(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5653037号
(P5653037)

(45)発行日　平成27年1月14日(2015.1.14)　(24)登録日　平成26年11月28日(2014.11.28)

(51)Int.Cl.		F I		
B65D 65/46	(2006.01)	B65D	65/46	
B32B 27/36	(2006.01)	B32B	27/36	
B65D 65/40	(2006.01)	B65D	65/40	BRQD
C08L 67/00	(2006.01)	C08L	67/00	ZBP
C08L 101/16	(2006.01)	C08L	101/16	

請求項の数 29　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2009-504738 (P2009-504738)
(86)(22)出願日　平成19年4月11日 (2007.4.11)
(65)公表番号　特表2009-533283 (P2009-533283A)
(43)公表日　平成21年9月17日 (2009.9.17)
(86)国際出願番号　PCT/EP2007/053518
(87)国際公開番号　WO2007/118828
(87)国際公開日　平成19年10月25日 (2007.10.25)
審査請求日　平成22年1月29日 (2010.1.29)
(31)優先権主張番号　102006018060.7
(32)優先日　平成18年4月14日 (2006.4.14)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

前置審査

(73)特許権者　594105855
ビオ－テック　ビオロギッシェ　ナトゥーアフェアパックンゲン　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング　ウント　コンパニー　コマンディートゲゼルシャフト
Ｂｉｏ－ｔｅｃ　Ｂｉｏｌｏｇｉｓｃｈｅ　Ｎａｔｕｒ－ｖｅｒｐａｃｋｕｎｇｅｎ　ＧｍｂＨ&Ｃｏ．ＫＧ
ドイツ連邦共和国　エメリッヒ　ブリンダー　ヴェーク　３０
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層シート及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１つの第１の層Ａ及び少なくとも１つの第２の層Ｂを含有する多層シートであって、その際層Ｂは熱可塑性デンプンを含有し、かつ層Ａは熱可塑性ポリエステル及び層Ａの全体の組成に対して５質量％までの量で少なくとも１つの加工助剤を含有し、その際加工助剤が、ポリマー骨格及びこのポリマー骨格を修飾する反応基少なくとも１つを含有するポリマーから選択され、その際、このポリマー骨格のポリマーが、層Ａからの少なくとも１種のポリマー成分と混合可能であり、かつ、反応基が、層Ｂの熱可塑性デンプンと化学的に反応するために適している、多層シート。
【請求項２】
層Ａ中に含有される熱可塑性ポリエステルはEN 13432に応じた生分解性熱可塑性ポリエステルであることを特徴とする、請求項１記載の多層シート。
【請求項３】
熱可塑性ポリエステルが、１種又は数種のポリヒドロキシカルボン酸をベースとする生体高分子であることを特徴とする、請求項１又は２記載の多層シート。
【請求項４】
熱可塑性ポリエステルが、ポリ［ヒドロキシアルカノアート］（ＰＨＡ）、ポリ［アルキレンスクシナート］（ＰＡＳ）、ポリ［アルキレンテレフタラート］（ＰＡＴ）、脂肪族－芳香族コポリエステル及びポリ［ｐ－ジオキサノン］（ＰＰＤＯ）並びにこのコポリマー及び混合物からなる群から選択されていることを特徴とする、請求項１から３までの

いずれか１項記載の多層シート。
【請求項５】
ポリ［ヒドロキシアルカノアート］（ＰＨＡ）が、ポリ［ヒドロキシエタノアート］、ポリ［ヒドロキシプロパノアート］、ポリ［ヒドロキシブタノアート］、ポリ［ヒドロキシペンタノアート］及びポリ［ヒドロキシヘキサノアート］並びにそのコポリマー及び混合物からなる群から選択されていることを特徴とする、請求項４記載の多層シート。
【請求項６】
層Ｂが、少なくとも部分的に、デンプンの全組成に対して、６質量％よりも少ない、有利には３質量％よりも少ない水含有量を有する熱可塑性に加工可能なデンプンから出発して得られることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項７】
層Ｂが、熱可塑性デンプンを含有し、これが、前記熱可塑性デンプンから製造されるシートが、DIN 53455に応じた引張強さ２～１０Ｎ／ｍｍ^2、及び／又は、DIN 53455に応じた破断点伸び８０～２００％を有することにより特徴付けられることを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項８】
熱可塑性デンプンが、（ａ）デンプン及び／又はデンプン誘導体と少なくとも１５質量％の可塑剤との混合、（ｂ）熱的及び／又は機械的エネルギーの供給及び（ｃ）このデンプン又はデンプン誘導体の天然の水含有量の、６質量％未満の水含有量への少なくとも部分的な除去により得られることを特徴とする、請求項１から７までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項９】
層Ａが実質的に熱可塑性ポリエステルからなる、かつ／又は層Ｂが実質的に熱可塑性デンプンからなることを特徴とする、請求項１から８までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１０】
層Ｂが、実質的ポリマーブレンドからなり、前記ポリマーブレンドが、熱可塑性デンプン及び少なくとも１つの更なる熱可塑性材料を含有することを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１１】
ポリマーブレンド中の更なる熱可塑性材料が、ポリマーブレンドの全質量に対して１～８０質量％の量で含有されていることを特徴とする、請求項１０記載の多層シート。
【請求項１２】
ポリマーブレンド中の更なる熱可塑性材料が、多層シートのリサイクル物の形で含有されていることを特徴とする、請求項１０又は１１記載の多層シート。
【請求項１３】
シートが、全体の厚さ１００～２０００μｍを有することを特徴とする、請求項１から１２までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１４】
個々のシートがそれぞれ、厚さ１０～１０００μｍを有することを特徴とする、請求項１から１３までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１５】
シートが、以下の層構造：層Ａ－層Ｂ－層Ａを有する三層シートであることを特徴とする、請求項１から１４までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１６】
層Ａと層Ｂとの間に少なくとも１つの付着促進剤層Ｈが備えられていることを特徴とする、請求項１から１５までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１７】
シートが、以下の層構造：層Ａ－付着促進剤層Ｈ－層Ｂ－付着促進剤層Ｈ－層Ａを有する三層シートであることを特徴とする、請求項１から１６までのいずれか１項記載の多層

シート。
【請求項１８】
シートが、DIN 53455に応じた引張強さ１０～４０Ｎ／ｍｍ^{2}を有することを特徴とする、請求項１から１７までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項１９】
シートが、２３℃、５０％相対湿度及び４００μｍのシート厚でのASTM F 1927-98に応じた酸素透過度１～５０ｃｍ^3／ｍ^2　ｄを有することを特徴とする、請求項１から１８までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項２０】
シートが、２３℃、７５相対湿度及び４００μｍのシート厚でのASTM F 1249に応じた水蒸気透過度１～１００ｃｍ^3／ｍ^2　ｄを有することを特徴とする、請求項１から１９までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項２１】
シートが、２３℃、５０相対湿度及び４００μｍのシート厚でのASTM D 1434に応じた二酸化炭素透過度０．５～５ｃｍ^3／ｍ^2　ｄを有することを特徴とする、請求項１から２０までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項２２】
シートの少なくとも１つの層が、押出及び／又はブロー成形により形成されていることを特徴とする、請求項１から２１までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項２３】
シートの全ての層が、押出及び／又はブロー成形により形成されていることを特徴とする、請求項１から２２までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項２４】
シートが共押出により形成されることを特徴とする、請求項１から２３までのいずれか１項記載の多層シート。
【請求項２５】
多層シートが、少なくとも１つの層Ａ、少なくとも１つの層Ｂ並びに場合により更なる層を含む請求項１から２４までのいずれか１項記載の多層シートの製造方法において、
（ａ）少なくとも１つの熱可塑性ポリエステルを含有する材料のシートへの押出、これにより、少なくとも１つの層Ａが形成される、
（ｂ）熱可塑性に加工可能なデンプンを含有する材料のシートへの押出、これにより、少なくとも１つの層Ｂが形成される、及び
（ｃ）少なくとも部分的な、この個々の層の平面的な結合、これにより、多層シートが形成される
により特徴付けられる、請求項１から２４までのいずれか１項記載の多層シートの製造方法。
【請求項２６】
方法工程（ａ）～（ｃ）は同時に共押出方法及び／又はブロー成形により実施されることを特徴とする、請求項２５記載の方法。
【請求項２７】
多層シートが、適用目的に応じて、その製造後に、所望の寸法を有する部分に切断されることを特徴とする、請求項２５又は２６記載の方法。
【請求項２８】
切断の時に生じる切断残分を少なくとも部分的に、工程（ｂ）における層Ｂの押出のための材料に供給することを特徴とする、請求項２７記載の方法。
【請求項２９】
食料、飲料及び／又はコーヒーのための、請求項１から２４までのいずれか１項記載の多層シートを含む、包装。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、少なくとも２つの層Ａ及びＢを含有する、多層シート、特に包装目的のための多層シートに関する。本発明は更に、多層シートの製造方法並びにここから製造された包装材料に関する。
【０００２】
導入部で挙げられた種類の多層シートは一般的に公知であり、例えば、食料及び他の物品の包装のために使用される。酸素感受性の食料の包装のためには更に、このシートは少ない酸素透過度を有することが必要である。この種のシートは、「バリヤーシート」とも呼称される。これらは例えば、新鮮な肉又は果物及び野菜の包装の際に使用され、これらの長持ち性は、ガスバリヤー、特に酸素－及び／又は水蒸気バリヤーの目的を定めた調製により、顕著に延長化されることができる。今日この包装産業において使用されるバリヤーシートのこの極めて圧倒的な部分は、石油化学的なベースで獲得されるプラスチックからなる。
【０００３】
経済的及び環境学的な検討からは、再生性の原料から製造される、かつ／又は生分解可能である、適したシートに対する要求がますます存在する。
【０００４】
本発明に基づく課題は、従って、良好なバリヤー特性を有し、かつ、再生性の原料から製造される、及び／又は生分解可能である、導入部で挙げた種類の多層シートを提供することである。更に、このシートは、十分な機械的強度を有し、更には、湿分非感受性及び安価であり、かつ、適用に応じて良好な透明度を有するものである。
【０００５】
この課題は、本発明により、少なくとも１つの第１の層Ａ及び少なくとも１つの第２の層Ｂを含有し、その際層Ａは少なくとも１つの熱可塑性ポリエステルを、そして層Ｂは熱可塑性デンプンを含有する、特に包装目的のための、多層シートにより解決される。
【０００６】
本発明の有利な実施態様は、下位請求項中に記載されている。
【０００７】
本発明の多層シートの実質的な特徴部は、その層構造が一方で熱可塑性ポリエステル（層Ａ）を、そして他方で熱可塑性デンプン（層Ｂ）を含有することである。意外にも、この材料組み合わせを含有する多層シートが、包装シートとして顕著に良好な特性を有することが確認された。
【０００８】
本発明によるシールは、優れたバリヤー特性により優れ、かつ、特に少ない酸素－及び二酸化炭素透過性を有する。このシートは更に、傑出した機械的強度並びに少ない湿分感受性を有する。所望される場合には、本発明の層構造を用いて更に、傑出した透明度を有する高度に引張可能なシートが製造される。
【０００９】
本発明による多層シートは、傑出した機械的強度に優れ、かつ、傑出して、包装の製造のために加工される。従って、本発明による層構造を用いて例えば、DIN 53455に応じた、１０～４０Ｎ／ｍｍ^2、特に１５～３０Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲内の引張強さが達成される。
【００１０】
本発明による多層シートは、更に、優れたバリヤー特性により優れている。従って、本発明による多層シートは、有利には、２３℃、５０％相対湿度、及び４００μｍのシート厚で、ASTM F 1927-98に応じた、１～５０ｃｍ^3／ｍ^2　ｄ、特に１．５～２０ｃｍ^3／ｍ^2　ｄ、更には、特に２～２０ｃｍ^3／ｍ^2　ｄの酸素透過度を有する。更には、本発明による多層シートは、有利には、２３℃、７５相対湿度、及び４００μｍのシート厚で、ASTM F 1249に応じた、１～１００ｃｍ^3／ｍ^2　ｄ、特に２～１０ｃｍ^3／ｍ^2　ｄの水蒸気透過度を有する。最後に、本発明による多層シートは、有利には、２３℃、５０相対湿度、及び４００μｍのシート厚で、ASTM D 1434に応じた、０．５～５ｃｍ^3／ｍ^2　ｄ、特に

１～２．５ｃｍ^3／ｍ^2　ｄの二酸化炭素透過度を有する。この前述のバリヤー特性に基づき、本発明による多層シートは、傑出して、包装目的のためのバリヤーシートとして適する。

【００１１】

本発明による多層シートは、任意の厚さを有することができ、その際、このシートの厚さは、決定的に、意図される適用目的及び所望されるシート特性に依存する。包装目的のためには、このシートは有利には、全体の厚さ１０～２０００μｍ、特に１００～２０００μｍ、更により有利には２００～８００μｍを有し、その際この個々のシートは有利にはそのつど５～１０００μｍ、特に１０～１０００μｍ、有利には２０～７００μｍ、更に有利には１０～７００μｍの厚さを有する。多層ベースのブローシートは、有利には全体の厚さ３０～１００μｍを有する。

【００１２】

本発明による多層シートから製造される包装は、任意の厚さを有することができる。本発明による多層シートから製造されたシェルは、食料の包装のために、有利には全体の厚さ３５０～４００μｍを有し、この相応するカバーシートは有利には３０～１００μｍの厚さを有する。

【００１３】

本発明による多層シートは少なくとも１つの層Ａ及び少なくとも１つの層Ｂを有する。更に、本発明によるシートは、任意の更なる層を含有することができる。本発明の特に有利な一実施態様によれば、本発明の多層シートは、少なくとも２つの層Ａ並びに層Ｂを含有し、その際層Ｂは有利には、両方の層Ａの間に配置されている。そのような多層シートは、以下の層構造を有する：層Ａ－層Ｂ－層Ａ。

【００１４】

このような層構造では、層Ａは、層Ｂに直接的に隣接している。しかしながら、１つ又は複数の更なる層が、中間層として備えられていることもでき、これは例えば、１つ又は複数の付着促進剤層Ｈである。この種の付着促進剤層Ｈは、当業者には公知であり、かつ、有利にはブロックコポリマーからなる。付着促進剤層Ｈは、その平面の側で、有利には直接的に層Ａに隣接し、かつ、その別の平面の側で、直接的に層Ｂに隣接しており、かつ、層ＡとＢとの間での付着の改善のために用いられる。付着促進剤層を含有する本発明による多層シートのための例として、以下の層構造が挙げられることができる：層Ａ－付着促進剤層Ｈ－層Ｂ－付着促進剤層Ｈ－層Ａ。

【００１５】

意図される適用目的に応じて、このシートはまだ更なる層Ａ及び／又は層Ｂを含有することができる。可能性があるのは、例えば、以下の層構造を有する多層シートでもある：層Ａ－層Ｂ－層Ａ－層Ｂ－層Ａ。この２倍に備えられた層Ｂのために、このようなシートはなお更に改善されたバリヤー特性を有する。個々の層の間には更に、付着促進剤層Ｈが配置されていることができる。

【００１６】

本発明により、多層シートの層Ａが少なくとも１つの熱可塑性ポリエステルを含有することが予定されている。熱可塑性ポリエステルの選択はこの際限定的でない。脂肪族のまた同様に芳香族のポリエステル並びにそのコポリマー及び／又は混合物が考慮される。

【００１７】

熱可塑性ポリエステルは一般的に公知であり、例えばOberbach et al . "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", 第29版., Hanser-Verlag, Muenchen (2004)中に記載されている。

【００１８】

本発明の有利な一実施態様によれば、層Ａ中に含有される熱可塑性ポリエステルとは、EN 13432に応じて生分解可能な熱可塑性ポリエステルである。

【００１９】

特に、この熱可塑性ポリエステルとは、１個又は数個のヒドロキシカルボン酸を基礎と

する生体高分子であることができる。

【００２０】

本発明により特に適した熱可塑性ポリエステルは、ポリ［ヒドロキシアルカノアート］（ＰＨＡ）、ポリ［アルキレンスクシナート］（ＰＡＳ）、例えばポリ［ブチレンスクシナート］（ＰＢＳ）、ポリ［アルキレンテレフタラート］（ＰＡＴ）、例えばポリ［エチレンテレフタラート］（ＰＥＴ）、脂肪族－芳香族コポリエステル及び／又はポリ［ｐ－ジオキサノン］（ＰＰＤＯ）並びにこのコポリマー及び混合物である。また、バイオプロパンジオール（Bio-PDO）ポリエステルが単独で又は別の熱可塑性ポリエステルと組み合わせて使用されることが考慮できる。

【００２１】

本発明の特に有利な一実施態様によれば、層Ａは少なくとも１つのポリ［ヒドロキシアルカノアート］（ＰＨＡ）を熱可塑性ポリエステルとして含有する。適したポリ［ヒドロキシアルカノアート］のための例は、ポリ［ヒドロキシエタノアート］、例えばポリグリコール酸（ＰＧＡ）、ポリ［ヒドロキシプロパノアート］、例えばポリ乳酸又はポリラクチド（ＰＬＡ）、ポリ［ヒドロキシブタノアート］、例えばポリヒドロキシ酪酸（ＰＨＢ）、ポリ［ヒドロキシペンタノアート］、例えばポリヒドロキシバレラート（ＰＨＶ）及び／又はポリ［ヒドロキシヘキサノアート］、例えばポリカプロラクトン（ＰＣＬ）並びにこのコポリマー及び混合物である。

【００２２】

本発明により特に適した熱可塑性ポリエステルは、ポリ乳酸又はポリラクチド（ＰＬＡ）である。ＰＬＡは、生分解可能なポリエステルであり、これは、多工程の合成を介して糖から製造されることができる。この際、糖は乳酸へと発酵され、かつ、これは通常は、ジラクチドからＰＬＡへの中間工程を介して重合される。ＰＬＡは、透明な、結晶性の、柔軟性のない物質であり、高い機械的強度を有し、かつ、市販の熱可塑性の方法を用いて加工されることができる。ＰＬＡをベースとする適したポリマーは、例えば刊行物US 6 312 823, US 5 142 023, US 5 274 059, US 5 274 073, US 5 258 488, US 5 357 035, US 5 338 822及びUS 5 359 026中に記載されている。本発明により、ＰＬＡは、未使用の材料としても、また同様に、リサイクル物の形態でも使用されることができる。

【００２３】

更に特に適した熱可塑性ポリエステルは、ポリヒドロキシ酪酸（ＰＨＢ）である。ＰＨＢは、自然において数々の細菌により、貯蔵－及び保存物質として形成される。これに応じて、ＰＨＢの技術的な製造が細菌により行われることができる。ＰＨＢをベースとする適したポリマーは、例えば、刊行物US 4 393 167, US 4 880 592及びUS 5 391 423中に記載されている。

【００２４】

本発明の層Ａのための材料として、特に、刊行物US 6 312 823中に記載される「脂肪族－ポリエステルポリマー」が考慮され、この記載は明らかに引用により取り込まれ、かつ、本出願の開示の主題へと構成される。

【００２５】

前述の熱可塑性ポリエステルの適したコポリマー又は混合物は例えば、ポリカプロラクトン／ポリブチレンスクシナート混合物又は－コポリマー（ＰＣＬ／ＰＢＳ）、ポリヒドロキシ酪酸／ポリヒドロキシバレラートコポリマー（ＰＨＢ／ＰＨＶ）、ポリヒドロキシブチラートバレラート（ＰＨＢＶ）、ポリブチレンスクシナート／ポリブチレンアジパート混合物又は－コポリマー（ＰＢＳ／ＰＢＡ）、ポリエチレンテレフタラート／ポリエチレンスクシナートコポリマー（ＰＥＴ／ＰＥＳ）及び／又はポリブチレンテレフタラート／ポリブチレンアジパートコポリマー（ＰＢＴ／ＰＢＡ）である。

【００２６】

層Ａは、熱可塑性ポリエステルの他に、なお更なる成分を含有することができる。特に、層Ａは、様々なポリマーの混合物からなることができる。層Ａは更に、慣用の助剤、例えば加工助剤、可塑剤、安定剤、難燃剤及び／又は充填剤を含有することができる。更に

、層Ａには、付着促進剤が添加されることができ、これは特に、層ＡとＢの間での付着の改善に用いられることができる。有利には、層Ａは、熱可塑性ポリエステルを、層Ａの全体の質量に対して、少なくとも２０質量％、特に少なくとも３０質量％又は少なくとも４０質量％の量で、更により有利には少なくとも５０質量％又は少なくとも６０質量％の量で、更により有利には少なくとも８０質量％、最も有利には少なくとも９０質量％又は少なくとも９５質量％の量で含有する。更に有利には、層Ａは、熱可塑性ポリエステルから実質的になる。

【００２７】

本発明により使用可能な加工助剤は、当業者に一般的に公知である。原則的にこの際、使用されるポリマーの加工挙動、特に押出機中での流動挙動を改善するのに適している全ての加工助剤が考慮される。

【００２８】

本発明により特に適した加工助剤は、ポリマー骨格（Backbone）を有するポリマーであり、これは、反応基でもって官能化又は修飾されている。この種のポリマーは、「官能化されたポリマー」とも呼称される。本発明により使用される加工助剤は有利には、２０００００までの、特に１０００００までの分子量を有する。

【００２９】

加工助剤のためのポリマー骨格（Backbone）として、多層シートの少なくとも１つの層（例えば層Ａ）からの少なくとも１種のポリマー成分（例えばＰＬＡ）と混合可能である、原則的に全てのポリマーが考慮される。加工助剤のための可能性のあるポリマー骨格は、例えばエチレンビニルアセタート（ＥＶＡ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、エチレンアクリラート、ポリエステル（例えばＰＬＡ）並びにその混合物及び／又はコポリマー（例えばポリエチレン－メチルアクリラート－コポリマー又はポリエチレン－ブチルアクリラート－コポリマー）である。

【００３０】

本発明により使用される加工助剤のための反応性基として、多層シートの少なくとも１つの層（例えば層Ｂ）からの少なくとも１種のポリマー成分（例えばＴＰＳ）と化学的に反応するために適している、原則的に全ての反応性基が考慮される。適している反応性基は、例えば、マレイン酸無水物及び／又は適したカルボン酸又はジカルボン酸又は他の多塩基性酸の他の無水物である。

【００３１】

有利には、ポリマー骨格（Backbone）は、加工助剤の全体の組成に対して０．０１～７質量％、特に０．１～５質量％、更に有利には０．３～４質量％の量の反応性基で修飾されている。有利には、反応性基は、ポリマー骨格（Backbone）に対してグラフトされている。

【００３２】

この種の加工助剤は例えば、商品名Lotader(R) 及びOrevac(R) (Arkema Inc., USA), Fusabond(R), Biomax strong(R) 及びBynel(R) (DuPont, USA) 及びPlexar(R) (Equistar Chemical Company, USA)で市販されている。

【００３３】

加工助剤は有利には、このそれぞれの層の全体の組成に対して、５質量％までの、特に０．０１～２質量％、更に有利には０．１～１．５質量％、更により有利には０．２～１質量％、最も有利には１質量％未満の量で使用される。

本発明の特に有利な一実施態様によれば、層Ａのための加工助剤として、エチレンベースの無水マレイン酸－修飾されたポリマー、特に無水マレイン酸修飾されたポリエチレン－アルキルアクリラート－コポリマーが使用される。

【００３４】

本発明により、挙げられた加工助剤の使用により、使用されるポリマーの加工性（押出機中での流動挙動、この溶融物の均質性）が改善されるのみならず、層の間での著しく改善された付着結合性（Haftverbund）も達成されることができることが確認された。

【００３５】
本発明により、多層シートの層Ｂが、熱可塑性デンプンを含有することが更に予定されている。
【００３６】
熱可塑性デンプン又は熱可塑性に加工可能なデンプン（ＴＰＳ）は、一般的に公知でありかつ例えば刊行物EP 0 397 819 B1, WO 91/16375 A1, EP 0 537 657 B1 及び EP 0 702 698 B1中に詳細に記載されている。熱可塑性デンプンは、市場占有率約８０パーセントでもって、最も重要かつ最も使用される、生体プラスチックの代表物を構成する。熱可塑性デンプンは一般的には、天然デンプン、例えばジャガイモデンプンから製造される。天然デンプンを熱可塑性に加工可能にするために、ここに可塑化剤、例えばソルビトール及び／又はグリセリンが添加される。熱可塑性デンプンは、この熱可塑性デンプンの全質量に対して、有利には６質量％よりも少ない、少ない水含有量により優れている。更に、熱可塑性デンプンは、その有利には実質的に無定形の構造により優れている。
【００３７】
本発明の有利な一実施態様によれば、層Ｂは、少なくとも部分的に、デンプンの全体の組成に対して６質量％より少ない、有利には４質量％より少ない、特に３質量％より少ない水含有量を有する熱可塑性に加工可能なデンプンから出発することにより得られる。
【００３８】
この記載された水含有量（＜６質量％）を有する熱可塑性に加工可能なデンプンの使用の際には、押出機中での改善された流動挙動並びに層中での減少されたマイクロバブル形成が達成されることができることが確認された。
【００３９】
有利には、この使用される熱可塑性に加工可能なデンプンは、しかしながら、少なくとも１質量％、特に少なくとも１．５質量％の水含有量を有し、というのは、これは、そうでないと容易に、熱に条件付けられた酸化プロセスを生じ、かつ従って、生成物の不所望な変色を伴って生じることができるからである。逆に、約６質量％よりも大きな水含有量では、容易に、増加されたマイクロバブル形成が生じることができ、これは同様に不所望である。
【００４０】
層Ｂ中に含有される熱可塑性デンプンは、有利には、前記熱可塑性デンプンから製造されるシートが、DIN 53455に応じた引張強さ２～１０Ｎ／mm^2、特に４～８Ｎ／mm^2、及び／又は、DIN 53455に応じた破断点伸び８０～２００％、特に１２０～１８０％を有することにより特徴付けられている。
【００４１】
本発明の更なる有利な一実施態様によれば、この熱可塑性デンプンは、（ａ）デンプン及び／又はデンプン誘導体と少なくとも１５質量％の可塑剤、例えばグリセリン及び／又はソルビトールとの混合、（ｂ）熱的及び／又は機械的エネルギーの供給及び（ｃ）このデンプン又はデンプン誘導体の天然の水含有量の、６質量％未満の水含有量への少なくとも部分的な除去により得られる。
【００４２】
層Ｂは、熱可塑性デンプンの他に、なお更なる成分を含有することができる。特に、層Ｂは、様々なポリマーの混合物からなることができる。層Ｂは更に、慣用の助剤、例えば、層Ａのために上で挙げたように、可塑剤、加工助剤、安定剤、難燃剤及び／又は充填剤を含有することができる。特に層Ｂは、適した加工助剤を含有することができ、これは例えば、層Ａとの関連において詳細に上で記載されている。更に、層Ｂには、付着促進剤が添加されることができ、これは特に、層ＢとＡの間での付着の改善のために用いられることができる。
【００４３】
有利には、層Ｂは、熱可塑性デンプンを、層Ｂの全質量に対して、少なくとも２０質量％、特に少なくとも３０質量％又は少なくとも４０質量％の量で、更により有利には少な

くとも５０質量％又は少なくとも６０質量％の量で、更により有利には少なくとも８０質量％、最も有利には少なくとも９０質量％又は少なくとも９５質量％の量で含有する。更に有利には、層Ｂは、熱可塑性デンプンから実質的になる。

【００４４】

本発明の一実施態様によれば、層Ａもまた同様に層Ｂも実質的に熱可塑性ポリエステル又は熱可塑性デンプンからなる。

【００４５】

更に有利には層Ｂは実質的に、熱可塑性デンプン及び少なくとも１つの更なる熱可塑性材料、特に熱可塑性ポリエステルを含有するポリマーブレンドからなる。更なる熱可塑性材料として、特に、生分解性ポリマー、例えばポリエステル、ポリエステルアミド、ポリエステルウレタン及び／又はポリビニルアルコールが添加されることができる。この更なる熱可塑性材料、特に熱可塑性ポリエステルは、ポリマーブレンド中で更に、この多層シートのリサイクル物の形態で含有されていることができる。従って、この層Ｂを熱可塑性デンプン及び特定の割合の、多層シートのリサイクル物から製造することが可能であり、その際このリサイクル物は例えば、本発明によるシートの製造の際に生じる切断残分から獲得されることができる。この更なる熱可塑性材料、特に熱可塑性ポリエステルは、ポリマーブレンド中で、ポリマーブレンドの全質量に対して、有利には１～８０質量％、特に５～３０質量％の量で含有されている。

【００４６】

本発明により特に有利な多層シートは、Ａ－Ｂ－Ａのタイプの３層シートであり、その際層Ａは、ＰＨＡ（特にＰＬＡ）を基礎とするポリマーから、そして、層Ｂは、熱可塑性デンプンを基礎とするポリマー（又は熱可塑性デンプンを含有するポリマーブレンド）からなる。

【００４７】

本発明による多層シートの製造は、任意の製造方法、例えばカレンダー処理、押出又はキャスティングによっても行われることができる。この種の製造方法は当業者に一般的に公知であり、かつ例えばJ. Nentwig "Kunststoff-Folien", 第2版, Hanser Verlag, Berlin (2000), 39～63ページ中に記載されている。

【００４８】

有利には、本発明による多層シートは、押出により、特にブローシート押出、平面シート押出（Flachfolienextrusion）、キャスト－シート－押出及び／又はブロー成形により形成される。この製造方法は、当業者に一般的に公知である。この製造方法の詳細な記載は、例えば、J.Nentwig "Kunststoff-Folien", 第2版, Hanser Verlag, Berlin (2000), 5. 45～60頁中に見出され、この記載は明らかに引用により取り込まれ、かつ、本願の開示の主題へと構成される。ここに記載される製造例は、本発明の多層シートの製造にも転用可能である。この際、個々のまた同様に全ての、シートの層が押出により形成されることができる。有利には、このシートの全ての層が、押出により形成される。

【００４９】

本発明の特に有利な一実施態様によれば、この本発明による多層シートは、共押出により形成される。この種の共押出－又は多層押出方法は当業者に一般的に公知である。この共押出方法の記載は、例えば、J.Nentwig "Kunststoff-Folien", 第2版, Hanser Verlag, Berlin (2000), 58～60頁中に見出され、この記載は明らかに引用により取り込まれ、かつ、本願の開示の主題へと構成される。ここに記載される製造例は、本発明の多層シートの製造にも転用可能である。

【００５０】

これに応じて、本発明は更に、多層シートの製造方法に関し、その際この多層シートは、少なくとも１つの層Ａ、少なくとも１つの層Ｂ、並びに場合により更なる層、特に場合により少なくとも１つの更なる層Ａを含有し、以下の工程により特徴付けられる：

（ａ）少なくとも１つの熱可塑性ポリエステルを含有する材料をシートに押出、これにより、少なくとも１つの層Ａが形成される、

（ｂ）熱可塑性に加工可能なデンプンを含有する材料をシートに押出、これにより、少なくとも１つの層Ｂが形成される、及び
（ｃ）少なくとも部分的な、この個々の層の平面的な結合、これにより、多層シートが形成される。
【００５１】
この個々の方法工程（ａ）～（ｃ）は有利には同時に共押出方法において実施され、特にブローシート押出、平面シート押出、キャスト－シート－押出及び／又はブロー成形により実施される。
【００５２】
その製造後に、多層シートは、適用目的に応じて、所望の寸法を有する部分に切断される。切断の際に生じる切断残分は少なくとも部分的に、工程（ｂ）において層Ｂの押出のための材料に供給されることができ、かつ従ってリサイクル物として使用される。
【００５３】
最後に、本発明は、食料品のための、特に新鮮な肉、チーズ、新鮮な果物又は野菜、パン菓子、飲料及び／又はコーヒーのための、本発明の多層シートを含有する包装に関する。
【００５４】
以下において、本発明を、実施例に基づきより詳細に記載する。
【００５５】
唯一の図は、層構造、タイプＡ－Ｂ－Ａを有する本発明による多層シートの断面図を例示的に示す。
【００５６】
実施例１
中間層（層Ｂ）のための熱可塑性デンプンの製造
天然のジャガイモデンプン（６３質量％）、グリセリン（２３質量％）及びソルビトール（１４質量％）からなる混合物を二軸押出機中に充填した。この混合物を押出機中で温度範囲１３０～１６０℃で強力に混合し、その際この溶融物を同時に脱ガスしてこの混合物から水を取り出した。この結果、均質な溶融物が生じ、これは注ぎ出しかつ造粒化されることができる。この記載される様式で均質化された、熱可塑性に加工可能な材料の水含有量は、３～４質量％である。
【００５７】
この天然のデンプンとグリセリン及びソルビトールとの混合及び均質化により、このデンプンの結晶性の構造が割られ、この結果生じる熱可塑性デンプンは十分に無定形で存在する。これとは異なり、天然のデンプンから例えば水中での加熱により製造されることができる脱構造された（destrukturieren）デンプンはまだなお所定の結晶性を有する。
【００５８】
実施例２
三層シート（平面シート）の製造
ポリ乳酸（ＰＬＡ）／熱可塑性デンプン（ＴＰＳ）／ＰＬＡからなる三層シート（Ａ－Ｂ－Ａ）が製造された。デンプンとして実施例１で製造された、水含有量３～４質量％を有する熱可塑性グリセリン／ソルビトール－デンプンを使用した。この使用したポリ乳酸（ＰＬＡ顆粒、 Nature Works）は、Ｄ割合１．４％を有した。
【００５９】
この両方の材料（ＰＬＡ及びＴＰＳ）を同時に共押出装置を用いて三層シートにした。このために、ＴＰＳをＬ／Ｄ比３３を有する一軸押出機中で温度範囲１４０～１９０℃で溶融させた。この押出機は、１００ｒｐｍの回転数で運転し、かつ、流量２５ｋｇ／ｈで、材料圧力１３０ｂａｒを生じた。これに並行して、第２の一軸押出機（Ｌ／Ｄ＝３０、温度２００℃、回転数２００ｒｐｍ、質量圧力１００ｂａｒ、流量１０ｋｇ／ｈ）中で、ＰＬＡを溶融させた（溶融温度１７７℃）。この両方の溶融物をＣｏｅｘアダプタ中で一緒にし、その際ＰＬＡ－溶融物流を分配し、そして、半分ずつ、このデンプン層の上又は

下に導通した（→外側層Ａ）。このようにして産生された三層系を、幅広スリットノズル（Ｔ＝１９０℃）を介して、温度処理可能なローラー（Ｔ＝２５℃、Ｖ＝３ｍ／ｍｉｎ）を用いて取り出し、特定の幅に切断し、ロールへと巻いた。

【００６０】

このようにして産生された三層シートの全体の厚さ４００μｍは、２×５０μｍ（外側層Ａ）及び３００μｍ（中間層Ｂ）から構成されている。

【００６１】

三層シートのためには以下のガス透過度を算出した：

酸素（O_2）：１５．５ｃｍ^3／ｍ^2　ｄ

二酸化炭素（CO_2）：２．１ｃｍ^3／ｍ^2　ｄ。

【００６２】

実施例３

予備混合した中間層（層Ｂ）を有する実施例２に応じた三層シートの製造

実施例２に記載した様式と同様に、外側層（Ａ）としてＰＬＡを有する三層シートＡ－Ｂ－Ａを製造した。中間層（Ｂ）のために、実施例１に応じて製造したＴＰＳ顆粒（９０質量％）及びＰＬＡ顆粒（１０質量％）からなる予備混合物を調製し、これを一軸押出機に供給し、１５０～１９０℃で溶融した。中間層のための押出機は１００ｒｐｍで、流量２５ｋｇ／ｈ及び質量圧力１２０ｂａｒで運転した。これに並行して、第２の一軸押出機（温度１８５～２００℃、回転数２０ｒｐｍ、質量圧力１３０ｂａｒ、流量１０ｋｇ／ｈ）中で、ＰＬＡを溶融させた（溶融温度１７５℃）。この両方の溶融物をＣｏｅｘアダプタ中で一緒にし、その際実施例２に記載したとおり、ＰＬＡ－溶融物流を分配し、そして、半分ずつ、このデンプン層の上又は下に導通した（→外側層Ａ）。このようにして産生された三層系を、幅広スリットノズル（Ｔ＝１９０℃）を介して、温度処理可能なローラー（Ｔ＝３５℃、Ｖ＝２．７ｍ／ｍｉｎ）を用いて取り出し、特定の幅に切断し、ロールへと巻いた。

【００６３】

このようにして産生された三層シートの全体の厚さ４００μｍは、２×５０μｍ（外側層Ａ）及び３００μｍ（中間層Ｂ）から構成されている。

【００６４】

この三層シートは、実施例２に比較してより強い濁度（Eintruebung）を有し、しかしながら、実施例２に比較してより安定な、外側層（Ａ）と中間層（Ｂ）との間での結合を達成した。

【００６５】

実施例４

中間層（層Ｂ）のための修飾した熱可塑性デンプンの製造

天然のジャガイモデンプン（５６．５質量％）、グリセリン（２０．５％）及びソルビトール（１３％）及びＰＬＡ（１０％）からなる混合物を二軸押出機中に充填した。この混合物を押出機中で温度範囲１３０～１６０℃で強力に混合し、その際この溶融物を同時に脱ガスしてこの混合物から水を取り出した。実施例１と同様に、均質な溶融物が生じ、これは注ぎ出しかつ造粒化されることができる。この記載される様式で均質化された、熱可塑性に加工可能な材料の水含有量は、３～４質量％である。

【００６６】

実施例５

中間層（層Ｂ）において変更された熱可塑性デンプンを有する適用例２に応じた三層シートの製造

適用例２及び３に記載した様式と同様に、外側層（Ａ）としてＰＬＡを有する三層シートＡ－Ｂ－Ａを製造した。中間層（Ｂ）のために、実施例４中に記載した、熱可塑性に加工可能なデンプン／ＰＬＡコンパウンドを押出機に供給し、１４０～１９５℃で溶融させた。中間層のための押出機は９０ｒｐｍで、流量２５ｋｇ／ｈ及び材料圧力１１５ｂａｒで運転した。

【００６７】
これに並行して、第２の一軸押出機（温度１９０～２００℃、回転数２５ｒｐｍ、質量圧力１２０ｂａｒ、流量１０ｋｇ／ｈ）中で、ＰＬＡを溶融させた（溶融温度１８０℃）。
【００６８】
この両方の溶融物をＣｏｅｘアダプタ中で一緒にし、その際実施例２及び３に記載したとおり、ＰＬＡ－溶融物流を分配し、そして、半分ずつ、このデンプン層の上又は下に導通した（→外側層Ａ）。このようにして産生された三層系を、幅広スリットノズル（Ｔ＝１８５℃）を介して、温度処理可能なローラー（Ｔ＝３５℃、Ｖ＝３．１ｍ／ｍｉｎ）を用いて取り出し、特定の幅に切断し、ロールへと巻いた。
【００６９】
このようにして産生された三層シートの全体の厚さ４００μｍは、２×５０μｍ（外側層Ａ）及び３００μｍ（中間層Ｂ）から構成されている。
【００７０】
この三層シートは、実施例２及び３で製造された見本に比較してより強い濁度（Eintruebung）を有し、しかしながら、実施例２及び３に比較してより安定な、外側層Ａと中間層Ｂとの間での結合を達成した。
【００７１】
実施例６
実施例２と同様に、しかしながら、外側層のための乳酸（ＰＬＡ）に、約３質量％の無水マレイン酸で官能化されたエチレン／メチルアクリラートポリマーを、ＰＬＡ層の全体の組成に対して約１質量％の量で添加した。このようにして得られた三層シートは、実施例２に記載された生成物と比較して高められた連結を、個々の層の間で示した。
【００７２】
実施例７
三層シート（ブローシート）の製造
ポリ乳酸（ＰＬＡ）／熱可塑性デンプン（ＴＰＳ）／ＰＬＡからなる三層シート（Ａ－Ｂ－Ａ）が製造された。デンプンとして実施例１で製造された、水含有量３～４質量％を有する熱可塑性グリセリン／ソルビトール－デンプンを使用した。この使用したポリ乳酸（ＰＬＡ顆粒、 Nature Works）は、Ｄ割合１．４％を有した。
【００７３】
この両方の材料（ＰＬＡ及びＴＰＳ）を同時に共押出装置を用いて三層シートにした。このためにＴＰＳを、一軸押出機（Dr. Collin、φ４５×２５Ｄ）中で温度範囲１４０～１６０℃で溶融させた。この押出機は、２０ｒｐｍの回転数で運転し、かつ、流量約７ｋｇ／ｈで、材料圧力１３０ｂａｒを生じた。これに並行して、第２の一軸押出機（Dr. Collin、φ３０×２５Ｄ、温度１６０～１９０℃、回転数６０ｒｐｍ、質量圧力１４０ｂａｒ、流量約１５ｋｇ／ｈ）中で、ＰＬＡを溶融させた。この両方の溶融物をリングノズル（３層ブローノズルφ８０ｍｍ、リング間隙１．１ｍｍ）中で一緒にし、その際ＰＬＡ－溶融物流を分配し、そして、半分ずつ、このデンプン層の上又は下に導通した（→外側層Ａ）。このように産生された三層系を、吹き込み比（Aufblasverhaeltnis）３．５及び速度約４．５ｍ／ｍｉｎを用いて、シートの全体厚さ約５０μｍ及び折り幅３２５ｍｍを有する管として、クロムメッキされかつゴム引きされたローラー（幅４００ｍｍ）上で排出し、ロールへと巻いた。この得られる多層シートＡ－Ｂ－Ａのパーセントの厚さ比は、２０－６０－２０と算出された。
【００７４】
実施例８
実施例７と同様に、しかしながら、外側層のための乳酸（ＰＬＡ）に、約３質量％の無水マレイン酸で官能化されたエチレン／メチルアクリラートポリマーを、ＰＬＡ層の全体の組成に対して約１質量％の量で添加した。このようにして得られた三層シートは、実施例７に記載された生成物と比較して高められた連結を、個々の層の間で示した。

【００７５】
実施例９
実施例８と同様に、しかしながら、外側層のためのポリ乳酸（ＰＬＡ）に更に、ＰＬＡ層の全体の組成に対して５質量％の脂肪族／芳香族コポリエステル（ECOFLEX(R) ,BASF AG）を添加した。このように得られる系は、実施例１３に応じた処方物と比較してより良好な加工性を有した。
【００７６】
実施例１０
実施例７に応じた様式で、但し、約２．５質量％の水含有量を有する、実施例１に応じて製造された熱可塑性グリセリン／ソルビトール－デンプンを使用した。このように得られる系は、実施例７に対して改善された加工性を押出機中で、及び、中間層中でより少ない泡形成を有した。
【００７７】
本発明は、前述の実施例に基づき例示的に記載されている。この際、本発明は、この記載された実施例に限定されないことが明らかである。更に、当業者にとっては本発明の範囲内で多岐にわたる変更－及び修飾の可能性が生じ、そして本発明の保護範囲が特に以下の特許請求の範囲により確認される。
【図面の簡単な説明】
【００７８】
【図１】図１は、層構造、タイプＡ－Ｂ－Ａを有する本発明による多層シートの断面図を例示的に示す図である。

【図１】



Fig. 1

フロントページの続き

(72)発明者　ハラルト　シュミット
ドイツ連邦共和国　エメリッヒ　シュピリングシャー　ヴェーク　５１
(72)発明者　クリストフ　ヘス
ドイツ連邦共和国　クレーフェ　ナッサウアーアレー　１６６アー
(72)発明者　ヨハネス　マター
オランダ国　ヘーペーエス　ヘーレンベルク　デ　ハンガールツ　１１３
(72)発明者　ラルフ　ハックフォート
ドイツ連邦共和国　エメリッヒ　エス　ヘーレンベルガー－シュトラーセ　９９

審査官　種子島　貴裕

(56)参考文献　特表２００６－５０８８３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３１６３１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０５９４９８（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５１６８７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１８７８１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ６５Ｄ　６５／４６
Ｂ３２Ｂ　２７／３６
Ｂ６５Ｄ　６５／４０
Ｃ０８Ｌ　６７／００
Ｃ０８Ｌ　１０１／１６