

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4755397号  
(P4755397)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

|                   |                              |
|-------------------|------------------------------|
| (51) Int.Cl.      | F 1                          |
| <b>B32B 27/32</b> | (2006.01) B 32 B 27/32 1 O 1 |
| <b>B65D 65/40</b> | (2006.01) B 65 D 65/40 D     |
| <b>B65D 75/26</b> | (2006.01) B 65 D 75/26       |
| <b>B65D 81/24</b> | (2006.01) B 65 D 81/24 D     |
| <b>B65D 85/50</b> | (2006.01) B 65 D 85/50 A     |

請求項の数 8 (全 24 頁)

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2003-585973 (P2003-585973)  |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年4月17日 (2003.4.17)        |
| (65) 公表番号     | 特表2005-523182 (P2005-523182A) |
| (43) 公表日      | 平成17年8月4日 (2005.8.4)          |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2003/011877             |
| (87) 国際公開番号   | W02003/089240                 |
| (87) 国際公開日    | 平成15年10月30日 (2003.10.30)      |
| 審査請求日         | 平成18年4月4日 (2006.4.4)          |
| (31) 優先権主張番号  | 60/373,798                    |
| (32) 優先日      | 平成14年4月19日 (2002.4.19)        |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                        |
| (31) 優先権主張番号  | 10/414,608                    |
| (32) 優先日      | 平成15年4月16日 (2003.4.16)        |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                        |

|           |  |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 390023674<br>イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・<br>アンド・カンパニー<br>E. I. DU PONT DE NEMO<br>URS AND COMPANY<br>アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ<br>ントン、マーケット・ストリート 100<br>7 |
| (74) 復代理人 | 100133721<br>弁理士 主代 静義   |
| (74) 復代理人 | 100103458<br>弁理士 田村 正  |
| (74) 代理人  | 110001243<br>特許業務法人 谷・阿部特許事務所  |

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された酸素透過性、成形性、および貫入抵抗性を有するフィルムおよびフィルム構造物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多層ポリマーフィルムの少なくとも 1 つの層が、

(a) 36 個よりも少ない炭素原子を有する 1 種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸もしくはその塩および (b) 1 種もしくは複数種の E / X / Y 共重合体もしくは前記 E / X / Y 共重合体のアイオノマーのブレンドからなる多層ポリマーフィルムであり、E はエチレン単位であり、X は C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> の , - エチレン性不飽和カルボン酸単位であり、そして Y は軟化コモノマー単位であり、

X が前記 E / X / Y 共重合体の 3 ~ 30 重量 % であり、そして Y が前記 E / X / Y 共重合体の 0 ~ 30 重量 % であり、かつ

(a) および (b) の全酸部分の 90 % よりも多くのマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ中和されていることを特徴とする多層ポリマーフィルム。

## 【請求項 2】

前記ブレンドが、酸化防止剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の多層ポリマーフィルム。

## 【請求項 3】

(a) および (b) の全酸部分の 100 % がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ中和されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多層ポリマーフィルム。

## 【請求項 4】

前記脂肪族の一官能性有機酸がパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、またはそれらの混合物であり、前記多層ポリマーフィルムが酸素透過性、水透過性、または酸素透過性かつ水透過性であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の多層ポリマーフィルム。

## 【請求項 5】

(a) および (b) の全酸部分の 100% がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ中和され、

前記少なくとも 1 つの層が (i) 0.91 g / cc 未満の密度を有するメタロセンポリエチレン、(ii) 前記メタロセンポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンド、または (iii) (i) および (ii) の両方をさらに含み、かつ、

前記多層ポリマーフィルムの少なくとも 1 つの外層が前記 1 種もしくは複数種の E / X / Y 共重合体または前記 1 種もしくは複数種の E / X / Y 共重合体の酸部分の 15 ~ 80 % が中和された前記 E / X / Y 共重合体のアイオノマーからなることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 に記載の多層ポリマーフィルム。

## 【請求項 6】

前記多層ポリマーフィルムが酸素透過性フィルムであり、1 ミル厚さに標準化された前記透過性フィルムの酸素透過速度が 800 cc - ミル / 100 平方インチ・日・気圧よりも大きいことを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の多層ポリマーフィルム。

10

## 【請求項 7】

両外層が前記 E / X / Y 共重合体からなり、かつ、中間層が 0.91 g / cc 未満の密度を有するメタロセンポリエチレンまたは前記メタロセンポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドからなる 3 つのポリマー層を含むことを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 6 に記載の多層ポリマーフィルム。

20

## 【請求項 8】

請求項 1、2、3、4、5、6 または 7 に記載されたような多層ポリマーフィルム中に包まれたいつでもケース詰めできる肉、魚、ソーセージおよび生鮮食品よりなる群から選択された酸素および / または湿った空気を必要とする食品を含むことを特徴とする包装食品。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、いつでもケース詰めできる (case ready) 肉、魚、ソーセージ、生鮮食品などのような通気性フィルムを必要とする食品をラップするのに有用であるほど十分な酸素透過性、水蒸気透過性、成形性、および構造強度を有するポリマーフィルムおよびポリマーフィルム構造物に関する。より具体的には、限定のつもりはないが、本発明は、フィルムを通る酸素透過を改善するためにアイオノマーおよび脂肪酸塩、メタロセンポリエチレン (mPE)、ならびに同じものを含む組合せのブレンドを含むポリマーフィルム層の組み込みに関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

新鮮な赤身肉業界は、集中処理および包装に向けて動いている。この動向は、肉が価値連鎖によって取り扱われる工程の数を減らすことによってコストを削減し、食品安全性を改善する。新鮮な赤身肉の予備包装（いつでもケース詰めできる肉として知られる）は特別の包装検討を必要とする。幾つかのシステムが検討されている。一システムは、全筋肉カットを真空スキン包装し、個々のパッケージをバリヤー「マスター・パック」中へ入れることを伴う。マスター・パックは、集中包装に付随したより長い流通時間を考慮に入れて、酸素が肉を台無しにするのを防ぐ。いったんマスター・パックが食料品店に届くと、作業者がマスター・パックを開け、個々のパッケージを取り出す。新鮮な肉の色は酸素の濃度と共に

50

に変化する。肉は、マスター・パックの酸素不足環境中では深紅色である。消費者は、高い酸素濃度で現れる鮮赤色を好む。従って、いったん個々のパッケージがマスター・パックから取り出されると、パッケージ中への酸素透過は肉を速く赤に変えさせるために迅速でなければならない。

【0003】

部分的に中和されたエチレン / (メタ) アクリル酸共重合体 (例えば、サーリン (Surlyn) (登録商標) アイオノマー) は真空スキン包装にとって優れた成形特性を有するが、サーリン (登録商標) アイオノマーを通る酸素透過速度はこの用途にとっては遅すぎる。サーリン (登録商標) フィルムの厚さが減らされる場合、妥当な酸素透過速度を達成することができるが、物理的性質はパッケージ完全性を確保するのに十分なほど良好ではない。メタロセンPE (特に 0.91 g / cc 未満の密度の銘柄) は、高い酸素透過速度を有するが、不満足な成形性および貫入抵抗性を有する。

10

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 5,028,674 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

上述の問題に鑑みて、脂肪酸とエチレン酸共重合体との百パーセント中和されたブレンド (すなわち、脂肪酸塩と 100% 中和されたアイオノマーとのブレンド) が高度に中和されたエチレン酸共重合体の相当するフィルム (すなわち、アイオノマーフィルム) のその 6 倍までの酸素透過速度 (OTR) および水蒸気透過速度 (MVT) を示すであろうことが発見された。場合により 0.91 g / cc 未満の密度を有するメタロセンポリエチレンのような他の高度に透過性のフィルム層と組み合わせて、かかる脂肪酸アイオノマーフィルム層は通気性フィルム構造物をもたらす。かかるフィルム層は、1 つもしくは複数の高度に中和されたアイオノマーフィルム層と組み合わせた時に、いつでもケース詰めできる肉、魚、ソーセージ、生鮮食品などのような通気性フィルムを必要とする食品の包装で有用であるのに十分な酸素透過性、水蒸気透過性、成形性、および構造強度を有するフィルム構造物をもたらす。

20

【0006】

従って、本発明は、多層ポリマーフィルム中に包まれたいつでもケース詰めできる肉、魚、ソーセージおよび生鮮食品よりなる群から選択された酸素および / または湿った空気を必要とする食品を含む包装食品であって、多層ポリマーフィルムの少なくとも 1 つの層が (a) 36 個よりも少ない炭素原子を有する 1 種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と (b) 1 種もしくは複数種の E / X / Y 共重合体 (ここで、E はエチレンに由来し、X は C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> の , - エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Y は軟化コモノマーに由来する)、または E / X / Y 共重合体のアイオノマーとのブレンドより本質的になり、X が E / X / Y 共重合体の約 3 ~ 30 重量 % であり、Y が E / X / Y 共重合体の 0 ~ 約 30 重量 % であり、かつ、(a) および (b) の酸部分すべての 90 % よりも多くの中和されている、包装食品を提供する。

30

【0007】

好ましくは、脂肪族の一官能性有機酸は、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、およびそれらの混合物よりなる群から選択され、全酸部分の 100 % がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ名目上中和される。

40

【0008】

本発明はさらに、多層ポリマーフィルム中に包まれたいつでもケース詰めできる肉、魚、ソーセージおよび生鮮食品よりなる群から選択された酸素および / または湿った空気を必要とする食品を含む包装食品であって、多層ポリマーフィルムの少なくとも 1 つの層が (i) (a) 36 個よりも少ない炭素原子を有する 1 種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と (b) 1 種もしくは複数種の E / X / Y 共重合体 (ここで、E はエチレンに由来し、X は C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> の , - エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Y は軟化コモノマーに由来する)、または E / X / Y 共重合体のアイオノマーとのブレンドより本質的になり、X が E / X / Y 共重合体の約 3 ~ 30 重量 % であり、Y が E / X / Y 共重合体の 0 ~ 約 30 重量 % であり、かつ、(a) および (b) の酸部分すべての 90 % よりも多くの中和されている、包装食品を提供する。

50

は軟化コモノマーに由来する)またはE / X / Y共重合体のアイオノマーとのブレンドであって、XがE / X / Y共重合体の約3~30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0~約30重量%であり、かつ、(a)および(b)の全酸部分の100%がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ名目上中和されているブレンド、

(i i) 0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレン、または  
(i i i) 0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンド

より本質的になり、

かつ、多層ポリマーフィルムの少なくとも1つの外層がE / X / Y共重合体(ここで、E 10  
はエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Y  
は軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーより本質的  
になり、XがE / X / Y共重合体の約3~30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0  
~約30重量%であり、かつ、酸部分の15%~80%が中和されている、包装食品を提  
供する。

#### 【0009】

本発明はまた、(a)36個よりも少ない炭素原子を有する1種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と(b)1種もしくは複数種のE / X / Y共重合体(ここで、E 20  
はエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Y  
は軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーとの  
ブレンドより本質的になる酸素透過性ポリマーフィルムであって、XがE / X / Y共重合  
体の約3~30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0~約30重量%であり、かつ、  
(a)および(b)の酸部分すべての100%が名目上中和されているポリマーフィル  
ムをも提供する。好ましくは、酸は、マグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混  
合物の相当する塩へ中和されており、1ミル厚さに標準化された透過性フィルムの酸素透  
過速度は800cc-ミル/100平方インチ・日・気圧よりも大きい。

#### 【0010】

本発明の一実施形態は、

(i) E / X / Y共重合体(ここで、Eはエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -  
エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Yは軟化コモノマーに由来する)、またはE / X 30  
/ Y共重合体のアイオノマーより本質的になる少なくとも1つのポリマー層であって、X  
がE / X / Y共重合体の約3~30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0~約30  
重量%であり、かつ、酸の15%~80%が中和されているポリマー層と、

(i i) (a)36個よりも少ない炭素原子を有する1種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と(b)1種もしくは複数種のE / X / Y共重合体(ここで、E 40  
はエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Y  
は軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーとのブレ  
ンドより本質的になる少なくとも1つの他のポリマー層であって、XがE / X / Y共重合  
体の約3~30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0~約30重量%であり、かつ、  
(a)および(b)の全酸部分の100%がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれ  
らの混合物の相当する塩へ名目上中和されているポリマー層と、

(i i i) 0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレン、または0.  
91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブ  
レンドより本質的になる少なくとも1つの追加のポリマー層と  
を含む酸素および水分透過性の多層ポリマーフィルムを提供する。

#### 【0011】

別の具体的な実施形態は、

(i) (a)36個よりも少ない炭素原子を有する1種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と(b)1種もしくは複数種のE / X / Y共重合体(ここで、E 50  
はエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Y

は軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーとのブレンドより本質的になる少なくとも1つのポリマー層であって、XがE / X / Y共重合体の約3 ~ 30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0 ~ 約30重量%であり、かつ、(a)および(b)の全酸の100%がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ名目上中和されているポリマー層と、

(i i) 0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレン、または0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドより本質的になる少なくとも1つの追加のポリマー層と  
を含む酸素および水分透過性の多層ポリマーフィルムを提供する。

## 【0012】

10

さらに別の実施形態は、

(i) E / X / Y共重合体(ここで、Eはエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>の、-エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Yは軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーより本質的になる少なくとも1つのポリマー層であって、XがE / X / Y共重合体の約3 ~ 30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0 ~ 約30重量%であり、かつ、酸の15% ~ 80%が中和されているポリマー層と、

(i i) (a) 36個よりも少ない炭素原子を有する1種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と(b) 1種もしくは複数種のE / X / Y共重合体(ここで、Eはエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>の、-エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Yは軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーとのブレンドより本質的になる少なくとも1つの他のポリマー層であって、XがE / X / Y共重合体の約3 ~ 30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0 ~ 約30重量%であり、かつ、(a)および(b)の全酸部分の100%がマグネシウム、ナトリウム、亜鉛またはそれらの混合物の相当する塩へ名目上中和されているポリマー層と

を含む酸素および水分透過性の多層ポリマーフィルムを提供する。

## 【0013】

20

最も好ましくは、本実施形態は、両外層が(i)のE / X / Y共重合体より本質的になり、中間層が(i i)の100%名目上中和されたE / X / Y共重合体と脂肪族の一官能性有機酸とのブレンドより本質的になる3つのポリマー層を含む。

## 【0014】

30

そしてさらに別の実施形態は、

(i) E / X / Y共重合体(ここで、Eはエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>の、-エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Yは軟化コモノマーに由来する)、またはE / X / Y共重合体のアイオノマーより本質的になる少なくとも1つのポリマー層であって、XがE / X / Y共重合体の約3 ~ 30重量%であり、YがE / X / Y共重合体の0 ~ 約30重量%であり、かつ、酸部分の15% ~ 80%が中和されているポリマー層と、

(i i) 0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレン、または0.91g / cc未満の密度を有するメタロセンポリエチレンと低密度ポリエチレンとのブレンドより本質的になる少なくとも1つの追加のポリマー層と  
を含む酸素および水分透過性の多層ポリマーフィルムを提供する。

## 【0015】

40

最も好ましくは、本実施形態は、両外層が(i)のE / X / Y共重合体より本質的になり、中間層が(i i)のメタロセンポリエチレンまたはメタロセンポリエチレンと低分子量ポリエチレンとのブレンドより本質的になる3つのポリマー層を含む。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

50

この開示では、用語「共重合体」は、2種もしくは複数種の異なるモノマーを含有するポリマーを意味するのに用いられる。語句「様々なモノマーの共重合体」は、その単位が様々なモノマーに由来する共重合体を意味する。「より本質的になる」は、より少量の他の成分が本発明の実施可能性を損なわない程度に存在してもよいが、列挙される成分が不

可欠であることを意味する。用語「(メタ)アクリル酸」はメタクリル酸および/またはアクリル酸を意味する。同様に、用語「(メタ)アクリレート」はメタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。

【0017】

(酸共重合体)

アイオノマーを製造するために本発明で使用される酸共重合体は、好ましくは「ダイレクトな (direct)」酸共重合体である。それらは好ましくはアルファオレフィン、特にエチレン、C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の<sub>n</sub>、-エチレン性不飽和カルボン酸、特にアクリル酸およびメタクリル酸、共重合体である。それらは場合により第3の軟化モノマーを含有してもよい。「軟化」とは、結晶化度が乱される(ポリマーがより結晶性でないようにされる)ことを意味する。好適な「軟化」コモノマーは、アルキル基が1~8個の炭素原子を有する、アルキルアクリレート、およびアルキルメタクリレートから選択されるモノマーである。

【0018】

酸共重合体はE/X/Y共重合体(ここで、Eはエチレンであり、Xは<sub>n</sub>、-エチレン性不飽和カルボン酸であり、Yは軟化コモノマーである)として記載することができる。Xはポリマーの3~30(好ましくは4~25、最も好ましくは5~20)重量%で好ましくは存在し、Yはポリマーの0~30(好ましくは0~25あるいはまた0)重量%で存在する。

【0019】

高レベルの酸(X)のエチレン酸共重合体はモノマー-ポリマー相分離のために連続重合で製造するのは困難である。しかしながら、この困難は、米国特許公報(特許文献1)に記載されているような「共溶媒技術」の使用によって、またはより低い酸レベルの共重合体を製造することができる圧力よりも幾分高い圧力を用いることによって回避することができる。

【0020】

具体的な酸共重合体には、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体が含まれる。それらにはまた、エチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸n-ブチル、エチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸イソブチル、エチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸メチル、およびエチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エチル三元重合体が含まれる。

【0021】

(アイオノマー)

本発明で使用される未改質の溶融加工可能なアイオノマーは、上に記載されたような酸共重合体から製造される。それらには、部分的に中和された酸共重合体、特にエチレン/(メタ)アクリル酸共重合体が含まれる。未改質アイオノマーは、有用な物理的性質を欠いた、扱いにくい(溶融加工可能でない)ポリマーをもたらさない任意のレベルにまで中和されてもよい。好ましくは、酸共重合体の酸部分の約15~約80%、好ましくは約50~約75%がアルカリ金属またはアルカリ土類金属陽イオンによって中和される。高い酸レベル(例えば15重量%より多く)を有する酸共重合体については、パーセント中和は溶融加工性を保持するためにより低くなければならない。

【0022】

未改質アイオノマーを製造するのに有用な陽イオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくは亜鉛、またはかかる陽イオンの組合せである。

【0023】

アイオノマーは、本発明で記載されるように有機酸とブレンドされる時に特に、80%よりも高いレベルまで中和することができる。本発明の目的のために、高レベルの中和(80%より多く)は、ブレンド中の酸共重合体および有機酸の酸部分の目標量を中和するのに必要とされる化学量論量の陽イオン源を加えることによって提供される(以下、名目上の%中和または「名目上中和された」と称される)。当業者は、非常に高いレベルの(

10

20

30

40

50

90%より多くおよび特に100%またはその近くの)中和の場合には、ブレンド中の個々の酸部分すべてが中和されているかどうかを分析測定するのは困難であり得ることを理解するであろう。同様に、任意の個々の酸部分が中和されていないかどうかを測定するのも困難であり得る。しかしながら、全体として、示されたレベルの中和が達成されるほどに十分な陽イオンはブレンド中で利用可能にされる。

【0024】

(有機酸および塩)

本発明で使用される有機酸は脂肪族の一官能性(飽和、不飽和、または多不飽和の)有機酸、特に36個よりも少ない炭素原子を有するものである。これらの有機酸の塩もまた使用されてもよい。塩は、特に有機酸のバリウム、リチウム、ナトリウム、亜鉛、カリウム、ストロンチウム、マグネシウムまたはカルシウム塩をはじめとする多種多様なものどれであってもよい。

【0025】

有機酸(および塩)が酸共重合体またはアイオノマーと溶融ブレンドされる時に低揮発性を有することは有用であるかもしれないが、揮発性はブレンドを高レベルに、特に100%近くにまた100%に中和する場合には制限的ではないことが分かった。100%中和(すなわち、共重合体および有機酸中の全酸部分が名目上中和されている)では、揮発性は断じてもはや問題ではない。そのようなものとして、より低い炭素含量の有機酸を使用することができる。しかしながら、有機酸(または塩)は不揮発性で、非移行性であることが好ましい。それらはイオン性アレイを効率的に可塑化するおよび/またはエチレン、C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -エチレン性不飽和カルボン酸共重合体またはそのアイオノマーからエチレン結晶化度を除去する試剤であることが好ましい。不揮発性とは、試剤と酸共重合体との溶融ブレンディングの温度でそれらが揮発しないことを意味する。非移行性とは、普通の保存条件(周囲温度)下に試剤がポリマーの表面にブルームしないことを意味する。特に有用な有機酸には、C<sub>4</sub>~C<sub>36</sub>未満(例えばC<sub>34</sub>)、より特にC<sub>6</sub>~C<sub>26</sub>、さらにより特にC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>、最も特にC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>の有機酸が含まれる。本発明で有用な具体的な有機酸には、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、オレイン酸、およびリノール酸が含まれるが、それらに限定されない。最も好ましくは、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、およびそれらの混合物のような天然由来の有機脂肪酸を好都合にも使用することができる。

【0026】

本発明の実施で有用な追加の任意の添加剤には、充填材(例えば、ZnO)とエチレン共重合体中の酸部分との反応を防止するのを助ける酸共重合体ワックス(例えば、2,040の数平均分子量のエチレン/16~18%アクリル酸共重合体であると考えられるアライド(Allylized)ワックスAC143)が含まれる。他の任意の添加剤には、増白剤として使用されるTiO<sub>2</sub>、蛍光増白剤、界面活性剤、加工助剤などが含まれる。

【0027】

本発明で使用される脂肪酸とエチレン共重合体とのブレンドの官能特性を改質する(例えば、臭気または風味を低減する)のに有用である任意の酸化防止剤添加剤は注目すべきである。酸化防止剤は、ニューヨーク州タリタウンのチバ・ガイギー社(Ciba Geigy Inc. Tarrytown, New York)より商品名イルガノックス(Irganox)で入手可能である。例えば、イルガノックスE201(CAS番号10191-41-0)またはその誘導体のようなフェノール系酸化防止剤がブレンドに添加されてもよい。イルガノックス1010は本発明での使用に好適な別の酸化防止剤である。こうして、本発明は、(a)36個よりも少ない炭素原子を有する1種もしくは複数種の脂肪族の一官能性有機酸またはその塩と(b)1種もしくは複数種のE/X/Y共重合体(ここで、Eはエチレンに由来し、XはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>の-, -エチレン性不飽和に由来し、Yは軟化コモノマーに由来する)、またはE/X/Y共重合体のアイオノマーとのブレンドであって、XがE/X/Y共重合体の約3~30重量%であり、YがE/X/Y共重合体の0~約30重量%であり、かつ、(a)および(b)の全酸部分の100%がマグ

10

20

30

40

50

ネシウム、ナトリウム、亜鉛およびそれらの混合物の相当する塩へ中和されているブレンドがさらに酸化防止剤を含む包装食品および酸素透過性ポリマーフィルムを提供する。

【0028】

本発明の溶融加工可能な高度に中和された酸共重合体アイオノマーは、

(a) それらが扱いにくくなる(溶融加工できない)レベルまでは中和されていないエチレン、-エチレン性不飽和C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>カルボン酸共重合体またはそのアイオノマーを、36個よりも少ない炭素原子を有する1種もしくは複数種の脂肪族の一官能性飽和もしくは不飽和有機酸または該有機酸の塩と溶融ブレンドする工程と、同時にまたは後で

(b) 酸部分すべて(酸共重合体中および有機酸中のものを含めて)の中和のレベルを90%よりも大きく、好ましくは100%近くに、さらに好ましくは100%に増やす10  
のに十分な量の陽イオン源を添加する工程と

によって製造することができる。

【0029】

好ましくは、36個よりも少ない炭素原子を有する脂肪族の一官能性飽和もしくは不飽和有機酸または該有機酸の塩は、エチレン、-エチレン性不飽和C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>カルボン酸共重合体またはそのアイオノマーの百重量部当たり約5～約150重量部(あるいはまた、約25～約80)重量部(pph)の範囲で存在する。最も好ましくは、該酸はオレイン酸またはステアリン酸である。

【0030】

このやり方での(同時にまたは後での)酸共重合体および有機酸の中和は、アイオノマーのみの溶融加工性および特性の損失をもたらすであろうものよりも高いレベルにまで加工性または韌性および伸びのような特性の損失なしに中和するための不活性希釈剤の使用なしの唯一の方法であることが分かった。例えば、有機酸とブレンドされた酸共重合体は、90%よりも多くまで中和された酸共重合体で起こり得るような溶融加工性を失うことなしに、90%より多く、好ましくは約100%または100%名目上の中和まで中和することができる。さらに、約100%までまたは100%まで中和すると、100%未満中和の混合物を成形する時に観察される金型ペント上の有機酸の沈着を減少させる。20

【0031】

酸共重合体または未改質の溶融加工可能なアイオノマーは、当該技術で公知の任意のやり方で有機酸または塩と溶融ブレンドすることができる。例えば、成分の塩コショウ状ブレンドを製造し、次に成分を押出機中で溶融ブレンドすることができる。30

【0032】

まだ溶融加工可能な酸共重合体/有機酸または塩ブレンドは、当該技術で公知の方法によって中和するまたはさらに中和することができる。例えば、ヴェルナー・アンド・ブフライデラー(Werner & Pfeiderer)二軸スクリュー押出機を用いて酸共重合体および有機酸を同時に中和することができる。

【0033】

共重合体または三元重合体の酸レベルに依存して、加工性を調節する有機酸のレベルは本明細書の開示に基づいて決定することができる。パーセント有機酸は、同様なメルトイントインデックスを達成するために共重合体または三元重合体の主鎖中のより高い酸レベルに対してはより高いことが必要である。例えば、ステアリン酸で改質されたE/AA/14～16%nBA三元重合体中の様々な酸レベルについて得られたメルトイントインデックス(M.I.)を比較する次の表(表A)を参照されたい。典型的には、より少ないより低分子量の有機酸がより多量のより高分子量の有機酸と同じ効果を有することが必要とされる。40

【0034】

好ましくは、本方法は、XがE/X/Y共重合体の約4～25重量%であり、YがE/X/Y共重合体の0～25重量%であるE/X/Y共重合体またはE/X/Y共重合体の溶融加工可能なアイオノマー(ここで、Eはエチレンであり、XはC<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>の、-エチレン性不飽和カルボン酸に由来し、Yは軟化コモノマーに由来する)であるエチレン、-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体またはその溶融加工可能なアイオノマーを50

使用する。Yが共重合体の0重量%である共重合体は特に注目すべきである。

【0035】

【表1】

表A  
M.I. とステアリン酸レベルおよび%AAとの比較

| 酸レベル    | ベース樹脂のM.I. | ステアリン酸レベル |      |      |      |      | 10 |
|---------|------------|-----------|------|------|------|------|----|
|         |            | 20%       | 30%  | 35%  | 40%  | 45%  |    |
| 8.1%AA  | 67.9       |           |      | 1.8  | 2    | 6    |    |
| 約8.3%AA | 62.5       |           |      | 1.08 | 1.13 | 2.25 |    |
| 10.1%AA | 66.8       |           |      | 0.62 | 1.55 | 2.22 |    |
| 約6.8%AA | 75         | 1.25      | 1.92 |      | 6.52 |      |    |
| 約4.9%AA | 86         | 4.9       | 9.7  |      | 23.2 |      |    |

【0036】

表Bに列挙された組成の3つの他の樹脂がステアリン酸および水酸化マグネシウムと反応させられた。しかしながら、この場合には、共重合体およびステアリン酸改質剤中の利用可能な組み合わせた酸部分の100%までを中和するのに十分な水酸化マグネシウムが添加された。100%まで名目上中和されたアイオノマー／有機酸ブレンド、実験1cおよび1dが表Bにリストされている。E/X/Y樹脂を具体的に命名する際には、軟化コモノマー（例えば、下のnBA）は、当該技術で一般に行われるように2番目に特定されている。

【0037】

【表2】

表B  
ステアリン酸マグネシウム改質マグネシウムアイオノマー

| 実験<br>No | 樹脂<br>組成物      | 陽イオン | 有機酸<br>(%) | 名目上の<br>%中和 | M.I.<br>(g/10分) |
|----------|----------------|------|------------|-------------|-----------------|
| 1a       | E/23nBA/9.6MAA | Mg   | ステアリン酸(40) | 90          | 5.2             |
| 1b       | E/23nBA/9.6MAA | Mg   | ステアリン酸(40) | 95          | 3.6             |
| 1c       | E/15nBA/8.5AA  | Mg   | ステアリン酸(40) | 100         | 1.15            |
| 1d       | E/16nBA/12AA   | Mg   | ステアリン酸(40) | 100         | 0.09            |

【0038】

（メタロセンポリエチレン）

本発明で使用されるメタロセンポリエチレン（mPE）は、酸素透過性および／または水蒸気透過性が関心が寄せられている意図されたフィルムおよびフィルム構造物用途にとって必要な必須の通気性を与えるのに十分なほど高いという条件で、当該技術で一般に公知であるような任意のポリエチレンであることができる。より具体的には、メタロセンポリエチレンは、その密度で2.3および5.0%相対湿度での標準化された酸素透過速度（OTR）が約800cc-ミル／100平方インチ・日・気圧よりも大きいであろう0.91g/cc未満の密度を有するべきである。このmPEは、ブレンドが著しく高い透過性を保持しているという条件で、他の低結晶性ポリオレフィンまたは非晶質ポリエチレン（低密度ポリエチレン、LDPE；線状低密度ポリエチレン、LLDPE；他のmPEなどのような）と場合によりブレンドすることができる。

20

30

40

50

## 【0039】

多層フィルムの酸素透過性は、次式のように層のそれぞれの厚さおよび透過性に関係する。

## 【0040】

## 【数1】

$$\frac{1}{OPV_{\text{パッケージ}}} = \frac{x_1}{OPV_1} + \frac{x_2}{OPV_2} + \dots \quad (1)$$

10

## 【0041】

(ここで、OPV<sub>パッケージ</sub>は1ミルに標準化されたパッケージの透過性であり、OPV<sub>1</sub>は層1の透過性であり、OPV<sub>2</sub>は層2の透過性であり、x<sub>1</sub>は層1を構成するフィルム厚さの分率であり、x<sub>2</sub>は層2を構成するフィルム厚さの分率である。)

## 【0042】

式(1)を用いることによって、強度および成形性を維持しながら、用途の所望の透過性要件を達成するであろう高度に透過性の材料とより少ない透過性の材料との組合せを見出すことができる。

## 【0043】

例えば、標準アイオノマーおよび密度0.88 g/ccのメタロセンポリエチレン(mPE)よりなる2層フィルムは、以下に示される酸素透過性値を有するであろう。

$$OPV_{\text{アイオノマー}} = 350 \text{ cc - ミル / 100 平方インチ・日}$$

$$OPV_{mPE} = 2000 \text{ cc - ミル / 100 平方インチ・日}$$

## 【0044】

式(1)を用いて、異なる層比の2層フィルムの透過性を求めることができる。実例透過性を表Cに報告する。

## 【0045】

## 【表3】

20

30

表C

| X <sub>アイオノマー</sub> | X <sub>mPE</sub> | OPV <sub>パッケージ</sub> |
|---------------------|------------------|----------------------|
| 0                   | 1                | 2000                 |
| 0.2                 | 0.8              | 1029                 |
| 0.4                 | 0.6              | 693                  |
| 0.6                 | 0.4              | 522                  |
| 0.8                 | 0.2              | 419                  |
| 1                   | 0                | 350                  |

40

## 【0046】

このように、標準アイオノマーのスキン層をmPEの層と組み合わせることによって高度に透過性の多層フィルムを達成することが可能である。例えば、800cc-ミル/100平方インチ・日のOPVの2層フィルムは、フィルムの総厚さの0.32倍のアイオノマーの層および総厚さの0.68倍のmPEの層で製造することができる。同じOPVの3層構造物は、総厚さの0.68倍のmPEの内層およびそれぞれ総厚さの0.16倍のアイオノマーの2つの外層を用いて製造することができる。

## 【0047】

50

さらに、本明細書に記載されるような高度に中和されたアイオノマーおよび有機酸は、標準アイオノマーの3~6倍の透過性を有するので、所望の高い透過特性の多層構造をデザインする際にはるかにより大きな柔軟性を与える。

【0048】

(フィルム製造)

本発明によるフィルム、多層フィルム、および相当するフィルム構造物の実際の製造は、一般に、当該技術で行われるような任意の方法によることができる。そのようなものとして、フィルムおよびフィルム構造物は、様々な方法論(例えば、プローン・フィルム、バブル技法、機械的延伸など、または積層)による延伸(一軸方向か二軸方向かのどちらかに)を含めて典型的にはキャスト、押出、共押出などをすることができる。当該技術で一般に行われるよう様々な添加剤は、それらの存在が通気性フィルムまたはフィルム構造物の特性を実質的に変えないという条件で、連結層などの存在を含めてそれぞれのフィルム層中に存在し得ることが理解されるべきである。従って、酸化防止剤および熱安定剤、紫外(UV)光安定剤、顔料および染料、充填材、滑り防止剤、可塑剤、他の加工助剤などの様々な添加剤が有利に使用されてもよいと考えられる。

【0049】

次の実施例は、本発明の様々な態様および特徴をより十分に実証し、かつ、さらに例示するために提示される。そのようなものとして、本提示は、本発明の特異点および利点をさらに例示することを意図されるが、不当に限定することを意図されない。

【実施例】

【0050】

(実施例1)

アイオノマーと脂肪酸との高度に中和されたブレンドを含むフィルム層に関連する、高められた酸素透過速度を例示するために、2つの10ミル厚さのキャストフィルムを製造した。第1フィルムはアイオノマー1、亜鉛塩へ67%中和されたエチレン、アクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸の三元重合体(E/10重量% iBA/10重量% MA A)(サーリン(登録商標)商品名で本願特許出願人から商業的に入手可能)を含んだ。第2キャストフィルムは、全酸官能性の100%が相当するマグネシウム塩へ中和されている24重量%オレイン酸を含有するエチレン、アクリル酸n-ブチル、およびアクリル酸の三元重合体(E/15重量% nBA/8.3重量% AA)のブレンドであった。酸素透過値(OPV)を各キャストフィルムについて23および50%相対湿度で測定した。1ミル厚さに標準化した酸素透過速度として表される、得られたデータを下の表1に示す。結果は、高度に中和された脂肪酸アイオノマーブレンドのフィルムがアイオノマー1フィルムの酸素透過性値の3倍を超える値を有することを示す。

【0051】

【表4】

表1

|  |  |
|--|--|
| アイオノマー1<br>(E/15重量% nBA/8.3% AA)共重合体と<br>24重量%オレイン酸ブレンドとのブレンド<br>および100%Mg中和 | 414 cc-ミル/100平方インチ・日・気圧<br>1,336 cc-ミル/100平方インチ・日・気圧 |
|--|--|

【0052】

(実施例2)

5cm(2インチ)直径のプランプトン(Brampton)ダイを用いるプローン・フィルム・ラインで13の3層共押出プローン・フィルムを製造した。アイオノマー、脂肪酸アイオノマーブレンド、メタロセンポリエチレン(mPE)、およびメタロセンポリ

10

20

30

40

50

エチレン / 低密度ポリエチレンブレンドの様々な 3 層組合せだけでなく単層フィルム（すなわち、全 3 層が組成的に同じ材料からなる）を、次の材料を使用して製造した。

脂肪酸アイオノマーブレンド A : ( E / 10 % i B A / 10 M A A ) 、 30 % オレイン酸、 6 % 水酸化マグネシウム ; 100 % 中和された

脂肪酸アイオノマーブレンド B : ( E / 10 % i B A / 10 M A A ) 、 34 % ステアリン酸、 6 % 水酸化マグネシウム ; 100 % 中和された

アイオノマー 2 : ( E / 10 % M A A ) ; N a で 54 % 中和された

アイオノマー 3 : ( E / 15 % M A A ) ; Z n で 58 % 中和された

アイオノマー 4 : ( E / 10 % M A A / 10 % i B A ) ; Z n で 73 % 中和された

メタロセンポリエチレン ( m P E 1 ) : オクテン - m P E 、 0.879 g / c c 、 1.0 M I ( ダウ・ケミカル・カンパニー ( D o w C h e m i c a l C o m p a n y ) から入手可能 ) 10

低密度ポリエチレン ( L D P E 1 ) : 0.923 g / c c 、 4 M I

3 層プローン・フィルム・ラインの加工温度は 210 であったが、外層 = 1.2 ミル、中間層 = 1.6 ミル、および内層 = 1.2 ミルの 3 層目標呼び厚さを達成するために必要とされる場合には調節した。それぞれの 3 層フィルムを、引張強度特性（横方向、 T D および縦方向、 M D の両方）、正割係数、曇り、光沢、静的貫入抵抗性、遅い貫入抵抗性、ヒートシール強度、熱成形性、酸素透過値 ( O P V ) 、および水蒸気透過速度 ( W V T R ) について試験した。得られたデータを次の下の表 2 から 6 に示す。

【 0053 】

【表5】

表2  
引張強度特性

| 組成物                                     | 正割係数(psi) |      | 降伏(psi) |      | 引張(psi) |      | %破断伸び(psi) |      |
|---|-----------|------|---------|------|---------|------|------------|------|
|   | 平均        | 標準偏差 | 平均      | 標準偏差 | 平均      | 標準偏差 | 平均         | 標準偏差 |
| アイオノマー-2/アイオノマー-2/アイオノマー-2 (MD)         | 30275     | 1206 | 74      | 28   | 4484    | 148  | 4484       | 148  |
| アイオノマー-2/アイオノマー-2/アイオノマー-2 (TD)         | 31203     | 1215 | 1724    | 19   | 4317    | 309  | 4310       | 319  |
| アイオノマー-3/アイオノマー-3/アイオノマー-3 (MD)         | 56256     | 2348 | 2807    | 34   | 5264    | 321  | 5227       | 348  |
| アイオノマー-3/アイオノマー-3/アイオノマー-3 (TD)         | 53550     | 1006 | 2769    | 44   | 4756    | 853  | 4747       | 872  |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA (MD)                  | 21173     | 1469 | 1749    | 34   | 2914    | 117  | 2907       | 129  |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA (TD)                  | 14964     | 5507 | 1571    | 97   | 2562    | 367  | 2560       | 370  |
| ブレンドB/ブレンドB/ブレンドB (MD)                  | 35144     | 1677 | 2391    | 36   | 2680    | 180  | 2679       | 159  |
| ブレンドB/ブレンドB/ブレンドB (TD)                  | 33349     | 2371 | 2346    | 65   | 2511    | 130  | 2502       | 137  |
| アイオノマー-3/ブレンドA/アイオノマー-3 (MD)            | 42666     | 2492 | 91      | 51   | 4106    | 326  | 4084       | 317  |
| アイオノマー-3/ブレンドA/アイオノマー-3 (TD)            | 37887     | 2006 | 2219    | 45   | 3912    | 205  | 3900       | 217  |
| アイオノマー-3/ブレンドB/アイオノマー-3 (MD)            | 50014     | 2222 | 2669    | 86   | 4523    | 156  | 4521       | 156  |
| アイオノマー-3/ブレンドB/アイオノマー-3 (TD)            | 48196     | 1245 | 2471    | 73   | 4155    | 221  | 4155       | 221  |
| アイオノマー-3/mPE 1/アイオノマー-3 (MD)            | 36675     | 535  | 1989    | 66   | 3657    | 113  | 3627       | 107  |
| アイオノマー-3/mPE 1/アイオノマー-3 (TD)            | 38479     | 2782 | 1987    | 43   | 3666    | 340  | 3661       | 339  |
| アイオノマー-3/(mPE 1/20%LDPE 1)アイオノマー-3 (MD) | 38643     | 2501 | 48      | 20   | 3608    | 145  | 3587       | 126  |
| アイオノマー-3/(mPE 1/20%LDPE 1)アイオノマー-3 (TD) | 35415     | 2553 | 1899    | 74   | 3728    | 330  | 3685       | 344  |
| (mPE 1/20%LDPE 1)同じ同じ (MD)              | 3977      | 113  | 57      | 21   | 2498    | 322  | 2498       | 323  |
| (ブロッキングのため二重ゲージ) (TD)                   | 3936      | 121  | 67      | 12   | 2166    | 432  | 2166       | 432  |
| ブレンドA/(mPE 1/20%LDPE 1)/ブレンドA (MD)      | 13091     | 536  | 1321    | 35   | 2149    | 273  | 2141       | 274  |
| ブレンドA/(mPE 1/20%LDPE 1)/ブレンドA (TD)      | 12044     | 845  | 1256    | 142  | 2336    | 202  | 2329       | 210  |
| ブレンドB/(mPE 1/20%LDPE 1)/ブレンドB (MD)      | 29509     | 767  | 1808    | 33   | 2375    | 112  | 2375       | 112  |
| ブレンドB/(mPE 1/20%LDPE 1)/ブレンドB (TD)      | 28551     | 858  | 1697    | 41   | 2325    | 73   | 2325       | 73   |
| アイオノマー-4/アイオノマー-4/アイオノマー-4 (MD)         | 19625     | 850  | 106     | 26   | 5037    | 362  | 5035       | 362  |
| アイオノマー-4/アイオノマー-4/アイオノマー-4 (TD)         | 19029     | 863  | 1622    | 32   | 4636    | 375  | 4636       | 375  |
| アイオノマー-4/アイオノマー-4/アイオノマー-4 (MD)         | 42074     | 1093 | 91      | 54   | 5001    | 449  | 4994       | 456  |
| アイオノマー-3/アイオノマー-3 (TD)                  |           | 2266 | 101     | 4718 | 285     | 4683 | 270        | 4683 |

\*ASTM D 822; 試料幅 = 2.54cm (1インチ)、5.1cm (2インチ) ジョー分離、X-ヘッド = 51cm (20インチ)/分

【表6】

表3  
静的貫入抵抗試験

| フィルム厚さ<br>(ミル)       | 011007-1、共聚1<br>7ナナ7-2/7ナナ7-2/ | 011007-2、共聚2<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 011007-3、共聚3A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 011307-2、共聚4A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 011107-2、共聚5A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 011107-3、共聚6A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 011107-1、共聚7A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 01207-2、共聚8A<br>(MPE 1/20%LDPE 1/) | 011307-3、共聚9A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ | 011207-3、共聚10A<br>7ナナ7-4/7ナナ7-4/7ナナ7-4/ | 011307-4、共聚11A<br>7ナナ7-4/7ナナ7-4/7ナナ7-4/ | 011207-4、共聚12A<br>7ナナ7-3/7ナナ7-3/7ナナ7-3/ |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--|--|--|--|------------------------------------|--|---|---|---|
| 200g 力<br>(浸透するまでの秒) | 3.7<br>6.3                     | 29.1<br>899.1                  | 15.3<br>1800+                          | 118.3<br>125.6                         | 1800+<br>1800+                         | 1800+<br>1800+                         | 44.4<br>27.7                           | 1800+<br>1800+                     | 54.6<br>28.7                           | 0<br>0                                  | 9<br>39.5                               | 0.7<br>248.4                            |
| 平均                   | 5.04<br>6.3                    | 15.2<br>0                      | 1800+<br>1800+                         | 1<br>3.6                               | 290.2<br>815                           | 1800+<br>1800+                         | 94.5<br>167.3                          | 1800+<br>1800+                     | 10.7<br>7                              | 0<br>0                                  | 8.4<br>83.1                             | 11.8<br>0.5                             |
| 標準偏差                 |                                |                                |  |  | 0<br>0                                 | 1800+<br>1800+                         | 78.2<br>55.5                           | 1800+<br>0                         | 30.3<br>0                              | 0<br>22                                 | 78.5<br>102                             | 70.4<br>106                             |
|                      |                                |                                |  |  |  |  |  |                                    |  |   | 0                                       | 0                                       |

10

20

30

40

【表7】

| 150g 力<br>(浸透するまでの秒) |      | 300g 力<br>(浸透するまでの秒)                                      |  | 静的貫入抵抗試験(続き)  |  |
|----------------------|------|---|--|---|--|
| 平均                   | 標準偏差 | 平均  | 標準偏差   | 平均  | 標準偏差   |
| 150g 力<br>(浸透するまでの秒) |      | 1255.1<br>90.2<br>415.1<br>370.8<br>132.9<br>452.8<br>470 | 1285.1<br>1026.3<br>90.7<br>126.2<br>169.9<br>539.6<br>570 | 309<br>70.6<br>123.4<br>59.9<br>115.6<br>135.7<br>101 | 270.7<br>40.7<br>37.8<br>35.6<br>74.4<br>91.8<br>101 |
| 300g 力<br>(浸透するまでの秒) |      |   |  |   |  |
| 平均                   | 標準偏差 |   |  |   |  |

【表8】

|   |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| フィルム厚さ<br>(ミル)                          | 011007-1、共聚1<br>747-27-2/747-27-2/   | 4082 | 4717 | 3856 | 3357 | 5579 | 4218 | 5579 | 4354 | 5352 | 2948 | 2268 | 5216 | 5443 |
|   | 011007-2、共聚2<br>747-27-3/747-27-3/   | 4763 | 6033 | 3583 | 5307 | 4717 | 5579 | 4128 | 4536 | 4854 | 2948 | 3765 | 6214 | 5488 |
|   | 011007-3、共聚3A<br>747-27-3/747-27-3/  | 4354 | 9752 | 3901 | 3084 | 5488 | 4400 | 3856 | 3992 | 5080 | 3583 | 2449 | 6668 | 5126 |
|   | 011007-4、共聚3A<br>747-27-3/747-27-3/  | 4264 | 5942 | 4581 | 4808 | 5171 | 6940 | 6124 | 3992 | 5262 | 3493 | 2177 | 6260 | 5171 |
|   | 011307-2、共聚4A<br>747-27-3/747-27-3/  | 4309 | 5625 | 3946 | 3084 | 5579 | 4264 | 4082 | 3357 | 4990 | 3266 | 2132 | 4990 | 6895 |
|   | 011207-1、共聚5A<br>747-27-3/747-27-3/  | 3.66 | 3.8  | 4.78 | 4.8  | 4.52 | 4.34 | 3.84 | 4.22 | 3.58 | 4.38 | 4.24 | 3.88 | 3.78 |
|   | 011107-2、共聚6A<br>747-27-3/747-27-3/  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|   | 011007-3、共聚7A<br>747-27-3/747-27-3/  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|   | 011207-2、共聚8A<br>(MPE 1/20%LDPE 1/)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|   | 011207-3、共聚9A<br>20%LDPE 1/747-27-3/ |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 回ル/回ル-二重<br>(MPE 1/20%LDPE 1/)          |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 011307-1、共聚10A<br>747-27-3/747-27-3/    |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 011207-1、共聚11A<br>747-27-4/747-3/747-4/ |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 011107-4、共聚12A<br>747-27-3/747-3/747-3/ |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

表4

10

20

30

40

50

平均 標準偏差  
コメント:  
E=伸び、  
B=破断、  
NB=破断なし

【表9】

表4(続き)

|         |       |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |      |
|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 20度での光沢 | 72.5  | 75   | 54.6 | 39.4  | 45.3  | 71.4  | 73.4  | 71.4  | 71.5  | 69.2  | 69.2  | 60.6  | 34.8 | 45.2  | 51.2 |
| 74.5    | 72.3  | 49.3 | 38.1 | 39    | 72.6  | 69.2  | 69.2  | 62.4  | 62.4  | 62.4  | 62.4  | 34.9  | 44.4 | 49.2  | 49.2 |
| 77.6    | 78    | 52.1 | 44.2 | 38.5  | 65.3  | 66.1  | 71.2  | xxx   | xxx   | xxx   | xxx   | 56.9  | 36.5 | 42.1  | 56.8 |
| 平均      | 74.87 | 75.1 | 52   | 40.57 | 40.93 | 69.77 | 69.57 | 71.37 | 71.37 | 71.37 | 71.37 | 59.97 | 35.4 | 43.9  | 52.4 |
| 標準偏差    | 2.57  | 2.85 | 2.65 | 3.21  | 3.79  | 3.91  | 3.66  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 0.15  | 2.8   | 0.95 | 1.61  | 3.94 |
| 全量り     | 4.37  | 4.25 | 9.52 | 15.6  | 5.71  | 7.12  | 4.14  | 4.83  | 4.83  | 4.83  | 4.83  | xxx   | 10.3 | 13.6  | 5.29 |
|         | 3.66  | 4.21 | 10.1 | 15.4  | 5.4   | 6.64  | 3.58  | 5.36  | 5.36  | 5.36  | 5.36  | xxx   | 9.08 | 13.1  | 6.55 |
|         | 4.34  | 4.09 | 10.3 | 15.4  | 5.93  | 6.38  | 3.54  | 5.07  | 5.07  | 5.07  | 5.07  | xxx   | 9.78 | 13.5  | 4.83 |
| 平均      | 4.12  | 4.18 | 9.97 | 15.47 | 5.68  | 6.71  | 3.75  | 5.09  | 5.09  | 5.09  | 5.09  | xxx   | 9.72 | 13.4  | 5.56 |
| 標準偏差    | 0.4   | 0.08 | 0.41 | 0.12  | 0.27  | 0.38  | 0.34  | 0.27  | 0.27  | 0.27  | 0.27  | xxx   | 0.61 | 0.26  | 0.89 |
| 内部量り    | 0.71  | 0.98 | 6.38 | 26.8  | 2.52  | 3.04  | 0.53  | 0.89  | 0.89  | 0.89  | 0.89  | xxx   | 4.14 | 28.2  | 0.53 |
|         | 0.5   | 1.91 | 6.79 | 23.6  | 2.08  | 3.18  | 0.56  | 1.39  | 1.39  | 1.39  | 1.39  | xxx   | 4.78 | 27.7  | 1.13 |
|         | 0.45  | 1.36 | 5.52 | 21.3  | 1.56  | 3.69  | 0.74  | 1.07  | 1.07  | 1.07  | 1.07  | xxx   | 4.52 | 19.9  | 0.65 |
| 平均      | 0.55  | 1.42 | 6.23 | 23.9  | 2.05  | 3.3   | 0.61  | 1.12  | 1.12  | 1.12  | 1.12  | xxx   | 4.48 | 25.27 | 0.95 |
| 標準偏差    | 0.14  | 0.47 | 0.65 | 2.76  | 0.48  | 0.34  | 0.11  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | xxx   | 0.32 | 4.65  | 0.61 |

【0 0 5 8】

## 【表10】

表5  
ヒートシール・データ(最大力 gm/インチ)

| シール<br>温度<br>°C | アイオノマー2/<br>アイオノマー2/<br>アイオノマー2 | ブレンド A/<br>ブレンド A/<br>ブレンド A | ブレンド B/<br>ブレンド B/<br>ブレンド B |              |               |                 |
|-----------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|---------------|-----------------|
|                 | 剥離強度                            | 標準偏差                         | 剥離強度                         | 標準偏差         | 剥離強度          | 標準偏差            |
| 120             | 32<br>シールなし                     | 19                           | 155<br>剥離                    | 108          | 135<br>剥離     | 23              |
| 130             | 221<br>剥離                       | 178                          | 234<br>剥離                    | 129          | 441<br>剥離     | 103             |
| 140             | 531<br>剥離                       | 311                          | 473<br>剥離                    | 90           | 1202<br>剥離    | 244             |
| 150             | 774<br>剥離                       | 354                          | 632<br>剥離                    | 95           | 980<br>剥離     | 185             |
| 160             | 907<br>剥離                       | 396                          | 1065<br>剥離                   | 161          | 1778<br>剥離    | 272<br>剥離/引裂    |
| 170             | 1456<br>剥離                      | 504<br>剥離/引裂                 | 1120<br>剥離                   | 220          | 1892<br>剥離    | 402<br>剥離/引裂    |
| 180             | 1990<br>剥離                      | 692<br>脱離/剥離/引裂              | 1448<br>剥離                   | 221          | 2433<br>剥離/引裂 | 597<br>脱離/剥離/引裂 |
| 190             | 2967<br>剥離/脱離                   | 119<br>脱離/剥離/引裂              | 1989<br>剥離                   | 452<br>剥離/引裂 | 2705<br>剥離/引裂 | 418             |

## 【0059】

【表 1 1】

表6  
熱成形性

| 組成物                                | オープン温度<br>(°F) | オープン中の時間<br>(秒) | シート温度<br>(°F) | 全TH<br>(ミル) | 最終TH<br>(ミル) | 全THの%<br>としての<br>最終TH | 破損時の<br>空洞の深さ |
|------------------------------------|----------------|-----------------|---------------|-------------|--------------|-----------------------|---------------|
| アイオノマー-2/アイオノマー-2/アイオノマー-2         | 265            | 25              | 134           | 3.39        | 0.67         | 20                    | 1.0インチ        |
| アイオノマー-3/アイオノマー-3/アイオノマー-3         | 265            | 25              | 139           | 3.48        | 0.76         | 22                    | 1.0インチ        |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA                  | 265            | 25              | 139           | 4.34        | 1.29         | 30                    | 1.4インチ        |
| ブレンドB/ブレンドB/ブレンドB                  | 265            | 25              | 136           | 4.65        | 1.15         | 25                    | 1.2インチ        |
| アイオノマー-3/ブレンドA/アイオノマー-3            | 265            | 25              | 139           | 3.86        | 0.82         | 21                    | 1.2インチ        |
| アイオノマー-3/ブレンドB/アイオノマー-3            | 265            | 25              | 138           | 3.71        | 0.59         | 16                    | 1.4インチ        |
| アイオノマー-3/MPE 1/アイオノマー-3            | 265            | 25              | 142           | 3.4         | 0.67         | 20                    | 1.2インチ        |
| アイオノマー-3/(MPE 1/20%LDPE 1)アイオノマー-3 | 250            | 25              | 138           | 3.84        | 0.78         | 20                    | 1.2インチ        |
| ブレンドA/(MPE 1/20%LDPE 1)/ブレンドA      | 265            | 25              | 137           | 3.84        | 1.03         | 27                    | 1.2インチ        |
| ブレンドB/(MPE 1/20%LDPE 1)/ブレンドB      | 265            | 25              | 139           | 3.98        | 0.92         | 23                    | 1.2インチ        |
| アイオノマー-4/アイオノマー-4/アイオノマー-4         | 265            | 25              | 146           | 3.53        | 0.65         | 18                    | 1.2インチ        |
| アイオノマー-3/アイオノマー-4/アイオノマー-3         | 265            | 25              | 138           | 3.52        | 0.68         | 19                    | 1.2インチ        |

## 【表12】

表7  
透過性

| 組成物                                  | 厚さ<br>ミル | 時間<br>分 | H <sub>2</sub> O<br>g/m <sup>2</sup> /日 | 1ミルに<br>標準化された                       |   | 10 |
|--------------------------------------|----------|---------|---|--------------------------------------|---|----|
|                                      |          |         |   | H <sub>2</sub> O<br>g/100<br>平方インチ/日 | H <sub>2</sub> O<br>g-ミル/100<br>平方インチ/日 |    |
| アイオノマー3/アイオノマー3/<br>アイオノマー3          | 3.85     | 177     | 4.782                                   | 0.30852                              | 1.19                                    |    |
| アイオノマー3/アイオノマー3/<br>アイオノマー3          | 3.6      | 328     | 5.089                                   | 0.32832                              | 1.18                                    |    |
| 平均                                   | 3.725    | 252.5   | 4.9355                                  | 0.31842                              | 1.19                                    |    |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA                    | 4.95     | 227     | 23.671                                  | 1.52716                              | 7.56                                    |    |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA                    | 3.9      | 253     | 19.302                                  | 1.24529                              | 4.86                                    |    |
| 平均                                   | 4.425    | 240     | 21.4865                                 | 1.386225                             | 6.13                                    |    |
| ブレンドB/ブレンドB/ブレンドB                    | 4.9      | 177     | 9.046                                   | 0.58361                              | 2.86                                    |    |
|                                      | 4.5      | 202     | 9.396                                   | 0.60619                              | 2.73                                    |    |
| 平均                                   | 4.7      | 189.5   | 9.221                                   | 0.5949                               | 2.80                                    | 20 |
| アイオノマー3/(MPE 1/<br>20%LDPE 1)アイオノマー3 | 3.6      | 429     | 6.865                                   | 0.4429                               | 1.59                                    |    |
|                                      | 3.5      | 455     | 6.933                                   | 0.44729                              | 1.57                                    |    |
| 平均                                   | 3.55     | 442     | 6.899                                   | 0.445095                             | 1.58                                    |    |
| (MPE 1/20%LDPE 1)/<br>同じ/同じ          | 7.4      | 126     | 6.961                                   | 0.4491                               | 3.32                                    |    |
| (ブロッキングのため二重ゲージ)                     | 7.05     | 152     | 7.631                                   | 0.49232                              | 3.47                                    |    |
| 平均                                   | 7.225    | 139     | 7.296                                   | 0.47071                              | 3.40                                    |    |

## 【0061】

## 【表13】

表7(続き)  
透過性

| 組成物   | 厚さ<br>ミル | 時間<br>分 | OTR<br>cc/m <sup>2</sup> /日 | OTR<br>g/100インチ <sup>2</sup> /<br>日 | OPV<br>cc-ミル/100<br>インチ <sup>2</sup> /日・気圧 |
|---|----------|---------|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| アイオノマー3/アイオノマー3<br>/アイオノマー3                 | 3.6      | 535     | 1659.42                     | 107.059                             | 385.41                                     |
| アイオノマー3/アイオノマー3/<br>アイオノマー3                 | xxxx     | xxxx    | xxxxx                       | xxxxx                               |  |
| 平均  | 3.6      | 535     | 1659.42                     | 107.059                             | 385.41                                     |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA                           | 4.95     | 504     | 8046.7                      | 519.141                             | 2569.75                                    |
| ブレンドA/ブレンドA/ブレンドA                           | 3.9      | 478     | 7749.53                     | 499.969                             | 1949.88                                    |
| 平均  | 4.425    | 491     | 7898.115                    | 509.555                             | 2254.78                                    |
| ブレンドB/ブレンドB/ブレンドB                           | 4.9      | 525     | 3295.8                      | 212.632                             | 1041.90                                    |
|   | 4.5      | 488     | 3287.98                     | 212.127                             | 954.57                                     |
| 平均  | 4.7      | 506.5   | 3291.89                     | 212.3795                            | 998.18                                     |
| アイオノマー3/(MPE 1/<br>20%LDPE 1)アイオノマー3        | 4.6      | 939     | 2058.8                      | 132.826                             | 611.00                                     |
|   | 4.5      | 992     | 2083.23                     | 134.402                             | 604.81                                     |
| 平均  | 4.55     | 965.5   | 2071.015                    | 133.614                             | 607.94                                     |
| (MPE 1/20%LDPE 1)/同じ/同じ<br>(ブロッキングのため二重ゲージ) | 7.15     | 923     | 5934.81                     | 382.89                              | 2737.66                                    |
|   | 7.3      | 981     | 5788.01                     | 373.419                             | 2725.96                                    |
| 平均  | 7.225    | 952     | 5861.41                     | 378.1545                            | 2732.17                                    |

## 【0062】

## (実施例3)

前の実施例に類似のやり方で、様々な脂肪酸使用量およびそれぞれの陽イオンで100%中和された脂肪酸アイオノマーの一連の6追加フィルムを製造し、試験した。得られたデータを表8および9に示す。

## 【0063】

## 【表14】

表8  
フィルム組成物

| ブレンド | 酸共重合体             | 陽イオン | 名目上の%中和 | 脂肪酸濃度     |
|------|-------------------|------|---------|-----------|
| C    | E/10% iBA/10% MAA | Mg   | 100     | 31% オレイン酸 |
| D    | E/10% iBA/10% MAA | Mg   | 100     | 36 オレイン酸  |
| E    | E/15% MAA         | Mg   | 100     | 31 オレイン酸  |
| F    | E/15% MAA         | Mg   | 100     | 38 オレイン酸  |
| G    | E/10% iBA/10% MAA | Zn   | 100     | 30 オレイン酸  |
| H    | E/15% MAA         | Zn   | 100     | 30 オレイン酸  |

## 【0064】

## 【表15】

表9  
透過性

| ブレンド | WVTR<br>(37.8°C、100%相対湿度)<br>g-ミル/100 インチ <sup>2</sup> /日 | OPV<br>(23°C、50%相対湿度)<br>cc-ミル/100 インチ <sup>2</sup> /日・気圧 |    |
|------|---|---|----|
| C    | 4.85  | 2493  |    |
| D    | 6.07  | 2739  | 10 |
| E    | 4.18  | 2131  |    |
| F    | 4.4   | 2728  |    |

## 【0065】

## (実施例4)

アイオノマーおよび脂肪酸の一連の高度に中和されたブレンドを、様々なエチレン-  
-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体またはアイオノマーから製造した。反応体樹  
脂「I」は、Znで58%中和された、エチレンと15%メタクリル酸との共重合体であ  
った。反応体樹脂「J」はエチレンと15%メタクリル酸との共重合体であった。押出機  
での反応には、押出機中の様々な滞留時間、マグネシウムまたは亜鉛中和、およびオレイン  
酸原料の純度が含まれた。オレイン酸は、70%純度(工業銘柄)、99.5%純度、  
またはシティー・ケミカルズ社(City Chemicals Inc.) (コネチカット州ウェストハーベン(West Haven, Connecticut))によって  
供給されるような99.5%純度で脱臭されたのいずれかであった。300 ppmのフェ  
ノール系酸化防止剤イルガノックスE201(ニューヨーク州タリタウンのチバ・ガイギ  
ー社から入手可能)を、反応前にオレイン酸試料のそれぞれへブレンドした。総量10  
00 ppmのイルガノックス1010を、反応中に全組成物中へ溶融ブレンドした。亜鉛  
は酸化亜鉛として添加した。マグネシウムは水酸化マグネシウムとして添加した。亜鉛お  
よびマグネシウムの量は、エチレン-  
-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体またはアイオノマーの酸部分プラス添加されたオレイン酸の酸部分の100%理論中和に向けて調節した。反応混合物中のオレイン酸の量は、亜鉛およびマグネシウム中和システムに  
ついてそれぞれ25%および30%であった。反応は一軸スクリュー押出機中255 溶  
融温度で実施した。溶融ストランドを水で急冷し、空気ブロー乾燥し、ペレット化して袋  
に入れた。袋に入れた直後に、50グラムの試料ペレットを8オンスのガラス容器中へ入  
れてシールした。容器を70 で4日老化させた。

## 【0066】

第2試験では、樹脂を、100秒滞留時間を用いて200 で单層フィルムへ押し出した。フィルムの厚さが5ミルであるようにフィルムをチューブへブローした。フィルムの  
13 cm x 23 cm試料を直ちに同様なサイズのポリエチレン袋中へ1週間入れた。

## 【0067】

10が最高臭気を示し、0が臭気なしを示す臭気の相対尺度で試料を等級分けした。結  
果を表10に報告する。

## 【0068】

## 【表 1 6】

表 10

| カルボン酸<br>共重合体 | 中和<br>陽イオン | オレイン酸<br>純度 | 反応性押出機<br>中の滞留時間<br>(秒) | 70°Cで4日後<br>のペレット<br>の臭気 | 22°Cで1週間後<br>のフィルム<br>の臭気 |    |
|---------------|------------|-------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|----|
| 樹脂 I          | Zn         | 99.5%、脱臭    | 140                     | 1.5                      | 0.1                       |    |
| 樹脂 I          | Zn         | 99.5%、脱臭    | 178                     | 2                        | 0.5                       |    |
| 樹脂 I          | Zn         | 99.5%、脱臭    | 120                     | 2                        | 3                         | 10 |
| 樹脂 I          | Zn         | 99.5%、脱臭    | 98                      | -                        | 0.5                       |    |
| 樹脂 J          | Mg         | 99.5%、脱臭    | 116                     | 1                        | 0.5                       |    |
| 樹脂 J          | Mg         | 99.5%、脱臭    | 226                     | 5                        | 0.1                       |    |
| 樹脂 J          | Mg         | 99.5%、脱臭    | 78                      | 1                        | 0.5                       |    |
| 樹脂 J          | Mg         | 99.5%       | ~180                    | 0.5                      | 0.5                       |    |
| 樹脂 J          | Mg         | 70%         | ~180                    | 4                        | 4                         |    |

## 【0069】

結果は、安定剤と組み合わせた高純度の脂肪酸の使用によって不飽和脂肪酸について低臭気という便益を示す。 20

---

フロントページの続き

(72)発明者 バリー アラン モリス  
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン ワットフォード ロード 110  
(72)発明者 ティモシー エイ.リペール  
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン オリオール プレイス 605  
(72)発明者 ジュリアス ウラドニシェク  
アメリカ合衆国 19342 ペンシルベニア州 グレン ミルズ (番地なし) ピー.オー.  
ボックス 8

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 国際公開第02/016221 (WO, A1)  
特開平06-055712 (JP, A)  
国際公開第01/078981 (WO, A1)  
特開平06-055632 (JP, A)  
米国特許第03264272 (US, A)  
国際公開第02/014422 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-35/00  
B65D 65/00-65/46  
B65D 75/26