内部P V D C層（c）とポリエステル層（b）との間に配置された1つ以上の追加層d）および／またはe）および／またはf）の厚さは、全フィルム厚さの少なくとも20%、好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも30%である。

【0248】

フィルム層すべてにおいて、ポリマー成分は、このような組成に通常含まれる添加剤を適当量含んでよい。これらの添加剤は好ましくは外側層または外側層の1つに含まれるものもあれば、好ましくは内側層に添加されるものもある。これらの添加剤としては、タルク、ワックス、シリカなどのスリップ剤および粘着防止剤、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、充填剤、顔料および染料、架橋阻害剤、架橋増強剤、紫外線吸収剤、臭気吸収剤、酸素捕捉剤、帯電防止剤、防曇剤または組成物、ならびに包装用フィルムの当業者に公知の同様な添加剤が挙げられる。

【0249】

本発明のフィルムの例示的で非網羅的な層序列をここに列挙する。

a / f / c / f / b、a / f / d / f / c / f / b、a / f / c / f / d / f / b、a / f / d' / c / d" / f / b、a / e / f / c / f / e / f / b、a / f / d' / f / c / f / f / d" / f / b、a / f / d' / f / c / f / d" / f / b a / e / f / c / f / b、a / f / c / f / e / b、a / f / b / f / c / f / e、a / f / b / f / e / f / c / f / e、a / f / b / f / e / f / c / f / d、a / f / c / f / b / f / e、a / f / c / f / e / f / b、a / f / b / f / e / f / c / f / d、a / f / d' / c / d" / f / e / b、a / e / f / d' / c / d" / f / e / b、…

ここで

- a、b、c、d、d'、d"、eおよびfは先に説明されたのと同じ意味を有し、
- 同じ文字が序列に1回を超えて記載されているとき、これらの文字は同一または異なる化学的性質を有する層を表すことができる。

【0250】

本発明のフィルムに好ましい層序列は次に記載するものである：a / f / c / f / b、a / f / d / f / c / f / b、a / f / c / f / d / f / b、a / f / d' / c / d" / f / b、a / e / f / c / f / e / f / b、a / f / d' / f / c / f / f / d" / f / b、a / f / d' / f / c / f / d" / f / b a / e / f / c / f / b、a / f / c / f / e / b、a / f / c / f / e / f / b、a / f / d' / c / d" / f / e / b、a / e / f / d' / c / d" / f / e / b。

【0251】

本発明のフィルムに最も好ましい層序列は次に記載するものである：a / e / f / c / f / e / f / b、a / f / d' / c / d" / f / b、a / f / d' / f / c / f / f / d" / f / b、a / f / d' / f / c / f / d" / f / b、a / f / d' / c / d" / f / e / b、a / e / f / d' / c / d" / f / e / b。

【0252】

本発明によるフィルムは熱収縮性である。すなわち、これらは85℃における自由収縮（%）が（ASTM D2732に従って。）LD方向およびTD方向のそれぞれにおいて少なくとも10%、好ましくは85℃において少なくとも15%、さらにより好ましくは少なくとも20%であり、ならびに85℃における全自由収縮率が少なくとも45%、好ましくは少なくとも55%、さらにより好ましくは少なくとも60%である。

【0253】

本発明によるフィルムは、本明細書の実験の部に説明されているように測定されて、最

10

20

30

40

50

大収縮張力がLDおよびTDのそれぞれにおいて少なくとも 20 kg/cm^2 であり、好ましくはLDおよびTDのそれぞれにおいて少なくとも 25 kg/cm^2 であり、より好ましくはLDおよびTDの一方において少なくとも 25 kg/cm^2 であり、かつ、2つの方向のうちの他方において 30 kg/cm^2 より高い。

【0254】

本発明によるフィルムは、最大収縮張力が2つの方向LDおよびTDの少なくとも1方向において最大でも 55 kg/cm^2 、好ましくは 50 kg/cm^2 、さらにより好ましくは 45 kg/cm^2 である。

【0255】

本発明によるフィルムは、本明細書の実験の部に説明されているように測定されて、 5°C における残留収縮張力がLDおよびTDのそれぞれにおいて少なくとも 25 kg/cm^2 、好ましくは少なくとも 27 kg/cm^2 、より好ましくは少なくとも 30 kg/cm^2 である。

【0256】

本発明のフィルムは非常に良好な加工性を示し、両方向における高配向比に耐えることができる。

【0257】

さらに、本発明のフィルムはこれらの剛性のため、当技術分野において公知のいずれの印刷方法でも印刷することができる。

【0258】

本発明のフィルムには良好な光学特性が付与されている。

【0259】

特に、本フィルムは、ASTM D1003に従って測定して、収縮前のヘイズ値が20%より低い、好ましくは15%より低い、より好ましくは12%より低いことを特徴とする。

【0260】

さらに、本フィルムは、ASTM D2457に従って測定して、収縮前の光沢値が110 g. u. より高い、好ましくは120 g. u. より高い、さらにより好ましくは130 g. u. より高いことを特徴とする。

【0261】

本フィルムの特に好ましい実施形態は次に記載するものである。

i) 多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、1つの外側ヒートシール性層(a)、ヒートシール性層(a)に直接接着させていない1つの外側層(b)であり、 225°C より高い融点を有する1種以上の芳香族(コ)ポリエステルを含む層(b)、ポリ塩化ビニリデンからなる少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)を含み、前記フィルムが

- A) 85°C における全自由収縮率が少なくとも45%である、ならびに
- B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも 20 kg/cm^2 である、ならびに
- C) 5°C における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも 25 kg/cm^2 である

ことを特徴とし、全自由収縮率はASTM D2732に従って測定され、最大収縮張力および残留収縮張力は本明細書の方法に従って測定されるフィルム、または

ii) 多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、1つの外側ヒートシール性層(a)、ヒートシール性層(a)に直接接着させていない1つの外側層(b)であって、層(b)が芳香族(コ)ポリエステルを含む唯一の層であり、ならびに前記層(b)が 225°C より高い融点を有する1種以上のポリエチレンテレフタレート

10

20

30

40

50

を含み、

ポリエチレンテレフタレートのフィルム全体に対する重量百分率が少なくとも15%である層(b)、

ポリ塩化ビニリデンからなる少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)

を含み、

前記フィルムが、

— A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも45%である、ならびに

— B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも20 kg/cm²である、ならびに

— C) 5℃における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²である 10

ことを特徴とし、全自由収縮率はASTM D2732に従って測定され、最大収縮張力および残留収縮張力は本明細書の方法に従って測定されるフィルム、または

iii) 多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、

1つの外側ヒートシール性層(a)、

ヒートシール性層(a)に直接接着させていない1つの外側層(b)であり、

層(b)が芳香族(コ)ポリエステルを含む唯一の層であり、ならびに

前記層(b)が225℃より高い融点を有する1種以上のポリエチレンテレフタレートを含み、ならびに

ポリエチレンテレフタレートのフィルム全体に対する重量百分率が少なくとも5%である層(b)、 20

ポリ塩化ビニリデンからなる少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)、

同じ組成を有し、脂肪族および芳香族ポリアミドのブレンドを少なくとも90重量%含む、少なくとも2つの内部耐酷使層(d')および(d'')であって、同じ組成を有し全フィルムにおける前記ポリアミドの重量百分率は20%から50%の間である層(d')および(d'')

を含み、

前記フィルムが、

— A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも45%である、ならびに

— B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも20 kg/cm²である、ならびに 30

— C) 5℃における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも25 kg/cm²である

ことを特徴とし、全自由収縮率はASTM D2732に従って測定され、最大収縮張力および残留収縮張力は本明細書の方法に従って測定されるフィルム、または

iv) 多層共押出二軸配向バリア熱収縮性包装用フィルムであって、

1つの外側ヒートシール性層(a)、

ヒートシール性層(a)に直接接着させていない1つの外側層(b)であって、

層(b)が芳香族(コ)ポリエステルを含む唯一の層であり、

前記層(b)が225℃より高い融点を有する1種以上のポリエチレンテレフタレートを含み、 40

ポリエチレンテレフタレートのフィルム全体に対する重量百分率が少なくとも5%である層(b)、

ポリ塩化ビニリデンからなる少なくとも1つの内部ガスバリア層(c)

を含み、

耐酷使層d)、追加層e)および結合層f)のうちから選択された1つ以上のさらなる層が少なくとも1つの内部PVD層(c)と外側ポリエステル層(b)との間に配置され、前記間に配置された層の全厚がフィルムの全厚の少なくとも20%であり、

前記フィルムが、

— A) 85℃における全自由収縮率が少なくとも45%である、ならびに 50

ー B) 最大収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも 20 kg/cm^2 である、ならびに

ー C) 5°C における残留収縮張力が長手方向および横方向のそれぞれにおいて少なくとも 25 kg/cm^2 である

ことを特徴とし、全自由収縮率は ASTM D 2732 に従って測定され、最大収縮張力および残留収縮張力は本明細書の方法に従って測定されるフィルム。

【0262】

本発明の第2の目的は、ヒートシール性層が最内側層であるシームレスチューブ形状の包装用物品、またはパウチもしくは袋などの柔軟容器形状の包装用物品であって、第1の目的によるフィルムを含む物品である。

10

【0263】

シームレスチューブの形状の物品は後述のように、先に定義された本フィルムの層を丸ダイに通して押出コーティングし、続いて場合による照射およびトラップ気泡配向 (trapped bubble orientation) によって製造することができる。

【0264】

得られたシームレスチューブを直接加工して、柔軟包装容器を提供することができ、または代替として、巻いてロールにされるまたはさらに再加工される前にスリットすることによってフラットフィルムに転換することができる。

【0265】

柔軟容器は、フィルムをこれ自体にヒートシールすることによって得られる。

20

【0266】

フィルムをセルフシールして、本発明による柔軟容器を形成することは、フィンシールおよび/またはラップシール様式で、好ましくはヒートシール性層をこれ自体にヒートシールさせることによって、すなわちフィンシール様式で実施することができる。

【0267】

熱収縮性柔軟容器は、エンドシール袋 (ES)、サイド (または横 TS 方向。) シール袋またはパウチの形をとることができる。

【0268】

一実施形態において、柔軟容器はシームレスチュービングから作製されたレイフラットのエンドシール袋であり、エンドシール袋はオープントップ、第1および第2の折り返されたサイドエッジ、ならびに袋の底に沿ったエンドシールを有する。

30

【0269】

一実施形態において、柔軟容器はシームレスチュービングから作製されたレイフラットのサイドシール袋であり、サイドシール袋はオープントップ、折り返されたボトムエッジ、ならびに第1および第2のサイドシールを有する。

【0270】

一実施形態において、柔軟容器はシームレスチュービングから作製されたレイフラットのV字形サイドシール袋であり、サイドシール袋はオープントップ、折り返されたボトムエッジ、ならびに第1および第2のサイドシールを有する。前記第1および第2のサイドシールは、オープントップに対して完全に曲げることができ、したがって三角形もしくはほとんど三角形の袋をもたらす、または好ましくは、部分的にまっすぐで (すなわち、オープントップと直角をなす。)、部分的に曲げることができ、より台形様の形状をもたらすことができる。

40

【0271】

一実施形態において、柔軟容器は2枚のフラットフィルムを互いにヒートシールすることによって作製されたレイフラットのパウチであり、パウチはオープントップ、第1のサイドシール、第2のサイドシールおよびボトムシールを有する。

【0272】

柔軟容器は少なくとも1つの裂け目 (tear initiator) を場合によって含む。

50

【0273】

本発明のフィルムはロールで提供され、例えばULMA社から供給されるFlow Wrapper (HFFS)などの従来の横型機械でパウチとして形成され得る。この種類の包装機では、製品は、製品の周りで収縮させ、2つの横シールおよび1つの長手シールの3つのシールを有するパウチに包装される。

【0274】

パウチは、例えばVertical Form Fill Seal (VFFS) 包装システムに従って充填する直前に形成することもできる。VFFS方法は当業者に公知であり、例えばUS4589247に記載されている。製品は中央の縦型充填チューブを通して、長手方向および横方向にこの下端でシールされて形成された管状フィルムに導入される。次いで、管状セグメントの上端をシールし、パウチをこの上の管状フィルムから切り離すことによってパウチが完成される。

10

【0275】

当技術分野において公知である他の袋およびパウチ作製方法は、本発明による多層フィルムから入れ物または容器を作製するように容易に適応され得る。

【0276】

本発明の第3の目的は、第2の目的による包装用物品および前記物品に包装されている製品を含むパッケージである。

【0277】

包装する際に、製品は本発明のフィルムで作製された熱収縮性袋に充填され、袋は通常は排気され、このオープンエンドはヒートシールするまたは例えば金属のクリップを利用することによって閉じられる。この方法は、排気およびクリップの利用またはヒートシールが自動的に行われる真空槽内で実施されることが有利である。袋が槽から取り出された後、熱を加えることによって熱収縮させる。このことは、例えば充填した袋を湯浴に浸漬しまたはこれを湯のシャワーまたは熱空気トンネルに通して運搬することによって、または赤外線によって行うことができる。熱処理によって、この中に包装される製品の輪郭にぴったりと一致する気密なラッピングが作られる。

20

【0278】

食品および非食品を包装する一般的方法は、Horizontal Form-Fill-Seal (HFFS) またはVertical Form-Fill Seal (VFFS) 機などの製袋充填機で作製されたパウチを用いて行われる。

30

【0279】

横型または縦型のFFS機は、典型的にはフィルムのフラットウェブを管状構造に形成するための形成機、管状構造におけるフィルムの重なり合った長手方向エッジをシールする長手シール機、製品を管状フィルムに次から次へと好適に間隔を置いた形状で給送するためのコンベヤーまたはVFFS機の場合に給送チューブおよび管状フィルムを幅方向においてシールして、製品を別々のパッケージに分離する横シール機を含む。

【0280】

横シール機は、先頭のパウチのボトムと後続のパウチのフロントを同時にシールし、2つのシールおよび先頭のパッケージをフロントがシールされたチュービングから切り離すように操作されてよい。

40

【0281】

代わりに、HFFS方法では、横シール機は、先頭のパッケージを後続の管状部分から切り離すように操作されてよく、前記管状部分のフロントをシールすることによって、次の先頭のパウチのボトムがシールされる。このように、包装される製品が入っている先頭のパウチは長手シールおよび唯一の横シールを有する。次いで、第2の横シールがパウチを密閉する前にパウチを真空にすることができる。また、この場合、本発明の配向された熱収縮性熱可塑性フィルムは包装材料として使用され、次いで真空にしたパッケージは収縮されて、所望の外観を達成する。

【0282】

50

F F S方法では、横シールは常にフィンシールであるが、長手シールはフィンシールまたはラップシール、すなわちフィルムの最内側ヒートシール性層が同じフィルムの最外側層にシールされているシールとすることができる。

【0283】

熱可塑性包装材料、特にヒートシール性層に使用されるポリマーは、高シール強度をもたらすように選択される。このことによって、実際に、偶発的な開封または漏出なしに、最終の柔軟容器が、包装された製品を外部の環境から適切に保護することが保証される。

【0284】

最外側層または外部層も、シールするステップにおけるこの耐熱性について慎重に選択されなければならない。例えば、この層のために、シールする温度より高い融点を有するポリマーを選択することが有利である。

10

【0285】

本発明のフィルムからのバリア熱収縮性袋は、好ましくは食品包装、具体的には肉、家禽、チーズ、加工および燻製肉、豚肉ならびに子羊肉に幅広い用途を有する。フィルムの収縮特性は、実際に、製品の周りで袋が完全に収縮することを保証するものであり、その結果袋は皺にならず、したがって見栄えの良いパッケージを提供し、またドリップ損失も低減する。袋は、充填、排気、シール、閉鎖、熱収縮、箱詰め、輸送、荷下ろしおよび小売りスーパーマーケットでの貯蔵というプロセスを物理的に耐えるために適当な耐酷使用性を有し、またこの充填プロセスも改善するのに十分な剛性を有する。

20

【0286】

本発明の第4の目的は、本発明の第1の目的によるフィルムの製造方法である。

【0287】

本発明による製造方法は、熱不安定性P V D C系バリア層(c)を含む基材を温和な温度および条件下で共押出し、その後より高い温度で加熱して、高融点芳香族(コ)ポリエステル層(b)を含む一続きの層で基材をコーティングする。

【0288】

このようにして、本出願人は断熱押出ダイを使用しなくてもP V D Cバリア層(c)の熱劣化を防止することができた。新規方法は、経費を要する生産サイクルの中断を回避し、P V D C燃焼に関連した有害ガスの発生を防止することが有利である。

30

【0289】

本フィルムが1つより多い内部P V D Cガスバリア層(C)を含む場合、これらはすべて、好都合には基材構造内に配置される。

【0290】

このようにして、本出願人は伝統的な孤立していない押出ダイを使用して、P V D Cバリア層(c)の熱劣化を防止することができた。

【0291】

したがって、本発明の第1の目的のフィルムを製造する方法は下記のステップを含む。

- 少なくとも1つのシーラント層a)をチューブの内側に設け、またP V D Cを含むバリア層c)を設けた管状基材を丸ダイに通して共押出しするステップ、
- 押出し後、この基材チューブを5〜15℃の間の温度、好ましくは8〜10℃でクエンチするステップ、
- 基材を少なくとも1つの層b)を含むコーティングで押出コーティングし、これにより非配向管状フィルムを得るステップ、
- 非配向管状フィルムを5℃から30℃の間、好ましくは20から30℃の間の温度でクエンチするステップ、
- 管状フィルムを、層を構成するポリマー樹脂すべてのT_gを超え、かつ、使用される樹脂のうちの少なくとも1種の融点を下回る温度に加熱するステップ
- 管状フィルムを長手方向および横方向のそれぞれにおいて約2から約6、好ましくは3から5の間、さらにより好ましくは3.1から4.5の間の配向比で二軸配向するステップ

40

50

ー 配向された管状フィルムを好ましくは冷気中、4℃から30℃、好ましくは5℃から10℃の温度でクエンチするステップ。

【0292】

この方法と層構成の組合せは、高温で分解する傾向があるPVCおよびこのコポリマーなどのバリア樹脂を含む本発明のフィルムを調製するのに特に有利であることが明らかになった。

【0293】

好ましくは、本発明による方法は下記のステップを含む。

ー 少なくとも1つのシーラント層a)をチューブの内側に設け、PVCを含む少なくとも1つのバリア層c)を設け、また耐酷使層d')を好ましくはシーラント層a)とPVCバリア層c)との間に場合によって設けた管状基材を丸ダイに通して共押出しするステップ、

ー 押出し後、このような基材チューブを5～15℃の間の温度、好ましくは8～10℃でクエンチするステップ、

ー 基材を少なくとも1つの層b)および場合によって耐酷使層d'')を含むコーティングで押出コーティングし、したがって非配向管状フィルムを得るステップ、

ー このような非配向管状フィルムを5℃から30℃の間、好ましくは20から30℃の間の温度でクエンチするステップ、

ー 管状フィルムを、層を構成するポリマー樹脂すべてのT_gを超え、使用される樹脂のうちの少なくとも1種の融点を下回る温度に加熱するステップ、

ー 管状フィルムを長手方向および横方向のそれぞれにおいて約2から約6、好ましくは3から5の間、さらにより好ましくは3.1から4.5の間の配向比で二軸配向するステップ、ならびに

ー 配向された管状フィルムを好ましくは冷気中、4℃から30℃、好ましくは5℃から10℃の温度でクエンチするステップ。

【0294】

本発明による別の方法は下記のステップを含む。

ー 少なくとも1つのシーラント層a)、PVCを含む少なくとも1つのバリア層c)および場合によって耐酷使層d')を設けたフラット基材をフラットダイに通して共押出しするステップ、

ー 押出し後、この基材を5～15℃の間の温度、好ましくは8～10℃でクエンチするステップ、

ー 基材を少なくとも1つの層b)および場合によって耐酷使層d'')を含むコーティングで押出コーティングし、これにより非配向フラットテープを得るステップ、

ー この非配向テープを5℃から30℃の間、好ましくは20から30℃の間の温度でクエンチするステップ、

ー テープを、層を構成するポリマー樹脂すべてのT_gを超え、かつ、使用される樹脂のうちの少なくとも1種の融点を下回る温度に加熱するステップ、

ー テープをテンターフレームにより逐次的にまたは同時に、好ましくは同時に長手方向および横方向のそれぞれにおいて約2から約6、好ましくは3から5の間、さらにより好ましくは3.1から4.5の間の配向比で二軸配向するステップ、ならびに

ー 配向されたフィルムを好ましくは冷気中、4℃から30℃、好ましくは5℃から10℃の温度でクエンチするステップ。

【0295】

多層基材は、ポリマー溶融物をテープまたはチューブに造形することを可能にするフラットフィルムダイまたは円形フィルムダイを使用して、例えばUS3891008に記載のように共押出により製造され得る。

【0296】

好ましい方法によれば、多層基材は丸ダイを通して共押出されて、溶融ポリマー材料のチューブが得られ、膨張させることなく押出直後にクエンチされ、場合によって架橋され

10

20

30

40

50

る。

【0297】

基材の共押出は一般に250℃以下、好ましくは160から240℃、好ましくは170から230℃の温度で行われる。

【0298】

コーティングステップは、残りの層すべてを完全に共押出し、これらのすべてを互いに積み重ねて第1の共押出ステップで得られたクエンチされたチューブに同時に接着させることによって同時に行われることができ、またはこのコーティングステップを、加えられる層の数と同じ回数繰り返して行うことができる。

【0299】

基材のコーティングは、一般にコーティングの樹脂を最高で280℃、典型的には200℃から270℃の温度で加熱することによってもたらされる。

【0300】

押出コーティングにおいて、チューブの形を維持し、これが崩壊するのを回避するために、チューブを若干膨張させることとなる。

【0301】

次いで、場合によって架橋させたテープまたはチューブは二軸配向される。

【0302】

チューブの場合に、配向は好ましくはいわゆるトラップ気泡方法に従ってもたらされる。チューブは、典型的にはチューブを湯浴に通すまたは代わりにIRオーブンもしくは熱空気トンネルに通すことによって、使用される樹脂すべてのT_gを超え、使用される樹脂の少なくとも1種の融点を下回る温度に加熱され、やはりこの温度で内部空気圧によって膨張されて、横方向の配向が得られ、こうして得られた「トラップ気泡」を保持する異周速のピンチロールによって膨張されて、長手方向の配向が実現する。

【0303】

チューブまたはテープの加熱温度は、チューブ内の各樹脂の性質および量、チューブの厚さ、当業者に公知の達成されるべき配向比などのいくつかの要因に応じて70から98℃の範囲である。

【0304】

本発明のフィルムの典型的な配向比は、長手方向および横方向のそれぞれにおいて約2から約6の間、好ましくはそれぞれにおいて3から5の間に、さらにより好ましくはそれぞれにおいて3.1から4.5の間に含めることができる。

【0305】

延伸された後、フィルムは好ましくは冷気中、4から30℃の間、好ましくは5から10℃の間の温度ですぐに冷却され、同時にこの延伸された寸法を実質的に保持して、フィルムの分子をこれらの配向された状態でともかく凍結し、さらなる加工のために巻かれる。

【0306】

好ましい実施形態において、本発明の第1の目的によるフィルムは押出コーティングと、その後に続くトラップ気泡配向により製造される。

【0307】

代わりに、本発明によるフィルムは、フラット押出コーティングおよび同時または逐次的にテンターフレーム方法による二軸延伸によって得ることができる。

【0308】

好ましい実施形態において、本発明の第1の目的によるフィルムは丸ダイ押出コーティング、その後に続くトラップ気泡配向方法により製造される。

【0309】

本製造方法は、構造層（少なくともシーラント層a）およびPVDCバリア層c）の一部を共押出し、その後これに、少なくとも芳香族（コ）ポリエステル層b）および場合による残りの層を含むコーティングを押出コーティングで被着させることによる、第1の

10

20

30

40

50

基材の調製を含む。

【0310】

好ましくは、耐酷使層d)、追加層e)および結合層f)のうちから選択された1つ以上のさらなる層は、最終フィルムの酷使性能を改善し、隣接する層を接着し、P V D Cバリア層c)の断熱に寄与することを目標として、基材および／またはコーティング中に存在している。

【0311】

これらの層は基材および／またはコーティングに好適に配置され、したがってガスバリア層(c)とポリエステル層(b)との間に配置されている積み重ねた保護層をもたらす。好ましくは、前記間に配置された層の全厚はフィルムの全厚の少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも30%である。

10

【0312】

望むなら、機械的特性および配向性を改善するために、フィルムまたはこの一部分は化学的にまたは好ましくは照射によって架橋されてよい。典型的には架橋を生じるために、基材またはコーティングされた基材は、好ましくは電子加速器を使用して、好適な放射線量の高エネルギー電子線で処理され、用量レベルは標準線量測定方法で決定される。所望の特性に応じて、この放射線量は約20から約200 k G y、好ましくは約30から約150 k G yとさまざまであり得る。

【0313】

V a n d e r G r a f f 発電機または共振変圧器などの他の加速器を使用してよい。

20

【0314】

いずれの電離放射線を使用してもよいので、放射線は加速器による電子に限定されない。

【0315】

本発明の第1の目的によるフィルムは好ましくは照射されない。これは、具体的には本明細書に記載された少なくとも1つの耐酷使層d)がフィルム構造に存在している場合である。

【0316】

このような場合、フィルムは既に、容易に配向され、包装プロセスおよびこのようにして得られたパッケージの取扱いに耐えるのに適した機械的特性を有し、照射される必要がない。有利には、非照射フィルムはよりよいシール性を有することとなる。

30

【0317】

最も好ましい実施形態において、層(d')および(d'')が両方共少なくとも1種のポリアミドを含み、フィルム全体における層d')およびd'')のポリアミド樹脂の合計の重量百分率は10%55%の間、好ましくは15%から50%の間、より好ましくは20%から50%の間、さらにより好ましくは20%から45重量%の間に含まれる。

【0318】

この高量のポリアミドは高い耐酷使性をこれらの熱収縮性フィルムに付与するのに望ましく、この層構成と共に本明細書に記載されている方法を使用することによって、高量のポリアミドを、加工安定性および収縮特性に影響を及ぼすことなく組み入れることができることが明らかになった。こうして得られたフィルムはまた、容易に配向された。

40

【0319】

本発明のフィルムは非常に良好な加工性を示し、高配向比に耐えることができる。

【0320】

本発明のフィルムは容易に印刷され得る。

【0321】

本発明のフィルムを印刷する方法としては、当技術分野において周知であるプラスチック材料の従来の任意の印刷方法が挙げられる。

【0322】

50

本明細書に記載されている方法のいずれか1つに従って得ることができるフィルムも本発明の目的である。

【0323】

本発明の第5の目的は、以下の実験が例示するようにドリッピング製品、好ましくは生鮮肉または加工肉を包装するための本発明の第1の目的によるフィルムの使用である。

【実施例】

【0324】

本発明は、以下の実施例を参照することによってさらに理解され得る。実施例は例示するものにすぎず、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきでない。

【0325】

以下の実施例において、下記の表1に示されたポリマーを使用した。

【0326】

【表 1】

表1

販売名、供給業者	化学的性質	頭字語	特性およびパラメータ
AFFINITY PL 1281 G1, DOW	ポリエチレン、非常に低い密度 のエチレン/オクテンコポリマー-分枝状 、シングルサイト	VLDPE1	コモノマー含有量13%、マルチフローレ-ト(条件190°C/02.16kg(E)) 6g/10分、融点99°C
AFFINITY PL 1845 G, DOW	ポリエチレン、非常に低い密度 のエチレン/オクテンコポリマー-直鎖状 、シングルサイト	VLDPE2	密度0.91g/cm ³ 、マルチフローレ-ト (条件190°C/02.16kg(E)) 3.5g/10分
QUEO 1007 Borealis	ポリエチレン、非常に低い密度 のエチレン/オクテンコポリマー-直鎖状 、シングルサイト	VLDPE3	密度0.910g/cm ³ 、マルチフローレ-ト (条件190°C/02.16kg(E)) 6.6g/10分
AFFINITY PL 1881 G, DOW	ポリエチレン、非常に低い密度 のエチレン/オクテンコポリマー-分枝状 、シングルサイト	VLDPE4	密度0.904g/cm ³ 、マルチフローレ-ト (条件190°C/02.16kg(E)) 1g/10分、融点100°C、 ビーカー軟化点88°C
AFFINITY PL 1880 G, DOW	ポリエチレン、非常に低い密度 のエチレン/オクテンコポリマー-分枝状 、シングルサイト	VLDPE5	密度0.902g/cm ³ 、マルチフローレ-ト (条件190°C/02.16kg(E)) 1.1g/10分、融点99°C、 ビーカー軟化点86°C
ADMER NF 538E, Mitsui Chemical	無水マレイン酸-改質ポリエチレン、 非常に低い密度	VLDPE-mod	密度0.91g/cm ³ 、マルチフローレ-ト (条件190°C/02.16kg(E)) 4.1g/10分、ビーカー軟化点8°C
EXCEED 2018CA, ExxonMobil	ポリエチレン、線状低密度エチレン/ ヘキセンコポリマー-線状、シングルサイト	LLDPE	密度0.918g/cm ³ 、マルチフローレ-ト (条件190°C/02.16kg(E)) 2g/10分、融点108°Cおよび 118°C

10

20

30

40

Plexar PX3227X09, Lyondell Basell	無水マレイン酸-改質ホ [○] リエチレン、 線状低密度ブ [○] レント [○] -ゴ [○] ムで 改質	LLDPE-mod	密度0.913g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 1.70g/10分、融点124°C	10
ELVAX 3165, DuPont	エチレン/酢酸ビ [○] ニコホ [○] リマー	EVA1	コモ [○] マー含有量18%; 密度0.94g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 0.7g/10分、融点87°C	
ELVAX 3170, DuPont	エチレン/酢酸ビ [○] ニコホ [○] リマー	EVA2	コモ [○] マー含有量18% 密度0.94 g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 2.5g/10分、融点90°C	
1003 VN4, Total Petrochemicals	エチレン/酢酸ビ [○] ニコホ [○] リマー	EVA3	コモ [○] マー含有量13.5%、メルトフロー レート(条件190°C/02.16kg(E)) 0.38g/10分、融点93°C	20
OREVAC 18211, Arkema	無水マレイン酸-改質エチレン/酢酸 ビ [○] ニコホ [○] リマー	EVA-mod1	コモ [○] マー含有量25%、 密度0.95g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 3.5g/10分、融点72°C	30
BYNEL 3101, DuPont	酸/アクリレート改質エチレン/酢酸 ビ [○] ニコホ [○] リマー	EVA-mod2	コモ [○] マー含有量18.4% 密度0.943g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 3.2g/10分、融点87°C、 ビ [○] カー軟化点65°C	
BYNEL CXA 21E787 DuPont	無水マレイン酸-改質エチレン/ アクリル酸メチルホ [○] リマー	EMA-md	密度0.930g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 1.6g/10分、融点92°C、 ビ [○] カー軟化点57°C	40

NUCREL 1202 HC DuPont	エチレン/メタクリル酸コポリマー	EMAA	コモノ含有量12%、 密度0.94g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 最低-1.2-最高1.8g/10分、 融点95°C	10
IXAN PV910, Solvin	塩化ビニリデン/アクリル酸メチル コポリマー-安定化	PVDC-MA	かさ(見かけ)密度 最低 0.78g/cm ³ 、コモノ含有量8.1% 、密度1.71g/cm ³ 、粘度 相対 最低-1.44-最高1.48、粘度 溶液 1.46mPA.秒	
AFFINITY PL 1880 G, DOW	ポリエチレン、均質エチレン-アルファ- オレフィン、エチレン/オクテンコポリマー	EA01	密度0.902g/cm ³ 、メルトフローレート (条件190°C/02.16kg(E)) 1.1g/10分、融点99°C、 ビーカー軟化点86°C	20
ULTRAMID C 33 L01, BASF	ポリアミド-6/66、潤滑ポリ (カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/ アジピン酸)	PA6/66	密度1.12g/cm ³ 、融点196°C	30
Grivory G21 Natural, EMS-Grivory	ポリアミド、非晶質ポリ (ヘキサメチレンジアミン/イソフタル酸/ テレフタル酸)	PA6I/6T	密度1.82g/cm ³ 、ガラス転移 温度125°C、メルトフローレート (条件275°C/5kg) 20g/10分	
RAMAPET N180, Indorama	ポリエステル、テレフタル酸、イソフタル酸 およびモノエチレングリコールの コポリマー	PET1	密度 固体状態ペレット 1.4g/ cm ³ 、固有粘度0.80dl/g、ガラス 転移温度78°C、融点245°C	40
Ramapet N1, Indorama	ポリエステル、テレフタル酸、イソフタル酸 およびモノエチレングリコールの コポリマー	PET2	密度 固体状態ペレット 1.39g/cm ³ 、固有粘度0.80dl/g、 ガラス転移温度78°C、 融点247°C	

Artenius Global, Artenius	ポリエチレンテレフタレート	PET3	かさ(見かけ)密度0.84g/cm ³ 、 密度1.39g/cm ³ 粘度 溶液0.82mPa.秒、 融解範囲240-250°C
------------------------------	---------------	------	---

【0327】

本発明による実施例および比較例は表2にまとめられている。

【0328】

比較例2のフィルムは、本芳香族(コ)ポリエステル外側層の代わりにポリアミド外側層を有するフィルムを調製するEP2030784に示された方法に従って製造された。特に、EP2030784の実施例1に記載された方法は、基材をPVCおよび外側ポリアミド層を両方含むコーティングと共に押出コーティングするステップを含む。さらに、比較例2のフィルムは、バリアと外側層との間に、全フィルム厚さの約9.7%の厚さ、すなわちEP2030784およびWO2005011978で開示された先の同様のフィルムの対応する介在層に用いられた範囲内の厚さを有する積み重ねた断熱層を含む。下記の実験データから理解することができるように、先行技術の教示は本フィルムの製造を可能にするものではなく、実際にはPVCおよび高融点ポリマー層が共押出されているEP2030784で開示された押出コーティングも、もっともらしくWO2005011978で教示されている共押出も、PVC熱不安定性層を損傷から守っていない。

【0329】

10

20

【表 2】

表2

実施例	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
層	全厚 60.1 μm	全厚 90 μm	全厚 74.9 μm	全厚 50.1 μm	全厚 59.9 μm
層1 ヒートシーラント	80% VLDPE1 20% VLDPE2 (7.8 μm)	80% VLDPE1 20% VLDPE2 (13.8 μm)	80% VLDPE1 20% VLDPE2 (11.9 μm)	80% VLDPE1 20% VLDPE3 (9.7 μm)	80% VLDPE1 20% VLDPE2 (8.1 μm)
層2	80% EAO1 20% LLDPE (8.8 μm) (追加、e)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (8.7 μm) (結合、f)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (8.5 μm) (結合、f)	60% EAO1 40% EMAA (14.9 μm) (追加、e)	80% VLDPE5 20% LLDPE (16.1 μm) (追加、e)
層3	100% EVA2 (3.9 μm)(結合、f)	90% PA6/66 10% PA6I/6T (17.7 μm) (耐酷使性、d')	90% PA6/66 10% PA6I/6T (11.9 μm) (耐酷使性、d')	100% EVA1 (7.5 μm) (結合、f)	100% EVA2 (5.00 μm) (追加、e)
層4	100% PVDC-MA (5.4 μm) (ハ ^o リ ^o 、c)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (5.2 μm) (結合、f)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (5.1 μm) (結合、f)	100% PVDC-MA (4.7 μm) (ハ ^o リ ^o 、c)	100% PVDC-MA (5.5 μm) (ハ ^o リ ^o 、c)
層5	100% EVA2 (3.9 μm) (結合、f)	100% PVDC-MA (4.8 μm) (ハ ^o リ ^o 、c)	100% PVDC-MA (4.7 μm) (ハ ^o リ ^o 、c)	100% EVA1 (7.5 μm) (結合、f)	100% EMA-md (7.1 μm) (結合、f)
層6	100% EAO1 (7.8 μm)(追加、e)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (3.5 μm) (結合、f)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (3.4 μm) (結合、f)	70%VLDPE4 30% EVA3 (9.3 μm) (追加、e)	100% PET3 (18.1 μm) (層b)

10

20

30

40

層7	100% LLDPE-mod (4.9 μm) (結合、f)	100% EVA-mod2 (4.3 μm) (結合、f)	100% EVA-mod2 (4.3 μm) (結合、f)		
層8	100% PET2 (17.6 μm) (層b)	90% PA6/66 10% PA6I/6T (17.7 μm) (耐酷使性、d'')	90% PA6/66 10% PA6I/6T (11.9 μm) (耐酷使性、d'')		
層9		100% EVA-mod2 (4.8 μm) (結合、f)	100% EVA-mod2 (4.7 μm) (結合、f)		
層10		100% PET1 (9.5 μm) (層b)	100% PET1 (8.5 μm) (層b)		

10

20

【0330】

表2の層は、層1として示されているシール性層から（最後に列挙されている）最外側層までこれらの押出順序で報告されている。

【0331】

本発明による多層フィルム（実施例1～3）および比較例フィルム1および2は、下記からなる基材を丸ダイに通して押出コーティングすることによって調製された。

- － 実施例2および3について層1から層6、
- － 実施例1について層1から層5、
- － 比較例1および2について層1から層3。

【0332】

- 次いで、こうして得られた押出多層管状基材を、
- － 8℃の水カスケードでクエンチし、
 - － 64 K G y で照射し（比較例1の場合のみ、一方実施例1、2、3および比較例2は照射されなかった。）ならびに
 - － 実施例2および3について層7から層10、実施例1について層6から層8および比較例1および2について層4から層6で押出コーティングした。

30

【0333】

次いで、実施例1～3および比較例2で得られたコーティングされたチューブを25℃において水中で速やかにクエンチし、比較例1で得られたチューブを12℃において水中でクエンチする。次いで、実施例および比較例2（比較例1を除く。）得られたすべてのチューブを、温度94℃に維持された湯浴に通すことによって二軸配向し、比較例については温度90℃で行い、次いでチューブを膨張させて、横方向の配向を実現し、ピンチロールで延伸させて、長手方向の配向を実現した。

40

【0334】

- 配向比は、
- － 実施例1では、長手方向において約3.4：1および横方向において3.4：1、
 - － 比較例1では、長手方向において約3.7：1および横方向において4：1、
 - － 比較例2では、長手方向において約3.4：1および横方向において3.3：1。最後に、得られたチューブを冷気中、7℃で冷却した。

【0335】

50

本発明のフィルム（実施例 1 から 3）の製造時において、フィルムが架橋されなかった場合でさえ、特に押出コーティングにおいてチューブの品質の点からおよび配向において気泡バーストなし、線速度の上昇および高延伸比の点から、また光学特性に対するマイナス効果なしで、非常に良好な加工安定性が、比較例に比べて認められた。

【0336】

さらに、押出時における過熱によるまたは構造中に存在している他の温かい層との接触による P V D C 層の分解が認められなかった。

【0337】

一方、比較例フィルム 2 のチューブの製造時において、特に基材のコーティング時において、P V D C の分解が認められた。実際に、気泡が溶融物中で形成し、得られたテープの色が褐色であった。押出コーティングを 20 分行った後、状況はさらに悪化し、広範囲にわたる分解のために、ダイのヒゲが形成され、したがってチューブの回収を中止した。

【0338】

テープ外観は P V D C 熱劣化によって褐色であり、トラップ気泡の存在のため透明でないという許容できないものであったが、上述のように二軸配向を行った。得られたフィルム（比較例 2）は、同じ気泡が存在しているが拡大しているため不透明であり、肉眼で若干黄色がかって見えるので使用に適していなかった。

【0339】

非常によくはない外観および光学的特性（図 2 のチューブの写真を参照のこと。）はそれ自体でフィルムを廃棄するのに十分であった。

【0340】

特性評価に用いられた試験方法を以下の表 3 にまとめる。

【0341】

【表 3】

表3

特性	試験方法
85°Cにおける自由収縮	ASTM D2732
最大および残留収縮張力	内部の方法 下記の説明を参照のこと
ドリップ 損失試験	内部の方法 下記の説明を参照のこと
23°Cにおける破壊	内部の方法 下記の説明を参照のこと
23°Cにおける引張強さおよび 破断点伸び	ASTM D882
23°Cにおける弾性率	ASTM D882
ヘイズ	ASTM D1003
60°光沢度	ASTM D2457

【0342】

自由収縮：フィルムの 10 cm × 10 cm の供試体を選択された熱にかけたときの寸法

変化（％）である。ASTM 標準試験方法 D 2732に従って、供試体を85℃に加熱した水浴に5秒間浸漬して測定した。この試験結果を表4に報告する。

【0343】

最大収縮張力（ kg/cm^2 ）および（5℃における）残留常温収縮張力（ kg/cm^2 ）は内部の方法により測定された。

【0344】

最大収縮張力は、加熱／収縮プロセス時において材料によって生じる張力の最大値である。フィルムの供試体（2.54cm×14.0cm、そのうち10cmは試験に供されない。）をフィルムの長手方向（LD）および横方向（TD）において切断し、2つのあごの間にクランプで固定し、これらあごの一方がロードセルに連結している。2つのあごは供試体をチャンネルの中心に維持し、このチャンネルにインペラーが加熱された空気または冷気を吹き込み、2本の熱電対が温度を測定する。熱電対はできる限り供試体近く（3mm未満）で、同じ中央に配置されている。熱電対から供給されるシグナル（試験温度である。）およびロードセルから供給されるシグナル（力である。）はコンピュータに送られ、ソフトウェアがこれらのシグナルを記録する。インペラーは熱空気を吹き込み始め、試料から放出される力がグラム単位で記録される。加熱された空気を吹き込むことによって、温度は23℃から90℃に約3.2℃/秒の速度で上げられ、次いで冷気を吹き込むことによって、90℃から5℃に0.9℃/秒の速度で下げられる。最大収縮張力は、最大力値（単位kg）（ピーク時の力）を供試体の幅（単位cmで表される）で、および供試体の平均厚さ（単位cmで表される）で割ることによって算出され、 kg/cm^2 で表される。残留常温収縮張力は、5℃において供試体が発揮する力（単位kg）および供試体の幅（単位cm）および供試体の平均厚さ（単位cm）を割ることによって算出され、 kg/cm^2 で表される。各フィルムについて、各方向において3個の供試体を測定した。この試験結果を表4に報告する。

【0345】

ドリップ損失は内部の方法により測定された。肉をと殺状態で2℃において24時間維持し、次いで骨を取り除き、整形し、切断した後、真空包装する。

【0346】

Cryovac VS30機を以下の設定で用いて、32個のストリップロイン（それぞれ1.7から3.4kgの重量、8頭の雄牛から切断された4片）を被検袋（実施例1および比較例1）のそれぞれにパックした。

- － 真空レベル：5mBar
- － シール時間、1.5秒
- － 冷却時間、2秒
- － シールセッティングUltraseal、350T
- － パッケージを湯浸漬槽に3秒浸漬することによって85℃で収縮。

【0347】

パッケージを真空下、 $2 \pm 2^\circ\text{C}$ で19日間貯蔵した。実施例1について32個のパッケージを評価し、比較例1について32個のパッケージを評価した。ドリップ損失は、各パックの全重量から乾燥パッケージおよび乾燥肉の重量を差し引くことによって（肉の重量について百分率の単位で。）算出された。この差は、貯蔵時において滲出した液体の重量である。この試験結果の平均を表4に報告する。スチューデント試験にかけたとき、実施例1および比較例1を使用して包装された肉塊の間における全ドリップ損失値の0.3%の差は信頼水準95%で有意である。

【0348】

23℃における破壊：耐破壊性は、柔軟なフィルムの表面にパンチを押しつけるとき生じる抵抗力である。フィルム試料は、動力計（Instron引張試験機）に置かれている圧縮セルに連結している供試体ホルダーに固定される。動力計が始動すると、パンチ（孔あけ球、直径5mm、プランジャーに溶接されている。）を一定の速度（30cm/分）でフィルム試料に対して動かし、試料を破壊するのに必要とされた力をグラフで記録

する。この試験は包装用フィルムの耐酷使性を示す。この試験結果を表5に報告する。

【0349】

引張強さおよび破断点伸び（ASTM D 882）。

【0350】

引張強さは試験供試体を破断するのに要する、試験供試体の元の横断面の単位面積当たりの最大の引張荷重を示し、 kg/cm^2 で表される。

【0351】

破断点伸びは破裂の瞬間に測定された供試体の長さの増加を示し、元の長さの百分率として表される。測定は、予め23℃およびRH50%で最小限24時間貯蔵された供試体について、CM型ロードセル（1～50kg）を装備したInstron引張試験機を用いて、23℃に設定された環境室で行われた。引張および伸びの測定を同時に記録し、報告された結果は平均値である。この試験結果を表5に報告する。

10

【0352】

23℃における弾性率：ASTM D 882に従って評価された。この試験結果を表5に報告する。

【0353】

ヘイズ：ASTM D1003に従って評価された。この試験結果を表5に報告する。

【0354】

60°光沢度：ASTM D2457に従って評価された。長手方向および横方向において行われた測定の平均値が報告された。この試験結果を表5に報告する。

20

【0355】

比較例2のチューブから採取された試料（A）および実施例3のチューブから採取された試料（B）の拡大写真である図2に示すように、EP2030784に示唆された製造方法に従ってコーティングする際にPVC層およびPET層が同時に存在すると、損傷を受けた褐色がかったテープが生じた。実際に、写真から気泡がいくつか存在していることが明らかである。

【0356】

表4に示すように、本発明のフィルムは高い自由収縮値および高い最大収縮張力値を示した。さらに、これらのフィルムは高い残留収縮張力値を冷条件で発揮できる結果になり、したがってパッケージの貯蔵時における非常に良好なパック外観および肉からのドリップ損失の低減を保証する。

30

【0357】

さらに、これらのフィルムは、表5に報告されたデータが実証するように非常に良好な機械的特性および光学特性を示す。

【0358】

結論として、本発明のフィルムは、優れたパック外観および肉ドリップ損失低減が得られることを可能にし、なお押出および転換レベルで非常に良好な加工性を維持し、高い耐酷使性を保証するものである。

【0359】

【表 4】

表4

	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1	
	LD	TD	LD	TD	LD	TD	LD	TD
85℃における 自由収縮(%)	40	46	24	35	25	35	40	46
85℃における 全自由収縮率(%)	86		59		60		86	
最大収縮張力 (Kg/cm ²)	33	43	27	36	26	38	31	22
5℃における残留 収縮張力(Kg/cm ²)	31	40	29	38	29	38	9	6
全トリップ損失(%)	0.79						1.08	

【 0 3 6 0 】

【表 5】

表5

	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1	
	LD	TD	LD	TD	LD	TD	LD	TD
引張強さ (kg/cm ²)	1050	1100	1160	1210	1100	1320	800	800
伸び(%)	150	130	130	130	190	120	120	140
弾性率 (kg/cm ²)	10800	13300	8450	8230	8120	8070	2600	2600
23℃における 破壊(g)	10350		24000		17700		9050	
ヘイズ (%)			12		9		7	
60°光沢度 (g.u.)			134		148		110	

10

20

30

40

50

【0361】

好ましい実施形態を参照しながら、本発明を説明してきたが、当業者が容易に理解するように、本発明の原則および範囲から逸脱することなく、本発明の修正形態および変形形態が存在すると理解されるものとする。したがって、このような修正形態は以下に記載されている特許請求の範囲に従っている。

【図1】

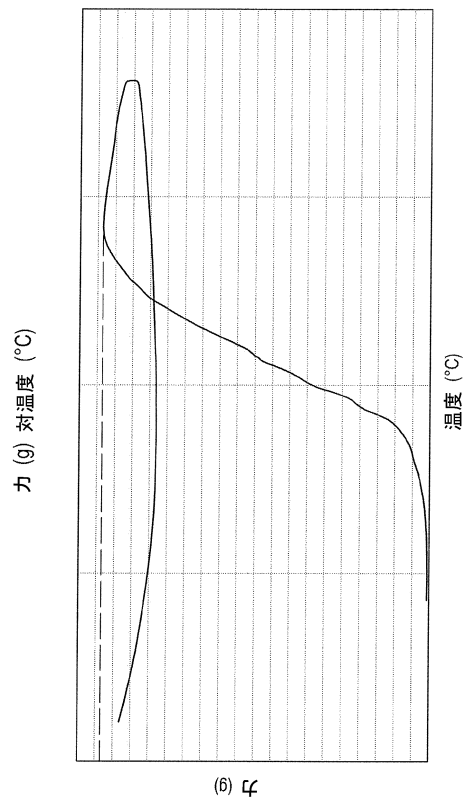


FIG.1

【図2】

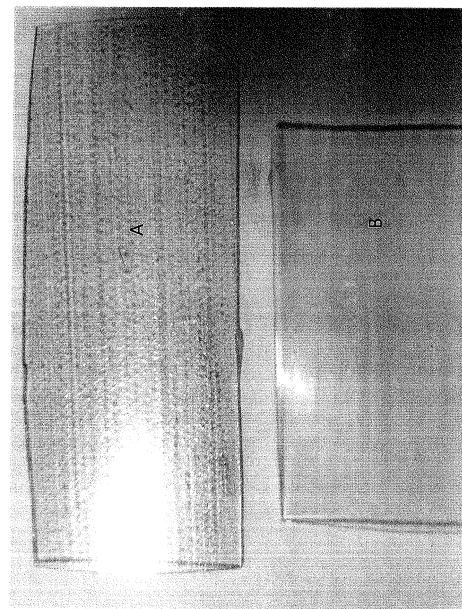


FIG.2

フロントページの続き

(72)発明者 ストラクッツィ、セレナ
イタリア国、20015・パラビアーゴ（ミラノ）、ピア・サンタンナ・37

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 国際公開第2008/099799 (WO, A1)
米国特許出願公開第2009/0061129 (US, A1)
特開平07-040512 (JP, A)
米国特許出願公開第2010/0028574 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00