(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7256814号
(P7256814)

(45)発行日　令和5年4月12日(2023.4.12)

(24)登録日　令和5年4月4日(2023.4.4)

(51)国際特許分類			FI		
B32B	*27/00*	*(2006.01)*	B32B	27/00	B
B32B	*27/08*	*(2006.01)*	B32B	27/08	
B65D	*65/40*	*(2006.01)*	B65D	65/40	D

請求項の数　23　（全22頁）

(21)出願番号　特願2020-543695(P2020-543695)
(86)(22)出願日　平成30年10月4日(2018.10.4)
(65)公表番号　特表2021-508295(P2021-508295A)
(43)公表日　令和3年3月4日(2021.3.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2018/077009
(87)国際公開番号　WO2019/081175
(87)国際公開日　令和1年5月2日(2019.5.2)
審査請求日　令和2年10月9日(2020.10.9)
(31)優先権主張番号　17198034.5
(32)優先日　平成29年10月24日(2017.10.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　511260148
レノリット ソシエタス エウロパエア
ＲＥＮＯＬＩＴ ＳＥ
ドイツ国 ６７５４７ ヴォルムス ホルヒハイマー シュトラーセ ５０
Ｈｏｒｃｈｈｅｉｍｅｒ Ｓｔｒ． ５０
６７５４７ Ｗｏｒｍｓ ＧＥＲＭＡＮＹ
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎 光史
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤 實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西 克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山 一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　バリア包装用の積層構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

順列－ＡＣ－［ＢＤ－ＡＣ－］ｎ（ｎは４～３６）及び３μｍ未満の層ＡＣ及び層ＢＤの層厚さを有する、異なるタイプのポリマーブレンドＡＣ及びＢＤの層の交互スタックを含む積層構造体であって、Ａ及びＢは熱可塑性樹脂であり、熱可塑性樹脂Ｂは、酸素、窒素、二酸化炭素、有機蒸気及び湿気の透過に対する機能性バリア特性を有し、樹脂Ａ及びＢは、それぞれ、熱可塑性エラストマーＣ及びＤとブレンドされて、ポリマーブレンドＡＣ及びＢＤを形成しており、ここでブレンド中の熱可塑性エラストマーＣ及びＤの量はそれぞれ３～４５重量％であり、そして熱可塑性樹脂Ｂ及びエラストマーＤは本質的に不相溶性であり、別個の相を形成し、そして前記構造体は、２３℃及び８５体積％相対湿度下に２４時間でm^2当たり５ｇH_2O未満の水蒸気透過速度（ＤＩＮ５３１２２）及び２３℃及び５０体積％相対湿度下に２４時間でm^2当たり１０cm^3 O_2未満の酸素透過速度（ＡＳＴＭ　Ｄ３９８５）を有する、前記積層構造体。

【請求項２】

樹脂Ａが、ポリアミド、または有核ポリアミド、または部分的に再生可能資源に基づくポリアミド；ポリアミドとエチレンビニルアルコールコポリマーまたはポリアルキレンカーボネートまたはポリケトンとのブレンド；オレフィンとカルボン酸またはエステルとのコポリマーあるいはこれらのアイオノマーまたは混合物；無水マレイン酸がグラフトしたポリオレフィンまたはオレフィンカルボン酸またはエステルコポリマーまたはアイオノマー；無水マレイン酸がグラフトしたポリオレフィンまたはオレフィンカルボン酸またはエス

テルコポリマーまたはアイオノマーと、非グラフトポリオレフィンまたはオレフィンカルボン酸またはエステルコポリマーまたはアイオノマーとのブレンドである、請求項１に記載の積層構造体。
【請求項３】
樹脂Ａがポリアミドまたは有核ポリアミドである、請求項２に記載の積層構造体。
【請求項４】
樹脂Ａが少なくとも部分的に再生可能資源から製造される、請求項３に記載の積層構造体。
【請求項５】
樹脂Ａが、エチレンとカルボン酸またはエステルとのコポリマーあるいはこれらのアイオノマーまたは混合物、あるいはエチレンとカルボン酸またはエステルとの無水マレイン酸がグラフトしたコポリマーあるいはこれらのアイオノマーまたは混合物である、請求項２に記載の積層構造体。
【請求項６】
樹脂Ａのモノマー性構成要素のうちの少なくとも一つが、再生可能資源由来である、請求項１～５のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項７】
樹脂Ａのモノマー性構成要素のうちの少なくとも一つが、グリセロール、ジオール、バニリン、フェルラ酸、乳酸、レブリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、１，４－ブタンジアミド、バイオ－１，４－ブタンジオール、二酸、ヒドロキシ酸、フラン、エステルアミド、アミド、エステル、ＣＯ、CO_2、バイオ－アルキレン由来である、請求項６に記載の積層構造体。
【請求項８】
樹脂Ｂが、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリケトン、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンカーボネート、場合によりポリテトラメチレンスクシネートと混合されたポリ（１，３グリセロールカーボネート）、あるいはポリアミドとエチレンビニルアルコールコポリマーまたはポリビニルアルコールまたはポリケトンまたはポリアルキレンカーボネートとの混合物またはブレンドである、請求項１～７のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項９】
熱可塑性エラストマーＣが、スチレンと、ブチレン、イソプレン、水素化ブチレン、水素化イソプレン及びイソブチレンのうちの少なくとも一つとのスチレンブロックコポリマーである、請求項１～８のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１０】
熱可塑性エラストマーＤが、スチレンとイソブチレンとのスチレンブロックコポリマーである、請求項１～９のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１１】
熱可塑性エラストマーＣ及び／またはＤが、少なくとも部分的に再生可能原料由来であるエラストマーである、請求項１～１０のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１２】
熱可塑性エラストマーＣ及び／またはＤが、ポリトリメチレンカーボネート、乳酸の割合が少なくとも４０モル％であるポリ（ラクテート／ブタンジオール／セバケート／イタコネート）、トリブロックエラストマーであるポリ（Ｌ－ラクチド）－ｂ－ポリミルセン－ｂ－ポリ（Ｌ－ラクチド）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－４－ヒドロキシブチレートもしくはｃｏ－ｂ－ヒドロキシバレレート）のようなポリエステルエラストマー、ポリイタコネート及びポリイタコン酸アミドからのトリブロックコポリマー、ポリ（グリセロールセバケート）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、またはこれらのブレンドである、請求項１～１１のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１３】
樹脂Ａが、無水マレイン酸がグラフトしたポリオレフィンであり、そしてエラストマーＣが、スチレンと、少なくとも部分的に水素化されたブチレン及び／またはイソプレンとの

ブロックコポリマー、または請求項１２に記載の（部分的に）再生可能資源由来のエラストマーである、請求項１に記載の積層構造体。
【請求項１４】
樹脂Ｂが、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリケトン、ポリビニルアルコールまたはポリアルキレンカーボネートであり、そしてエラストマーＤが、スチレンとイソブチレンとのスチレンブロックコポリマー、スチレンとイソブチレンとのスチレンブロックコポリマーとポリアミドまたは再生可能資源由来ポリアミドとの混合物、またはこれらのいずれかと、エーテルもしくはエーテルアミド構成要素をベースとするバイオベースマルチブロックエラストマーとの混合物である、請求項１～１３のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１５】
交互スタックのどちらの面上にも一つまたは複数の機能層を含む、請求項１～１４のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１６】
一つの機能層がシーリング層である、請求項１５に記載の積層構造体。
【請求項１７】
少なくとも二つの機能層を含み、これらの機能層のうちの一つが、交互スタックと第二の機能層との間の接合を促進するつなぎ層である、請求項１５または１６に記載の積層構造体。
【請求項１８】
一つの機能層が、再生可能資源からの少なくとも一つのモノマー性構成要素を有するポリマーに少なくとも部分的に由来する、請求項１５～１７のいずれか一つに記載の積層構造体。
【請求項１９】
請求項１～１８のいずれか一つに記載の積層構造体であって、
－ＩＳＯ５２７－１、２、３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い（２３℃及び５０％相対湿度で）測定した引っ張り弾性率が＜２５０ＭＰａであり、及び／または
－ＩＳＯ５２７－１，２，３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断点引っ張り強さが＞１０ＭＰａであり、及び／または
－ＩＳＯ５２７－２，３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断伸びが＞２００％であり、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｄ２５６（２３℃、ノッチ付き）／ＩＳＯ１８０（１Ａ）（ノッチ付き）に従い測定したアイゾット衝撃強さが破断を生じず、及び／または
－ＩＳＯ１７９（ノッチ付き）に従い測定したシャルピー衝撃強さが破断を生じず、及び／または
－ＩＳＯ８２５６Ａ１（ノッチ付き、２３℃）に従い測定した引っ張り衝撃強さが１６０ＫＪ／m^2超である、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｄ１７０９に従い測定したダート衝撃強さが２５０ｇ超であり、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｄ３４２０に従い測定したスペンサー衝撃強さが３０Ｊ／mm超であり、及び／または
－ＩＳＯ６３８３－２またはＡＳＴＭ　Ｄ１９２２に従い測定したエレメンドルフ引き裂き強さが、少なくとも２Ｎであり、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｄ６３８、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２及びＩＳＯ５２７に記載のような応力歪み試験によって決定された引っ張り靭性が＞１５ＭＪ／m^3であり、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｆ１３０６－９０またはＤＩＮ　ＥＮ１４４７７に類似の方法を用いて試験した貫入抵抗が少なくとも１５Ｊである、
前記積層構造体。
【請求項２０】
請求項１９に記載の積層構造体であって、
－ＩＳＯ５２７－１、２、３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い（２３℃及び５０％相対湿

度で）測定した引っ張り弾性率が７５～１５０ＭＰａの範囲であり、及び／または
－ＩＳＯ５２７－１，２，３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断点引っ張り強さが＞１５ＭＰａ、但し４０ＭＰａ未満であり、及び／または
－ＩＳＯ５２７－２，３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断伸びが＞３００％、但し８００％未満であり、及び／または
－ＩＳＯ６３８３－２またはＡＳＴＭ　Ｄ１９２２に従い測定したエレメンドルフ引き裂き強さが、少なくとも３Ｎ超であり、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｄ６３８、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２及びＩＳＯ５２７に記載のような応力歪み試験によって決定された引っ張り靭性が＞２５ＭＪ／ｍ^{3}であり、及び／または
－ＡＳＴＭ　Ｆ１３０６－９０またはＤＩＮ　ＥＮ１４４７７に類似の方法を用いて試験した貫入抵抗が２５Ｊ超である、
前記積層構造体。
【請求項２１】
ＡＳＴＭ　Ｄ６３８、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２及びＩＳＯ５２７に記載のような応力歪み試験によって決定された引っ張り靭性が＞４０ＭＪ／ｍ^{3}である、請求項２０に記載の積層構造体。
【請求項２２】
医療、食品及び他の物質または物品のためのガス、匂い及び湿気バリア機能、柔軟性、透明性及び靭性を有する包装フィルムとして、及び（液体）（完全）非経口薬、経腸薬、ＩＶ薬、ＣＡＰＤ薬、及び局所薬の包装のために、並びに細胞培養及び貯蔵（２Ｄ、３Ｄ）単または複室バッグ及び容器の製造のための；並びに食品包装用途での使用のための、並びに化粧品及び個人用衛生用品の包装のための、請求項１～２１のいずれか一つに記載の積層構造体の使用。
【請求項２３】
前記フィルムがオストミーフィルムとしての使用のための、医薬品もしくは栄養素の包装のための、またはバッグ－イン－ボックスライナもしくはリッドフィルムとしての使用のための、請求項２２に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複数の交互する押出ポリマー層を有する強靭で柔軟性でかつ非熱収縮性のバリア積層構造体を提供し、そして一般的にこのような構造体に関するものである。複数の層は、医療、食品及び他の包装用フィルムの用途に有用な優れたガス、匂い及び湿気バリア機能、柔軟性、固有の透明性及び強靭性を供するように構成される。
【背景技術】
【０００２】
包装工業では、食品（例えば肉、魚、チーズ）、液状食品（例えばミルクまたはフルーツジュース）並びに医療及び他の製品（例えば医療器具；経腸薬、（完全）非経口薬、局所薬及び液；生細胞；パーソナルケア用製品、例えば香水、包帯、ワイプ）を、多くの場合に多層型フィルム材料の形のポリマー性（すなわちプラスチック）材料から構成された容器、バッグ、トレー及びボトルなどの包装材中に包装することは周知である。
【０００３】
包装工業に使用するための、酸素、二酸化炭素、水（湿気）、及び有機揮発物（匂い）に対する高いバリアを有するポリマー及びポリマー構造体の開発に大きな関心がある。ポリマー構造体のバリア特性を改善するために様々な提案がなされている。
【０００４】
一つの共通の方策は、例えばＥＰ１６２９５４３Ｂ１（特許文献１）及びＵＳ８４８６４８８Ｂ２（特許文献２）に記載されているように、ポリマー構造体の上面の無機層コーティングを使用する。しかし、コーティング中の欠点、例えばピンホールまたは細かいひびの形成は、しばしば拡散通路の形成を招く。これは、経時的にバリア特性を劣化させる

。他の不利な点の一つは、第二のプロセスで基本構造にコーティングを施す必要がある点である。

【０００５】

ポリマーのガスバリア特性を改善するための固形無機フィラーの導入もまた広く使用されてきており、例えばＷＯ２００１／０９６６６１Ａ１（特許文献３）に記載されている。しかし、このようなフィラーを多量に導入することは、溶融粘度の特有の上昇の故に加工を複雑にする。また、この導入は、光沢及び透明性などの光学的特性の損失や、または不均一さをしばしば招く。

【０００６】

更に別の方策の一つは、機能性バリア特性を持つポリマーからなるフィルムの使用である。酸素、窒素、二酸化炭素及び有機揮発物に対する十分な機能性バリア特性を有する商業的に利用可能なポリマー種は多くはない。一般的に既知のものは、中でも、エチレンビニルアルコールコポリマー（ＥＶＯＨ）、ポリビニリデンクロライド（ＰＶＤＣ）、ポリケトン（ＰＯＫ）及びポリアミド（ＰＡ）である。より特殊なタイプの一つは、ポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）のフィルムグレードである。

【０００７】

これらのポリマーからなるフィルムは、所望のバリアを供するが、大概は、他の幾つかの望ましいまたは必要な特性に欠けるか、または比較的高額である。バリア特性を備えたフィルムを供する他のポリマーは、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、メチルペンテン、メチルペンテン、ノルボルネンなどから形成されたポリマーまたはコポリマーであり、少量のエステルまたはアクリレート成分、例えばビニルアセテート（ＥＶＡ）、メチルアクリレート（ＥＭＡ）を含むかまたは含まない。これらは、水（湿気）に対して良好なバリア特性を有するが、ガス及び匂いに対するバリア特性に欠けている。一つの例外は、ガスに対する中程度のバリア特性を有するポリイソブチレンである。

【０００８】

多くの場合に、改善されたバリア特性は、複数の層を備えたフィルム、いわゆる多層フィルムを使用して、例えば水蒸気バリア及びガスバリア特性を組み合わせることによって生み出される。このようなフィルムは、多くの文献及び特許に記載されているが、包装用途のみに向けて記載されたものではない。特に食品包装用途では、バリア包装材のための中央コア層を形成するために、ＰＡ／ＥＶＯＨ／ＰＡ構造体が広く使用されている（例えば、ＵＳ４４０７８７３Ａ（特許文献４）；ＵＳ４６４０８５２Ａ（特許文献５）；ＥＰ１３１４７５８Ａ１（特許文献６）；ＥＰ１６５８１７５Ｂ１（特許文献７）またはＵＳ５１５４７８９Ａ（特許文献８））。ＥＶＯＨは、非常に良好な酸素バリア材料であるが、（ＵＳ４８２８９１５Ａ（特許文献９）及びＥＰ６４３３０Ｂ１（特許文献１０）でも指摘されているように）脆く、そして割れ易く、その結果、そのバリア機能の一部を失ってしまう。この損失を減少するためには、ＥＶＯＨを、その両側でＰＡ層によって保護できることが見出された。印刷及びシーリングを可能にするためには、良好な印刷性及び／またはシーリング性を持つスキンまたは外側層が通常加えられる。この観点での最も基本的な構造は、バリアコアＰＡ／ＥＶＯＨ／ＰＡ；ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）もしくはエチレンビニルアセテートコポリマー（ＥＶＡ）のようなポリオレフィン（ＰＯ）またはオレフィンコポリマー（ｃｏＰＯ）の二つのスキン層、及びスキンとコアとの接着を保証するための二つのつなぎ（ｔｉｅ）層（多くの場合には、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンまたはオレフィンコポリマー、ＭＡＨ－ｇ－ＰＯまたはＭＡＨ－ｇ－ｃｏＰＯ、例えばＭＡＨ－ｇ－ＥＶＡまたはＭＡＨ－ｇ－ＥＭＡ）からなり、（ｃｏ）ＰＯ／つなぎ／ＰＡ／ＥＶＯＨ／ＰＡ／つなぎ／（ｃｏ）ＰＯの積層構造となる、７層フィルムである。エチレン含有率が約２３～５０モル％の範囲で異なる多くのグレードのＥＶＯＨがあり、更には、ＰＡにも更により多くの変形及びグレードがあり（例えば、ＰＡ６、ＰＡ６．６、ＰＡ４．６、ＰＡ４．１０、ＰＡ６．１０、ＰＡ１０．１０、ＰＡ１０．１２、ＭＸＤ６、ＰＡ１１、ＰＡ１２、ＰＡ６．１２）、そのため、このような７層構造体には可能な多くのバリエーションがある。食品の包装を初めとした様々な

用途、並びに例えばボトルや食肉の周りに使用される収縮性フィルムのようなサブ用途のためにだけでなく、ストーマバッグ用フィルムのような臭気バリア特性が必要な包装、肉、魚、魚肉製品及び肉製品用のスキン包装にも、多くの特許出願が出願されている。全ての種類のバリエーションにおけるＥＶＯＨとＰＡとのブレンドも知られている（例えば、ＵＳ４９９０５６２Ａ（特許文献１１）、ＵＳ５００３００２Ａ（特許文献１２）及びＵＳ５２８６５７５Ａ（特許文献１３）参照）。ＷＯ０２／０５６９３０Ａ２（特許文献１４）は、医療器具、特にカテーテル及びバルーンに関し、これらは、軟質及び硬質ポリマーからの交互層から形成された多層構造体からそれらの壁を作ることによって、より良好な耐応力性を有すると記載されている。水蒸気、酸素などに対するバリア特性については検討されていない。ＥＰ２７１６４４５Ａ１（特許文献１５）は、タイヤのインナーライナーとして有用な多層構造体を記載している。この構造体は、交互のバリア及びエラストマー層に基づき、記載のエラストマーブレンドは、エラストマーをマトリックス層として有するべきである。

【０００９】

ガス、匂い及び水（湿気）に対する良好なバリア特性を有するフィルムを積層または共押出によって製造するためには、バリア層には或る程度の最小厚が必要とされる。酸素の良好なバリアは、室温（ＲＴ；約２１℃）で、８５％ＲＨ（相対湿度）において、酸素の透過速度が１０ｃｍ^3／ｍ^2・日／ｂａｒ未満である。例えばＥＶＯＨ中に３２モル％のエチレンを有するフィルム構造体を用いる場合は、良好なバリア特性を達成するためには、そのＥＶＯＨ層は約１５μｍ厚であるのがよい。しかし、ＥＶＯＨ、またＰＶＯＨも、ＲＴまたはそれ以下ではかなり堅いポリマーであり、少なくとも、コポリマーの構造中にエチレンを４０モル％未満で有するＥＶＯＨグレードはそうである。ＲＴでのそれの破断伸びはかなり小さく、そしてこれは、応力、曲げ、衝撃及び伸張力下で（ガラスの様に）脆く割れてしまう。

【００１０】

ＥＶＯＨの柔軟性は、全ての種類のゴム及びエラストマーとブレンドすることによって改善できることも知られており、この際、相溶化剤がしばしば追加的に含有される。例えばＵＳ８４７０９２２Ｂ２（特許文献１６）を参照されたい。第一のこのような変性は、耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）を作るための、ガラス様ポリスチレンへのゴムまたはエラストマー粒子の添加であった。ゴムは、架橋可能なエラストマーであり、これは、加工及び硬化（加硫）後には、もはや溶融押出可能ではない。これとは対照的に、熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）は、ＲＴでゴム様の特性を持つ溶融押出可能なポリマーである。これらは、化学的に永続的に架橋されるのではなく、架橋は物理的である。しかし、分散されたゴム相の透明性及び均一性が問題となり得る。これは上記の特許では考慮されていない、というのも、これは、そこに記載の用途には重要ではないからである。

【００１１】

他の点は、ゴム及びエラストマー相は、耐衝撃性ポリマーの靭性に対して僅かにしか貢献しないことである。完全には理解されていないが、ゴム相及びエラストマー相体積分率、それらの粒度、粒子とマトリックスとの間の付着の程度、及び変性ポリマー層の厚さなどの様々なパラメータが、ゴムまたはエラストマー粒子周りのひび割れの形成、成長及び破損などの達成された効果に影響を及ぼすものと考えられる。積層体構造のための材料の選択には、これらの全ての要因が通常考慮される。靭性は、サンプルの寸法、ノッチの形状、試験速度及び温度などの外因性の変数、及び分子構造及び微細構造または形態などの内因性のパラメータによって決定される。内因性のパラメータに影響を及ぼすことによってより靭性の高いフィルムを製造することができる。

【００１２】

例えばポリカーボネート及びポリ（スチレン－アクリロニトリル）からなる多層型積層体については、靭性及び延性などの性質は、層の数が増えた時、すなわちそれらの厚さが減少したときに向上することも知られている。例えば、Ｍａ ｅｔ ａｌ．，“Ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ ｅｆｆｅｃｔｓ ｉｎ ｍｉｃｒｏｌａｙｅｒ ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ ｏｆ ｐ

ｏｌｙｃａｒｂｏｎａｔｅ ａｎ ｐｏｌｙ（ｓｔｙｒｅｎｅ－ａｃｒｙｌｏｎｉｔｒｉｌｅ）”，Ｊ．Ｍａｔ．Ｓｃｉｅｎｃｅ ２５（１９９０） ｐｐ．２０３９－２０４０（非特許文献１）の最初の二頁を参照されたい。変形プロセスは、配向されたフィルム中の応力が破断応力未満であり、他方で未変形の接続されたマトリックス中の応力が降伏応力を超える場合にのみ存在する。この原則は、ポリマー系に一般的に適用できる。層厚を薄くすることによって、これらの条件は近似され、その結果、変形プロセスが連続的になる。

【００１３】

積層体構造のための材料の選択に考慮される他の要因には、使用する材料のコスト及びリサイクル性、再生可能性、堆肥化可能性及び（生）分解性、並びに生じる廃棄物の量を決定する必要な材料の総量などが含まれる。

【００１４】

環境的に優しく（エコフレンドリー）であり、すなわち陸、海または大気を数十年にわたって汚染しない、しばしばバイオベース材料と称される再生可能資源から製造されたポリマー及びポリマー構造体の開発に大きな関心がもたれている。革新的な加工技術を用いることは、化石燃料への依存性を低めそしてより持続可能な将来への変遷をサポートするための重要な戦略である。ここで、再生可能資源という用語は、ヒトの時間の尺度における有限の時間量での生物学的プロセスまたは他の自然に生じるプロセスのいずれかを介して補充されて、使用及び消費が原因の枯渇を解消する資源を指すために使用される。具体的には、再生可能資源は、油、ガスまたはヒトの寿命と比べて形成するのに非常に長い時間を要する他の資源のような化石燃料からの原料とは異なり、生体から排他的に、好ましくは微生物、植物、真菌、及び動物製品または排出物から排他的に誘導される原料である。エネルギーに関しては、太陽光、水及び風力並びにバイオガスが包含される。ここで、再生可能資源からの材料も、「バイオベース」または「バイオ－」と称される。ポリマーの場合は、少なくとも一つの、好ましくは一つ超の、最も好ましくは全てのモノマーが、再生可能資源由来である。生体適合性材料とは、少なくとも部分的に、好ましくは本質的に、最も好ましくは排他的に、再生可能資源からまたは生分解性材料から、または部分的にもしくは排他的に再生可能資源から製造された生分解性材料から製造された材料のいずれかを意味する。生分解性とは、材料が、環境中に置かれた時にヒトの寿命と同等のまたはそれより短い時間内に、環境に害のない生成物に分解することを意味する。

【００１５】

現在、或るグレードのＰＡ及びＰＶＯＨは、二年未満で土壌または（海）水中で分解可能であり、そして再生可能資源から製造されているかまたは再生可能資源から製造することができる。更に、ＰＯＫは、バイオエチレン及び一酸化炭素から製造することができる。更に、アルキレン（シクロヘキセン）酸化物及び二酸化炭素（CO_2）から製造された、ＰＥＣ（ポリエチレンカーボネート）、ＰＰＣ（ポリプロピレンカーボネート）、ＰＢＣ（ポリブチレンカーボネート）、ＰＣＨＣ（ポリシクロヘキサンカーボネート）のようなポリアルキレンカーボネートの群も知られている。特に、ＰＥＣは、ガス及び匂いに対して良好なバリア特性を示す。

【００１６】

ポリエチレンは、再生可能資源からも商業的に製造することができる、というのも、エチレンは、植物ベース（発酵）のバイオエタノールから製造できるからであり、また、今は、イソブチレンも、発酵プロセスから製造することができる。供給原料は、例えばコーン、大豆、小麦、カノーラ、糖、亜麻、ヒマワリ、イネ科植物及びバイオマスである。これらの供給原料から、炭水化物、油類及びバイオ繊維を得ることができ、これは、精製後に、クエン酸、コハク酸、アゼライン酸、イタコン酸、乳酸及び他のカルボン酸、リシン、脂肪酸、グリセロール、エタノール、プロパノール、イソブタノール及び他のアルコール、イソソルビドなどの中間物質、更にはデンプンやセルロースなどのより複雑な物質を供することできる。これらの中間物質から、全ての種類のモノマーを、当技術分野で周知の方法（大概は接触法）によって生成することができる。これらのモノマーから、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリ（エステル）カーボネー

ト、更にはポリオレフィンなどの全ての種類の熱可塑性物質を得ることができる。
【００１７】
更に、多くのポリアミド、例えばＰＡ１１、ＰＡ４．１０、ＰＡ６．１０、ＰＡ１０．１０、及びＰＡ１０．１２は、再生可能資源（例えば、トウゴマ；ナタネ油；発酵プロセスからのコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸；バイオ－コハク酸からの１，４ブタンジアミド）から（主としてまたは部分的に）製造できるかまたは製造される。他の部類のバイオベースポリアミドは、ＰＡ６Ｆ、ＰＡ８Ｆ、ＰＡ１０及びＰＡ１２Ｆであり、これらは、モノマー性構成要素の一つとしてのフラン－２，５－ジカルボン酸（ＦＤＣＡ）から製造されるポリ（ヘキサ、オクタ、デカ及びドデカメチレンフランアミド）である。ＦＤＣＡは、再生可能資源から得ることができる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１８】
【文献】ＥＰ１６２９５４３Ｂ１
ＵＳ８４８６４８８Ｂ２
ＷＯ２００１／０９６６１Ａ１
ＵＳ４４０７８７３Ａ
ＵＳ４６４０８５２Ａ
ＥＰ１３１４７５８Ａ１
ＥＰ１６５８１７５Ｂ１
ＵＳ５１５４７８９Ａ
ＵＳ４８２８９１５Ａ
ＥＰ６４３３０Ｂ１
ＵＳ４９９０５６２Ａ
ＵＳ５００３００２Ａ
ＵＳ５２８６５７５Ａ
ＷＯ０２／０５６９３０Ａ２
ＥＰ２７１６４４５Ａ１
ＵＳ８４７０９２２Ｂ２
ＵＳ６４１３５９５Ｂ１
ＵＳ５０７６７７６Ａ
【非特許文献】
【００１９】
【文献】Ｍａ ｅｔ ａｌ．，“Ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ ｅｆｆｅｃｔｓ ｉｎ ｍｉｃｒｏｌａｙｅｒ ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ ｏｆ ｐｏｌｙｃａｒｂｏｎａｔｅ ａｎ ｐｏｌｙ（ｓｔｙｒｅｎｅ－ａｃｒｙｌｏｎｉｔｒｉｌｅ）“，Ｊ．Ｍａｔ．Ｓｃｉｅｎｃｅ ２５（１９９０） ｐｐ．２０３９－２０４０
ｈｔｔｐ：／／ｍｓｄｓｓｅａｒｃｈ．ｄｏｗ．ｃｏｍ／ＰｕｂｌｉｓｈｅｄＬｉｔｅｒａｔｕｒｅＤＯＷＣＯＭ／ｄｈ＿０９３ａ／０９０１ｂ８０３８０９３ａ２５９．ｐｄｆ？ｆｉｌｅｐａｔｈ＝ｐａｃｋａｇｉｎｇ／ｐｄｆｓ／ｎｏｒｅｇ／２７３－０６００１．ｐｄｆ＆ｆｒｏｍＰａｇｅ＝ＧｅｔＤｏｃ
ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｄｕｐｏｎｔ．ｃｏｍ／ｃｏｎｔｅｎｔ／ｄａｍ／ｄｕｐｏｎｔ／ｐｒｏｄｕｃｔｓ－ａｎｄ－ｓｅｒｖｉｃｅｓ／ｐａｃｋａｇｉｎｇ－ｍａｔｅｒｉａｌｓ－ａｎｄ－ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ／ｐａｃｋａｇｉｎｇ－ｍａｔｅｒｉａｌｓ－ａｎｄ－ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ－ｌａｎｄｉｎｇ／ｄｏｃｕｍｅｎｔｓ／Ｂｙｎｅｌ＿ａｄｈｅｓｉｏｎ＿ｃｏｍｐａｒｉｔｏｒ．ｐｄｆ
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００２０】
特に、より高い性能でよりコスト安の多層型ポリマーフィルムを供することが望ましい

であろう。より高い性能とは、より小さい坪量の多層フィルムを供しつつ、他方で、既存の積層体の性質と同等かまたはそれを超える必要なバリア機能を供することなどを含む。それ故、本発明の課題の一つは、従来技術を改善することである。

【課題を解決するための手段】

【００２１】

本発明者らは、驚くべきことに、Ａ：マイクロ層形成及びＢ：第二の相としてのエラストマーの導入のコンセプトの組み合わせによって、より厚手の全体的なバリア層を作製することなく、向上したバリア特性、柔軟性、透明性及び靭性を有する積層構造体を得ることが可能であることが見出された。該構造体をワンステップ・ブローフィルム押出プロセスによって製造する場合には、好ましくは、コンセプトＣ：急水冷（ｗａｔｅｒ　ｑｕｅｎｃｈｉｎｇ）及びＤ：ブローアップ比の制御も活用される。

【００２２】

それ故、本発明は、順列－ＡＣ－［ＢＤ－ＡＣ－］ｎ（ｎは４～３６）、３μｍ未満、典型的には１μｍ未満の層ＡＣ及び層ＢＤの層厚を有する異なるタイプのポリマーブレンドＡＣ及びＢＤの各層の交互スタックを含む積層構造体であって、Ａ及びＢは熱可塑性ポリマーであり、熱可塑性ポリマーＢは、酸素、窒素、二酸化炭素、有機揮発物の透過に対する機能性バリア特性を有し、ポリマーＡ及びＢは、それぞれ、ポリマーブレンドＡＣ及びＢＤを形成する熱可塑性エラストマーＣ及びＤとブレンドされており、ここで前記各ブレンド中の熱可塑性エラストマーＣ及びＤの量はそれぞれ３～４５重量％であり、そして熱可塑性ポリマーＢ及びエラストマーＤは本質的に不相溶性である、積層構造体を提供する。

【００２３】

３μｍ未満の厚さを有する各交互層のスタックを得るためのポリマー層のマイクロ層化は、本質的に、使用したポリマーの形態及び分子構造に影響を及ぼす。それにより、これらは、より延性が強くなり、縺れた状態になる。第一には柔軟性を増強し、そして第二には層の層間剥離及び／または裂開を防止する。

【００２４】

ポリマー層Ａ及びＢ中に、それぞれ分散されたエラストマー性ポリマー粒子Ｃ及びＤの形の第二の相を導入することは、特に３μｍ未満の薄い層では、層の小さなひび割れまたは亀裂及びその結果としての破壊などの局所的な変形メカニズムを制御する。そこで、ＡＣは、ポリマーＡとエラストマー性ポリマー粒子Ｃとのブレンドを表し、そしてＢＤは、バリアポリマーＢとエラストマー性ポリマー粒子Ｄとのブレンドを表す。微視的な強靭化及び固有の変形挙動は、ゴム／エラストマー含有率及び微視的な形態に依存する。エラストマー相中のキャビテーションは、塑性変形にとって本質である。キャビテーション事象は、周りを取り囲むマトリックス中の応力の再分配をもたらし、そしてマトリックスのせん断降伏プロセスによる効果的な塑性変形を促進する。キャビテーションの前、エラストマー粒子の表面上の応力は、それの体積弾性係数及びそれの体積ひずみによって決定される。空隙が形成されたら直ぐに、エラストマー相内の体積ひずみ、それ故、粒子の表面のところの垂直応力も、ほぼ０にまで低下し、それによって、粒子は効果的に空隙になる。その結果、エラストマーの係数（ｍｏｄｕｌｕｓ）は、それのキャビテーション能力を決定する。減少した係数及びそれ故、低下する耐キャビテーション性を有するエラストマーは、強靭化剤としてより有効であり、他方で、ゴム相の激しい架橋は、キャビテーションプロセスを禁止する。

【００２５】

積層構造体を製造する好ましい方法では、ブローフィルム押出法は、急水冷と、及びブローアップ比の制御によるポリマー鎖の配向と共に適用される。

【００２６】

フィルム気泡の急水冷は、半結晶性ポリマー中の結晶成長に影響を及ぼす。水でのフィルムの急冷、すなわち急水冷によって、結晶性または半結晶性ポリマーは、結晶サイズがより小さくなるために、より透明性及び柔軟性が高くなる。結晶化プロセスは、既に組織

化された微細構造を乱すか、または微細構造の組織化を抑制するか、または二つの異なる形態間に遷移部を誘発する虞がある。結晶化の後の最終的な形態は、サンプルが、ミクロ相分離溶融物から冷却されるか、または均一な溶融物もしくは溶液から結晶化するかに依存する。更に、非晶質ブロックの存在は、結晶化速度に影響を与える。ガラス様の非晶質及び半結晶性ポリマーの場合は、基本的な方策は、絡み合いネットワークを、急冷時にガラス状態に保持することである。絡み合い間の分子量M_eなどの絡み合いネットワークの特性は、見かけゴム実効的剛性率（ａｐｐａｒｅｎｔ　ｒｕｂｂｅｒ　ｐｌａｔｅａｕ　ｍｏｄｕｌｕｓ）から溶融物の状態で判断できる。ゴム弾性の古典的な概念を適用すると、ネットワークの最大延伸比ＤＲｍａｘは$M_e^{1/2}$と比例する。靭性は、主として、絡み合いネットワークをそれの最大伸長度まで延伸した時の破断歪みによって決定され、そしてこの簡単な分析に従い、ポリアミドの或る種の変形態様に関して、例えばポリスチレンは約３１０％のＤＲｍａｘを有し、例えばポリカーボネートは１５０％、ＥＶＯＨは６００％までのＤＲｍａｘを有することを簡単に導くことができる。プラクチスでは、殆どのポリマーは、不制御のひび割れプロセス、不純物（例えばゲル）及び無機もしくは有機添加剤の故に、巨視的にはそれらの最大ＤＲｍａｘレベルに達しない。

【００２７】

ポリマー鎖を整列させることによる配向は、ブローアップ比の制御を介して達成される。配向は、ポリマーフィルムの使用中の縮小及びクリープ（すなわち、メモリー効果）を最小化するために、溶融段階で行われる。縮小は、或る種類の消毒、滅菌、レトルト加工、マイクロ波処理または煮沸処理を受けるフィルムにとっては望ましくない。また、フィルムの厳しいクリープ（経時的な、応力下での寸法変化）も望ましくない。

【００２８】

ひび割れの開始及びひび割れの伝播は、微細構造及びラメラ領域の方向によって強く影響を受ける。ラメラが、ひび割れの方向に対して垂直に、すなわち引っ張り方向に対して平行に整列している場合、ひび割れは、積み重なったラメラの境界のところで停止する。微視的領域、いわゆるグレイン（ｇｒａｉｎ）では、ラメラ型マイクロドメインが優先的に配向しているが、配向方向は、隣のグレインの配向方向とは異なっている。全体的な構造は、グレインの集合体と見なすことができる。適用された応力場に対して並行に配列した積み重なったラメラは、単一のラメラよりもひび割れの停止により効果的である。更に、グレイン中の形態の局所的な配向は、ひび割れの変向を招き；ひび割れの伝播は、全ての場合において外部応力場に対して垂直方向では起こらない。トルエンキャストフィルムでは、応力の方向に配向したラメラのスタックを持つグレインが、効果的なひび割れ停止体である。

【００２９】

本発明によれば、薄い総厚で優れた機械的及びバリア特性を示す多目的包装積層構造体を提供することができる。本発明による積層構造体は、ガスバリア特性に関して有効なばかりでなく、匂いバリア及び水蒸気バリア特性に関しても有効であり、そして靭性、貫入抵抗、衝撃強さ、並びに裂け始め及び伝播抵抗などの向上した機械的特性を有する。本発明による積層構造体を形成するためには、可能な場合はいつでも、再生可能原料から誘導されたポリマーを使用することが有益である。

【００３０】

該構造体は、２３℃及び８５％ＲＨ下に２４時間でm^2当たり５ｇH_2O未満の水蒸気透過速度（ＷＶＴＲ）を有する（ＤＩＮ５３１２２）。更に、該構造体は、２３℃及び５０％ＲＨ下に２４時間でm^2当たり１０cm^3 O_2未満の酸素透過速度（ＯＴＲ）を通常有する（ＡＳＴＭ　Ｄ３９８５）。

【００３１】

典型的には、該積層構造体は、以下の機械的特徴を有することが望ましい：

（２３℃及び５０％ＲＨで）ＩＳＯ５２７－１，２，３／ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した引っ張り弾性率：＜２５０ＭＰａ、好ましくは７５～１５０ＭＰａの範囲。

【００３２】

ＩＳＯ５２７－１，２，３／ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断点引っ張り強さ（または極限引っ張り強さ）：＞１０ＭＰａ、好ましくは＞１５ＭＰａ、但し４０ＭＰａ未満。

【００３３】

ＩＳＯ５２７－２，３／ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断時伸び：＞２００％、好ましくは＞３００％、但し８００％未満。

【００３４】

衝撃強さは、幾つかの方法に従い測定できる：

・アイゾッドＡＳＴＭ　Ｄ２５６、ノッチ付き、２３℃（Ｊ／ｍ）：、好ましくは破断無し。

・アイゾッドＩＳＯ　１８０（１Ａ）、ノッチ付き（Ｊ／m^2）：好ましくは破断無し。

・シャルピー衝撃強さ、ノッチ付き、ＩＳＯ１７９に従い測定（ＫＪ／m^2）：好ましくは破断無し。

・引っ張り衝撃強さＩＳＯ８２５６Ａ１、ノッチ付き、２３℃：好ましくは１６０ＫＪ／m^2超。

・ダート衝撃強さＡＳＴＭ　Ｄ１７０９：好ましくは２５０ｇ超。

・スペンサーインパクト、ＡＳＴＭ　Ｄ３４２０に従い測定：好ましくは３０Ｊ／mm超。

【００３５】

少なくとも約２Ｎ、好ましくは３Ｎ超のＩＳＯ６３８３－２／ＡＳＴＭ　Ｄ１９２２に従い測定されたエレメンドルフ引き裂き強さ。

【００３６】

引っ張り靭性は、ＡＳＴＭ　Ｄ６３８、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２及びＩＳＯ　５２７に記載のように応力歪み試験によって決定でき（例えば、サンプルが、それが破断する前に吸収できるエネルギーであり、これは、応力－歪み曲線の下のエリアである）、＞１５ＭＪ／m^3、好ましくは＞２５ＭＪ／m^3、最も好ましくは＞４０ＭＪ／m^3であるのがよい。

【００３７】

類似のＡＳＴＭ　Ｆ１３０６－９０またはＤＩＮ　ＥＮ１４４７７を用いて行われる試験である貫入抵抗（トータル貫通エネルギー）は、少なくとも１５Ｊ、好ましくは２５Ｊ超であるのがよい。柔軟性は、なによりも、上述のように測定して≦４００ＭＰａの引っ張り弾性率を意味する。

【００３８】

それ故、該積層構造体は、中でも、垂直及び水平フローラッパー機（ＨＦＦＳ＆ＶＦＦＳ）、ポーチ製造機、例えば直立式ポーチ機、トップもしくはフォーミングウェブとしての熱形成機、スキン包装機、及びリッドもしくはスキン包装フィルムとしてのトレイシーリング装置で有用な包装材料として使用するために適している。これは、特に、医療用途、例えばオストミーフィルムとしての医療用途のために、及び（液体）（完全）非経口、経腸及び局所薬（例えば医薬品、栄養素）の包装のために、細胞培養及び貯蔵（２Ｄ、３Ｄ）バッグ及び容器を製造するために、並びにバッグ・イン・ボックスライナー及びリッドフィルムなどの食品包装用途における使用のために適している。更に別の好ましい使用は、化粧品及び個人用衛生用品の包装である。

【００３９】

バリア特性は、ポリマーブレンドＡＣ及びＢＤからの交互マイクロ層のスタック（バリアスタックとも称する）によって供される。

【００４０】

好ましくは、ポリマーＡはポリアミド（ＰＡ）または（部分的に）バイオベースのＰＡである。ＰＡは、有核種であることができる。ポリアミドの核生成は、比較的多数の結晶化開始点（成核サイト）を形成し、その結果、比較的高いレベルの結晶化度を有するポリアミドを与え、この際、実際の球粒は、非有核型よりも小さくなる、無機成核剤を加えることを意味する。このような有核ポリアミドは、非有核型と比べて比較的高いガスバリアを与える。ポリマーＡは、無水マレイン酸グラフト化ポリオレフィン（ＭＡＨ－ｇ－ＰＯ

）、またはオレフィンコポリマー（ＭＡＨ－ｇ－ｃｏＰＯ）、またはこれらとポリオレフィンもしくはオレフィンコポリマーとのブレンドであることもできる。ポリマーＡは、更に、オレフィン、好ましくはエチレン、カルボン酸またはエステルコポリマーまたはアイオノマー（ＩＯＮ）であることもできる。これらのコポリマーは、酸無水物でグラフトされていることができ（例えば、ＥＶＡ－ｇ－ＭＡＨ）、そしてグラフトされたコポリマーは、未グラフト化ポリオレフィン及び／またはコポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン及びポリエチレンもしくはポリプロピレンコポリマーとのブレンドとして使用することができる。特に、ＭＡＨ－ｇ－（ｃｏ）ＰＯは、通常は、グラフト化（コ）ポリオレフィンのいわゆるコンセントレートと、同種の未グラフト化（コ）ポリオレフィンとのブレンドとして使用され、例は、ＥＶＡとＥＶＡ－ｇ－ＭＡＨ、及び線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）とＬＬＤＰＥ－ｇ－ＭＡＨである。典型的には、３０重量％までのグラフト化（ｃｏ）ＰＯを７０重量％以上の（ｃｏ）ＰＯと混合する。特に好ましいポリアミドは、例えば、トウゴマの種子、ナタネ油、発酵プロセスからのカルボン酸、及びバイオ－コハク酸からの１，４ブタンジアミドなどの再生可能資源から製造された、ＰＡ１１；ＰＡ４．１０；ＰＡ６．１０；ＰＡ１０．１０；及びＰＡ１０．１２；並びに一つのモノマー性構成要素としてのフラン－２，５－ジカルボン酸から製造されたＰＡ６Ｆ、ＰＡ８Ｆ、ＰＡ１０及びＰＡ１２Ｆである。

【００４１】

ポリマーＢは、好ましくはエチレンビニルアルコールコポリマー（ＥＶＯＨ）またはポリアルキレンカーボネート（ＰＡＣ、例えばＰＥＣ、ＰＰＣ、ＰＢＣ、ＰＣＨＣ）、場合によりポリテトラメチレンスクシネートと混合されたポリ（１，３グリセロールカーボネート）、またはポリケトン（ＰＯＫ）、またはポリビニルアルコール（ＰＶＯＨ）、またはＥＶＯＨもしくはＰＯＫもしくはＰＶＯＨもしくはＰＡＣとＰＡもしくは（部分的に）バイオベースのＰＡとの混合物もしくはブレンド（ここで、ＰＡは、好ましくは４０重量％未満の量で存在する）である。

【００４２】

ＡＣ及びＢＤは、二種以上の熱可塑性樹脂と二種以上の熱可塑性エラストマーとの混合物またはブレンドを含むこともできる。使用されるポリマーは、商業的に入手可能であり、例えばＰＶＯＨ及びＥＶＯＨは、Ｋｕｒａｒａｙ社（ＥＶＡＬ）またはＮｉｐｐｏｎ Ｇｏｓｈｅｉ社から入手できる。適当なＰＡは、例えば、ＢＡＳＦ社、ＤＳＭ社、ＥＭＳ－Ｇｒｉｖｏｒｙ社、Ａｒｋｅｍａ社、Ｅｖｏｎｉｋ社、Ｄｕｐｏｎｔ社、Ｓｕｚｈｏｕ Ｈｉｐｒｏ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ社及びＳｏｌｖａｙ社から入手可能である。ＰＯＫは、例えばＨｙｏｓｕｎｇ社から入手可能である。ＩＯＮは、例えば、Ｓｕｒｌｙｎの商品名でＤｕｐｏｎｔ社から入手可能である。ＰＡＣは、例えば、Ｅｍｐｏｗｅｒ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｉｎｃ社またはＳＫ Ｉｎｃ社またはＮｏｖｏｍｅｒ社から入手できる。

【００４３】

ポリマーＡとしてＰＡをベースとしそしてポリマーＢとしてＥＶＯＨをベースとするマイクロ層構造を製造する試みは失敗した。純ポリマーとしてのＥＶＯＨ及びＰＡの３μｍ未満の薄層は、繰り返し層構造の破断なしでは、可能ではないことが見出された。それ故、エラストマー粒子の混合物は、上記課題を達成するのに本質的である。

【００４４】

（溶融押出可能であるエラストマー（ＴＰＥ）である特定の種類のゴム状粒子Ｃ及びＤ、すなわちポリマーＡに対してのＣ及びポリマーＢに対してのＤは、臨界的な厚さを大きく減少することを可能とし、それにより、３μｍ未満または１μｍ未満の交互、すなわち繰り返し層を、これらの層を破断させることなく押出することが可能になる。少なくとも、ポリマーＢのために使用されるＴＰＥ Ｄ、好ましくはポリマーＡのために使用されるＴＰＥ Ｃも、不相溶性であり、それ故、非付着性であり、そしてマトリックス内でエラストマードメインが互いにひどく接触することなく均一に分散されているべきである。好ましくは、（球形または楕円形のように見える分散層であるが、事実、エラストマー鎖の集まった束である）ドメインのサイズは、４００ｎｍ未満であるのがよく、これは、良好

な透明性を保証するために可視光の波長未満である。エラストマーＣ、Ｄは、本発明において分散相を形成する。

【００４５】

ポリマーＡとのブレンドのための適した熱可塑性エラストマーは、例えば、スチレンと、イソブチレン、ブチレン、イソプレン、水素化イソブチレン、水素化ブチレン及び水素化イソプレンのうちの少なくとも一つとのブロックコポリマーである。一つの好ましいエラストマーＣは、スチレンとイソブチレンとのトリブロックコポリマーである。更に、再生可能な資源からのエラストマーまたはエラストマー様材料が好ましく、例えば、ポリトリメチルカーボネート、乳酸の割合が少なくとも４０モル％のポリ（ラクテート／ブタンジオール／セバケート／イタコネート）、トリブロックエラストマーであるポリ（Ｌ－ラクチド）－ｂ－ポリミルセン－ｂ－ポリ（Ｌ－ラクチド）、ポリエステルエラストマー、例えばＨｙｔｒｅｌ　ＲＳまたはポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－４－ヒドロキシブチレートもしくはｃｏ－ｂ－ヒドロキシバレレート）、ポリイタコネート及びポリイタコン酸アミドからなるトリブロックコポリマー、またはポリ（グリセロールセバケート）（ＰＧＳ、バイオラバーとも称される）、及びこれらのブレンドなどが好ましい。典型的には、エラストマーＣの量は、ポリマーブレンドＡＣの全重量に対して、３～４５重量％、好ましくは５～２５重量％の範囲である。ポリマーＡがＰＡである場合は、エラストマーＣは好ましくは不相溶性である。適当なグレードのエラストマーは、例えばＫｒａｔｏｎ社、Ａｓａｈｉ社、Ｋｕｒａｒａｙ社、ＬＣＹ社、Ｂｅｚｗａｄａ　Ｂｉｏｍｅｄｉｃａｌ　ＬＣ社、Ｃ．Ｊ．　Ｃｈｅｉｌ　Ｊｅｄａｎｇ　Ｃｏｒｐ社（前身はＭｅｔａｂｏｌｉｘ　Ｉｎｃ社）、Ｄｕｐｏｎｔ社から入手できる。

【００４６】

ポリマーＢとのブレンドのために適した熱可塑性エラストマーＤは、スチレンとイソブチレンとのブロックコポリマー（ＳｉＢＳ）、及び再生可能な資源からのエラストマー、例えばポリトリメチルカーボネート、乳酸の割合が少なくとも４０モル％のポリ（ラクテート／ブタンジオール／セバケート／イタコネート）、トリブロックエラストマーであるポリ（Ｌ－ラクチド）－ｂ－ポリミルセン－ｂ－ポリ（Ｌ－ラクチド）、ポリエステルエラストマー、例えばＨｙｔｒｅｌ　ＲＳまたはポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－４－ヒドロキシブチレートもしくはｃｏ－ｂ－ヒドロキシバレレート）、ポリイタコネート及びポリイタコン酸アミドからなるトリブロックコポリマー、ポリ（グリセロールセバケート）（ＰＧＳ、バイオラバーとも称される）、及びこれらのブレンドである。

【００４７】

熱可塑性ポリマーＢ及びエラストマーＤは本質的に不相溶性であり、これは、これらが、分子レベルでは本質的にほとんど混合しない別個の相を形成することを意味する。一般的に、これらは、連続相と、球形または（幾らか伸びているかまたは集束エラストマー鎖ではない）楕円の形の分散相とを形成する。典型的には、エラストマーの量は、ポリマーブレンドＢＤの全重量に対して、３～４５重量％、好ましくは５～３０重量％の範囲である。ポリマーＢとしてのＥＶＯＨまたはＰＯＫまたはＰＶＯＨまたはＰＡＣのためには、好ましいエラストマーＤは、ＳｉＢＳ、特にスチレンとイソブチレンとのトリブロックコポリマー、または好ましくは少なくとも部分的に再生可能資源から製造されたエラストマー、またはそれらのブレンドである。スチレン、イソブチレン、再生可能資源からのエラストマーのいずれも、ＥＶＯＨのエチレン部分またはビニルアルコールと相溶性ではなく、またＰＯＫ及びＰＶＯＨ及びＰＡＣとも相溶性ではなく、また、ＥＶＯＨまたはＰＯＫまたはＰＶＯＨまたはＰＡＣのいずれかがブレンドされている場合には、ブレンド中の追加の成分としてのＰＡとも相溶性ではなく、またこれらのポリマーの任意の組み合わせとも相溶性ではない。

【００４８】

上記のようにエラストマーとブレンドされたＥＶＯＨ、ＰＯＫ、ＰＶＯＨ、ＰＡＣ及びＰＡは、脆性の挙動の代わりに延性の挙動を示す。これは、溶融ポリマーフィルムを、急水冷ブローフィルムプロセスにおける冷水での溶融ポリマーフィルムの素早い冷却を介し

て結晶サイズを制御することによって相乗的にサポートすることができる。更に、３μｍよりも薄い層の作製は、ポリマーブレンドを配向させて、これらの自由度を失わせる結果となる。これは、最も融点が低い層の溶融曲線の開始（ＩＳＯ１１３５７－３；ＩＳＯ３１４６；ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従うＤＳＣ測定における溶融曲線の開始）までフィルムが再加熱された時も回復され得ない。その結果、鎖は準安定の状態に固定され、そして応じて製造されたフィルムは、もはやそれほど収縮及びクリープを起こさない。これは、医療用包装材にとっては特に重要な性質である。医療包装材は、典型的には、（大概は高められた温度で水蒸気または加圧熱水またはＥｔＯ（エチレンオキシド）によって）消毒可能であるか、または高められた温度で滅菌可能である必要がある。全てのケースにおける収縮は、全ての方向に１０％を超えるべきではなく、好ましくは５％未満であるべきである。水蒸気または加圧熱水を使用する場合は消毒温度は１２１℃（２５０°Ｆ）である。欧州、米国、日本、中国の薬局方に及びＦＤＡ　ＣＦＲ２１に記載のように、レトルト加工温度は、１２１℃～１３５℃であり、ＥｔＯ及び滅菌は、通常は６５～８５℃の範囲で行われる。交互層ＡＣ及びＢＤのバリアスタックの厚さは、通常は、４～６０μｍ、好ましくは４～３０μｍの範囲である。

【００４９】

該積層構造体は、更に一つまたはそれ以上の別の機能性ポリマー（好ましくは再生可能資源製の機能性ポリマー）層、例えば耐衝撃層もしくは剛性促進層またはスキン層、あるいは食品認可着色剤を含む、または印刷性を向上する、または柔らかい手触りを与える、または色を追加する、またはシーリングを改善もしくは増強する、または海もしくは土壌中での生分解性もしくは堆肥化性を改善する層を含むことができるかまたはしばしば含む。これらの更なる層は、交互スタックのいずれの面にも積層することができる。これらの層は、必要に応じて、隣接する層の接着を改善するために介在させることができるかまたは介在させる。追加機能層を含む積層構造体の典型的な総厚は１５～４００μｍ、好ましくは２５～２５０μｍの範囲である。典型的には、但し非限定的に、シーリング及び印刷用に重要なスキン層は、全フィルム厚の５～３５％の範囲の厚さを有する。

【００５０】

一つの好ましいスキン層は、例えば、良好にシーリング可能な層である。有用な材料は、エチレン、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンのホモポリマー、及びより好ましくは、エチレン及び１－アルケン、例えばプロペン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、いわゆるアルファオレフィンからのコポリマー、またはエチレンとビニルアセテート、メチルもしくはエチルもしくはブチルアクリレートとのコポリマー、またはアクリルベースのアイオノマー（ＩＯＮ）、あるいはエチレンと少量の環状オレフィン、例えばノルボルネンとのコポリマー、またはこれらのブレンド及び混合物である。これらの材料は、ＴＰＥを、好ましくは３０重量％未満の量で含むことができる。このようなスキン層を備えた積層構造体は、熱によって、インパルス加熱によって、電気誘導によって及び超音波によってまたは高周波数によってシーリングすることができ、但し後者は、極性コモノマーを少なくとも１４重量％の割合で含むＥＶＡ、ＥＭＡ及び類似物の場合のみである。この機能層のシーリングは、それ自体へとまたはこのタイプの他のフィルムスキン層へとまたは不織（布）または（コート）紙またはＴｙｖｅｋ（登録商標）に対して行うことができる。

【００５１】

印刷性を供するためには、更に別の好ましいスキン層の一つが加えられる。有用な材料の一つは、例えばＥＶＡ、ＥＭＡ、ＩＯＮ、及びこれらとポリオレフィンエラストマー（例えばスチレン－エチルブチレン－スチレン（ＳＥＢＳ）、スチレン－ブタジエン－スチレン（ＳＢＳ））とのブレンド、更には、少量のグラフトポリオレフィンまたはエステルが印刷性を増強できるポリオレフィンである。押出可能なスキン層の厚さは、一般的に５～３０μｍの範囲である。このスキン層は、薄いコーティング（数μｍ以下）であることもでき、例えばアクリレートベースのコーティング、または例えばナノクレー粒子を含むアクリレートベースのコーティングでさえあることができる。このようなスキン層を備え

た該積層構造体は、通常使用される様々な印刷技術（例えばフレキソ、グラビア、オフセット）の一つ以上を用いて良好な印刷性を有する。

【００５２】

多くの場合に、二つのスキン層が加えられ、一方のスキン層はシーリングを可能とするものであり、他方は、バリアスタックの反対側での印刷を可能とするものである。これらのスキン層は、一つ（またはそれらの両方）が印刷性及びシーリング性を供するようにも選択できる。適当な材料は当技術分野で既知である。

【００５３】

一つの態様では、該積層構造体の貫入抵抗を改善する耐衝撃性促進層が含まれる。好ましい耐衝撃性促進層は、例えばポリオレフィンプラストマー、例えば、α－オレフィン、例えばブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン及びオクテンと超低密度ポリエチレンコポリマー（ＶＬＤＰＥ、ＵＬＤＰＥ）、好ましくは、シングルサイト触媒を用いて製造されたＶＬＤＰＥ、ＵＬＤＰＥ（ｍ－ＶＬＤＰＥ、ｍ－ＵＬＤＰＥ）からのポリオレフィンプラストマーから製造することができ、そしてバイオ誘導エチレンを用いて製造されてもよい。アイオノマーも、良好な貫入抵抗を示す。典型的には、但し非制限的に、このような層は、総フィルム厚の１０％～７０％の厚さの範囲であることができる。

【００５４】

一つの態様では、該積層構造体の剛性を高めるために剛性促進層が含まれる。好ましい剛性促進層の一つは、例えば高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、プリプロピレン（ＰＰ）、環状オレフィンコポリマー（ＣＯＣ）または環状オレフィンブロックコポリマー（ＣＢＣ）、ポリアミド（ＰＡ）、または他の剛性の、但し好ましくは靭性のポリマーから製造することができる。通常は、剛性促進層は、それほど厚手ではないが、多くの場合に、但し非限定的に、総フィルム厚の２～１５％の範囲である。

【００５５】

一つの態様では、該スキン層は、バイオベースポリマー、例えばポリブチレンスクシネート（ＰＢＳ）（ＬＤＰＥと同様の性質）、またはポリ（エチレンテレフタレート）（ＰＥＴ）と同等の性質を有するポリ（エチレンもしくはプロピレンもしくはブチレン）－２，５－フランジカルボキシレート）（ＰＥＦ、ＰＰＦ、ＰＢＦ）、または同様にＰＥＴと同等の性質を有するポリジヒドロキシフェルラ酸、またはポリ（エチレン－２，５－フランジカルボキシレート－ｃｏ－エチレン－スクシネート（ＰＥＦＳ）（これらは、例えばＣａｎｏｎ社、Ａｖａｔｉｕｍ社、Ｍｉｔｓｕｂｉｓｈｉ社、Ｓｈｏｗａ　Ｄｅｎｋｏ社から入手可能である）から製造される。また、スキン層は、例えばＤｕｐｏｎｔ社から販売されている、ポリ（ヘキサ（もしくはオクタもしくはデカもしくはドデカ）メチレン－フランジカルボキシアミド）、あるいは例えばＢＡＳＦ社から販売されている、ポリ（ブチレンスクシネート－ｃｏ－ブチレンアゼラート）、ポリ（ブチレン－スクシネート－ｃｏ－テレフタレート）（ＰＢＳＴ）またはポリ（ブチレン－アジペート－ｃｏ－テレフタレート）（ＰＢＡＴ）、あるいは例えばＳｏｌｖａｙ社及びＢｏｒｒｅｇａａｒｄ社から入手可能な、ポリ（ブチレンスクシネート－ｃｏ－１，４ブタンジアミド）またはポリ（５－ヒドロキシレバリン酸）、あるいは例えばＫａｎｅｋａ社から入手可能な、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－３－ヒドロキシヘキサノエート）（Ｐ３ＨＢ－ｃｏ－３ＨＨ）のような、バイオベースポリマーから製造される。更に関心が持たれるものは、乳酸、例えばポリ乳酸－ｃｏ－グリセロールモノステアレート及びポリ乳酸－ｃｏ－グリコール酸（ｇｌｙｃｏｌｏｌｉｃ　ａｃｉｄ）（ＰＬＧＡ）をベースとするポリマーである。ポリブチルテレフタレートと類似の特性を持つポリマーの一つは、例えばＳｏｒｏｎａ ＥＰの商品名でＤｕｐｏｎｔ社によって販売されているバイオ－ポリ（トリメチレンテレフタレート）である。同様に関心がもたれるものは、例えばＥｖｏｎｉｋ社から販売されているポリ－ｐ－ジオキサノンである。更に別の関心がもたれるものは、例えばＡｒｋｅｍａ社によって販売されている、イソソルビドとポリカルボネートジオールまたはポリエーテルイミドとをベースとするポリウレタンエラストマー（例えばＰＥＢＡＸ）、あるいは例えばＭｉｔｓｕｂｉｓｈｉ社から販売されている、ポリ（オリゴテトラメチレンスク

シネート－ｃｏ－テトラメチレンカーボネート）（ＰＴＭＳ／ＰＴｅＭＣ）、あるいはバイオベースポリエステルウレタンを形成するために４，４メチレンジフェニルジイソシアネート（ＭＤＩ）と反応させたヒドロキシル末端基を有するＰＢＳである。ブレンドは、スキン層の目的を達成するために、これらの（部分的に）バイオベースのポリマーから製造することができる。

【００５６】

これらの層は、機能層との及び／または機能性間のバリア層スタックの接着を改善するために、必要に応じて加えられる。つなぎ層のための有用な材料は、例えば無水マレイン酸グラフトポリオレフィン（ＭＡＨ－ｇ－ＰＯ）またはポリオレフィンコポリマー（ＭＡＨ－ｇ－ｃｏＰＯ）、あるいはエチレンカルボン酸またはエステルコポリマー、例えばエチレンビニルアセテート（ＥＶＡ）、エチルメタクリレート（ＥＭＡ）、エチレンエチルアクリレート（ＥＡＡ）、あるいは場合によりカルボン酸無水物でグラフトされたアイオノマー（ＩＯＮ）、及びこれらのブレンド、例えばポリエチレン、ポリプロピレン及びポリエチレン、またはポリプロピレンコポリマーとのブレンドである。これらは、例えばＰＡブレンドを、ＰＯ製のスキン層に接着するのに役立つ。一般的に、限定はされないが２～約２０μｍの範囲の厚さを有する押出可能なつなぎ層が使用される。現在は、再生可能資源をベースとするつなぎ層ポリマーはほとんど入手できないものの、このようなポリマーは本発明に含まれる。適切なつなぎ層を選択するためには、インターネット上の適切な総覧は、ｈｔｔｐ：／／ｍｓｄｓｓｅａｒｃｈ．ｄｏｗ．ｃｏｍ／ＰｕｂｌｉｓｈｅｄＬｉｔｅｒａｔｕｒｅＤＯＷＣＯＭ／ｄｈ＿０９３ａ／０９０１ｂ８０３８０９３ａ２５９．ｐｄｆ？ｆｉｌｅｐａｔｈ＝ｐａｃｋａｇｉｎｇ／ｐｄｆｓ／ｎｏｒｅｇ／２７３－０６００１．ｐｄｆ＆ｆｒｏｍＰａｇｅ＝ＧｅｔＤｏｃ（非特許文献２）、及びｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｄｕｐｏｎｔ．ｃｏｍ／ｃｏｎｔｅｎｔ／ｄａｍ／ｄｕｐｏｎｔ／ｐｒｏｄｕｃｔｓ－ａｎｄ－ｓｅｒｖｉｃｅｓ／ｐａｃｋａｇｉｎｇ－ｍａｔｅｒｉａｌｓ－ａｎｄ－ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ／ｐａｃｋａｇｉｎｇ－ｍａｔｅｒｉａｌｓ－ａｎｄ－ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ－ｌａｎｄｉｎｇ／ｄｏｃｕｍｅｎｔｓ／Ｂｙｎｅｌ＿ａｄｈｅｓｉｏｎ＿ｃｏｍｐａｒｉｔｏｒ．ｐｄｆ（非特許文献３）を参照することができる。

【００５７】

全てのポリマーは、添加剤、例えば酸化防止剤（例えばＩｒｇａｎｏｘ　１０１０、１０７６）、ブロッキング防止剤（例えばSiO_2、エルカミド、エチレンビスステアレート）、酸スカベンジャ（例えばハイドロタルサイト、ＭｇＯ）を含んでよく、これらはそれらの通常の量で使用される。食品の包装については、直接または間接的な食品接触、好ましくは直接的な食品接触に関して（少なくとも、ＦＤＡによりＵＳＡで、及び欧州で）食品認可されている添加物のみがスキン層のために使用される。医療用途に使用する場合は、好ましくは、これらの添加剤は、欧州薬局方第３版第３章に記載されている。これらの層中には、或る用途には着色剤を使用してよく、例えばオストミーフィルム用に肌色の着色剤を使用し得る。使用される着色剤は食品認可されているものである。

【００５８】

スタック層と内部スキン層との間に配置された、食品または液体または成分接触側に向いているこれらの層の一つ中にも、有機または無機酸素スカベンジャ材料、例えば微分散鉄粉末を加えることができる。

【００５９】

本発明による積層構造体は、それ自体既知の方法で製造することができる。好ましくは、ブローフィルム押出プロセスが使用され、この場合、異なるポリマー樹脂を、一つ以上の押出機中に別々に溶融し、そして個々の溶融物流として、押出ダイ中にポンプ輸送され、次いでこのダイが、個々の溶融物流を多層フィルムに成形する。好ましくは、全ての層ＡＣのための樹脂は一緒に溶融され、全ての層ＢＤについても同様である。薄い交互層を形成するためには、例えばＵＳ６４１３５９５Ｂ１（特許文献１７）及びＵＳ５０７６７７６Ａ（特許文献１８）に記載のような特殊な環状ダイ設計が有用である。ブローアップ比は典型的には少なくとも１：２、好ましくは１：３以上であり、気泡は急水冷によって

冷却される。次いで、ポリマー樹脂層を有する押出された積層体、すなわち今や当該積層構造体は、ワインダーでロール上に巻き上げられる。

【００６０】

本発明を、以下の図面を用いて説明するが、記載の具体的な態様には限定されない。本発明は、互いを排除しない記載の特徴の全ての組み合わせ、特に好ましい特徴の全ての組み合わせを包含する。

【００６１】

数値に関しての「おおよそ」、「約」及び類似の表現としての特徴付けは、１０％までより大きい及び小さい値、好ましくは５％までより大きい及び小さい値、いずれの場合も、少なくとも１％までより大きい及び小さい値が包含されることを意味し、厳密値は、最も好ましい値または限界値である。他に記載がなければ、「％」または「部」の量は、重量に基づき、かつはっきりしない時は、関連する組成物／混合物の総重量を基準とする。「実質的に不含」という記載は、特定の材料が目的をもって組成物に加えられておらず、そして痕跡量または不純物としてのみ存在することを意味する。ここで使用する場合、他に記載がなければ、「を含まない」という表現は、組成物が、特定の材料を含まないこと、すなわち組成物中のこのような材料の含有率が０重量％であることを意味する。

【図面の簡単な説明】

【００６２】

【図１】図１は、本発明による積層構造体を示す。

【図２】図２は、本発明による第二の積層構造体を示す。

【図３】図３は、本発明による積層構造体の写真を示す。

【図４】図４は、比較積層構造体の写真を示す。

【００６３】

図１は、押出ラインによって製造された積層構造体１の断面を示す。この例では、構造体１は、１０つのポリマー層２（ポリマーブレンドＡＣ：ポリアミド＋ＴＰＥ）及び９つのポリマー層３（ポリマーブレンドＢＤ：ＥＶＯＨ＋ＴＰＥ）から製造された２４枚の連続する層の交互スタックを含む。この交互スタックは、－ＡＣ－［ＢＤ－ＡＣ－］$_n$層順列（ｎ＝９）を有する。構造１は、更に次の機能層：積層構造体シーリング層を形成するスキン層４（例えば、ＬＬＤＰＥの層）、耐衝撃性促進層５（例えば、ｍ－ＵＬＤＰＥのようなポリオレフィンプラストマーの層）；シーリングスキン層４及び耐衝撃性促進層５と各々の隣接するＡＣ層２との接着を促進する接着促進層６（例えば、ＭＡＨグラフトＥＭＡ（ＭＡＨ－ｇ－ＥＭＡ）つなぎ樹脂）；及びスキン層７（例えば印刷性のためのＥＶＡの層）も含む。

【００６４】

図２は、代替的な積層構造体１の断面を示す。この例では、積層構造体１は、積層構造体シーリング層を形成するスキン層４（例えば、ＬＬＤＰＥの層）、１０つのポリマー層２（ポリマーブレンドＡＣ－ＥＶＡ＋ＴＰＥ）及び９つのポリマー層３（ＳｉＢＳゴムとブレンドされたポリマーブレンドＢＤ－ＥＶＯＨ）から製造された２４枚の連続層の交互スタックを含む。この交互スタックは、－ＡＣ－［ＢＤ－ＡＣ－］$_n$層順列（ｎ＝９）を有する。構造１は、更に別の機能層、すなわち耐衝撃促進層５（例えばポリオレフィンプラストマーの層）；積層体剛性促進層８（例えばＨＤＰＥの層）；及び印刷性を増強するためのＥＶＡポリマーでできたスキン層７も含む。

【００６５】

図１及び２に示す積層構造体では、ポリマー樹脂スタック順列は、典型的には、約４μｍ～約６０μｍの厚さを有し、他方で、該積層構造体１は、１５μｍ～４００μｍの範囲の総厚を有する。当該スタック順列に含まれるポリマーブレンドＡＣ及びポリマーブレンドＢＤの個々の層は、典型的にはそれぞれ１μｍ未満の厚さを有する。

【００６６】

図１及び２に記載のような積層構造体は、高耐曲げ割れ性の匂い及びガスバリアを有する非常に有効な包装用積層材料を形成し、そして医療、食品及び他の包装用途、例えば現

代の食品及び液状食品包装システムに使用するためのバッグ－イン－ボックスライナ、オストミーフィルム、（完全）非経口、経腸、局所、細胞培養及び貯蔵フィルム及びバッグ、リッドフィルムに使用するのに適している。これらは、例えば、熱成形機で及び真空スキン包装機中で使用することができる。本発明において記載したような押出積層体は、望ましい場合には、少なくとも含まれる適切なスキン層を用いて、印刷することもできる。それ故、柔軟性積層体は、好ましくは、ガス、匂い及び湿気バリア機能、柔軟性、透明性及び靭性を有する包装用フィルムとして、医療、食品及び他の物質または物品のために使用される。これらは、オストミーフィルムとして；例えば（液体）（完全）非経口薬、経腸薬、静脈内薬（ＩＶ）、持続携行式腹膜透析薬（ＣＡＰＤ）及び局所薬（例えば医薬品、栄養素）の包装のために；細胞培養用及び貯蔵用（２Ｄ、３Ｄ）単及び複室（例えばマルチチャンバ）バッグ及び容器の製造のために；及び食品包装用途、例えばバッグ－イン－ボックスライナ及びリッドフィルムに使用するために；並びに化粧品及び個人用衛生用品の包装のために有用である。

【実施例】

【００６７】

例１

本発明による約８０μｍ厚の積層構造体を、ＰＡ＋ＳＥＢＳ及びＥＶＯＨ＋ＳｉＢＳの２５枚のマイクロ層の交互スタックから製造した。ここで、各々の層は、約０．９μｍ厚であり、ＡＣ、ＢＤスタックの両側には、約３μｍ厚のつなぎ層を押出した。ＵＬＤＰＥ（ＰＯＰ）（写真の右側）から製造した約７μｍ厚の一つの衝撃層、並びにそれぞれ約２５及び２０μｍ厚のＥＶＡ及びＬＬＤＰＥから製造された二つのスキン層を、他方の面上に供した。比較のために、ＰＡ及びＥＶＯＨの２５枚のマイクロ層から、それらをエラストマーとブレンドすることなく、積層構造体を製造した。更なる層は同一である。両積層構造体を、ミクロトームとして用意し、次いでキーエンス光学顕微鏡を用いて撮影した。得られた写真を図３及び４に示す。

【００６８】

本発明による積層構造体は連続マイクロ層を有し、他方で、ＰＡ及びＥＶＯＨのエラストマー変性を行っていない比較用構造体では、マイクロ層が破壊されることが即座に明らかである。

【００６９】

例２

例１に記載したような本発明による積層構造体からシーリングしたバッグを製造し、及び積層体ＬＬＤＰＥ／つなぎ／ＰＡ／ＥＶＯＨ／ＰＡ／つなぎ／ＥＶＡからなるバッグを比較として使用した。切断したタマネギを上記バッグ内に入れ、そしてこれらのバッグをシールしそしてＲＴで保存した。数日後、比較用バッグ中のタマネギは褐変し、そしてオニオンの臭いを知覚できた。本発明による積層構造体から製造したバッグ中では、タマネギは数ヶ月白色のままであり、臭いも検出されなかった。これは、該構造体が非常に効果的なバリアを供することを示している。

【００７０】

それ故、本発明は、順列－ＡＣ－［ＢＤ－Ａｃ－］ｎ（ｎは４～３６）を有するポリマーブレンドＡＣ及びＢＤからの層の交互スタックを含む積層構造体であって、層ＡＣ及び層ＢＤの層厚は３μｍ未満であり、Ａ及びＢは熱可塑性ポリマーであり、Ｃ及びＤは熱可塑性エラストマーであり、熱可塑性ポリマーＢは機能性バリア特性を有し、ポリマーブレンドＡＣ及びＢＤ中の熱可塑性エラストマーＣ及びＤの量は、それぞれ３～４５重量％であり、そしてポリマーＢ及びエラストマーＣは本質的に不相溶性である、積層構造体を提供する。

本願は特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含する：

１．　順列－ＡＣ－［ＢＤ－ＡＣ－］ｎ（ｎは４～３６）及び３μｍ未満の層ＡＣ及び層ＢＤの層厚さを有する、異なるタイプのポリマーブレンドＡＣ及びＢＤの層の交互スタックを含む積層構造体であって、Ａ及びＢは熱可塑性ポリマーであり、熱可塑性ポリマーＢ

は、酸素、窒素、二酸化炭素、有機蒸気及び湿気の透過に対する機能性バリア特性を有し、ポリマーＡ及びＢは、それぞれ、熱可塑性エラストマーＣ及びＤとブレンドされて、ポリマーブレンドＡＣ及びＢＤを形成しており、ここでブレンド中の熱可塑性エラストマーＣ及びＤの量はそれぞれ３～４５重量％であり、そして熱可塑性ポリマーＢ及びエラストマーＤは本質的に不相溶性であり、別個の相を形成し、そして前記構造体は、２３℃及び８５体積％相対湿度下に２４時間でm^2当たり５ｇH_2O未満の水蒸気透過速度（ＤＩＮ５３１２２）及び２３℃及び５０体積％相対湿度下に２４時間でm^2当たり１０$cm^3$$O_2$未満の酸素透過速度（ＡＳＴＭ　Ｄ３９８５）を有する、前記積層構造体。

２．　ポリマーＡが、ポリアミド、または有核ポリアミド、または部分的に再生可能資源に基づくポリアミド；ポリアミドとエチレンビニルアルコールコポリマーまたはポリアルキレンカーボネートまたはポリケトンとのブレンド；オレフィンとカルボン酸またはエステルとのコポリマーあるいはこれらのアイオノマーまたは混合物；無水マレイン酸がグラフトしたポリオレフィンまたはオレフィンカルボン酸またはエステルコポリマーまたはアイオノマー；無水マレイン酸がグラフトしたポリオレフィンまたはオレフィンカルボン酸またはエステルコポリマーまたはアイオノマーと、非グラフトポリオレフィンまたはオレフィンカルボン酸またはエステルコポリマーまたはアイオノマーとのブレンドである、前記１．に記載の積層構造体。

３．　ポリマーＡがポリアミドまたは有核ポリアミド、好ましくは少なくとも部分的に再生可能資源から製造されたポリアミドまたは有核ポリアミドである、前記２．に記載の積層構造体。

４．　ポリマーＡが、エチレンとカルボン酸またはエステルとのコポリマーあるいはこれらのアイオノマーまたは混合物、あるいはエチレンとカルボン酸またはエステルとの無水マレイン酸がグラフトしたコポリマーあるいはこれらのアイオノマーまたは混合物である、前記２．に記載の積層構造体。

５．　ポリマーＡのモノマー性構成要素のうちの少なくとも一つが、再生可能資源由来であり、好ましくはグリセロール、ジオール、バニリン、フェルラ酸、乳酸、レブリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、１，４－ブタンジアミド、バイオ－１，４－ブタンジオール、二酸、ヒドロキシ酸、フラン、エステルアミド、アミド、エステル、ＣＯ、CO_2、バイオ－アルキレン由来である、前記１．～４．のいずれか一つに記載の積層構造体。

６．　ポリマーＢが、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリケトン、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンカーボネート、場合によりポリテトラメチレンスクシネートと混合されたポリ（１，３グリセロールカーボネート）、あるいはポリアミドとエチレンビニルアルコールコポリマーまたはポリビニルアルコールまたはポリケトンまたはポリアルキレンカーボネートとの混合物またはブレンドである、前記１．～５．のいずれか一つに記載の積層構造体。

７．　熱可塑性エラストマーＣが、スチレンと、ブチレン、イソプレン、水素化ブチレン、水素化イソプレン及びイソブチレンのうちの少なくとも一つとのスチレンブロックコポリマーである、前記１．～６．のいずれか一つに記載の積層構造体。

８．　熱可塑性エラストマーＤが、スチレンとイソブチレンとのスチレンブロックコポリマーである、前記１．～７．のいずれか一つに記載の積層構造体。

９．　熱可塑性エラストマーＣ及び／またはＤが、好ましくは、少なくとも部分的に再生可能原料由来であるエラストマー、好ましくはポリトリメチレンカーボネート、乳酸の割合が少なくとも４０モル％であるポリ（ラクテート／ブタンジオール／セバケート／イタコネート）、トリブロックエラストマーであるポリ（Ｌ－ラクチド）－ｂ－ポリミルセン－ｂ－ポリ（Ｌ－ラクチド）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－ｃｏ－４－ヒドロキシブチレートもしくはｃｏ－ｂ－ヒドロキシバレレート）のようなポリエステルエラストマー、ポリイタコネート及びポリイタコン酸アミドからのトリブロックコポリマー、ポリ（グリセロールセバケート）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、またはこれらのブレンドである、前記１．～８．のいずれか一つに記載の積層構造体。

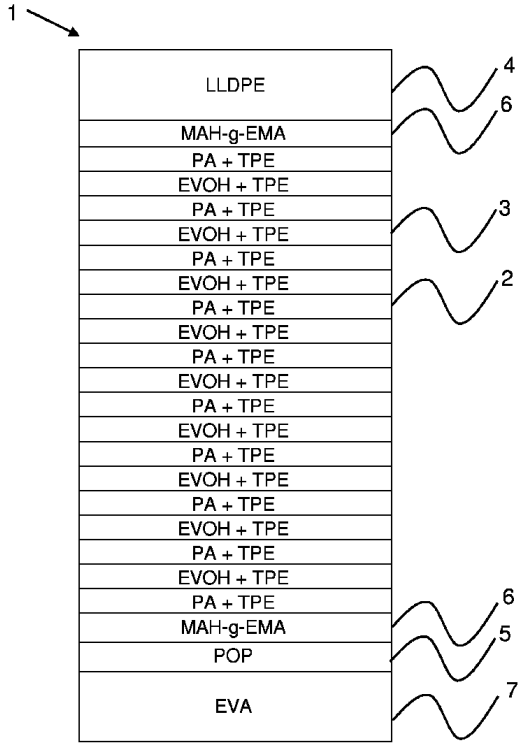
１０．　ポリマーＡが、無水マレイン酸がグラフトしたポリオレフィンであり、そしてエラストマーＣが、スチレンと、少なくとも部分的に水素化されたブチレン及び／またはイソプレンとのブロックコポリマー、または前記９．に記載の（部分的に）再生可能資源由来のエラストマーである、前記１．に記載の積層構造体。
１１．　ポリマーＢが、エチレンビニルアルコールコポリマー、ポリケトン、ポリビニルアルコールまたはポリアルキレンカーボネートであり、そしてエラストマーＤが、スチレンとイソブチレンとのスチレンブロックコポリマー、スチレンとイソブチレンとのスチレンブロックコポリマーとポリアミドまたは再生可能資源由来ポリアミドとの混合物、またはこれらのいずれかと、エーテルもしくはエーテルアミド構成要素をベースとするバイオベースマルチブロックエラストマーとの混合物である、前記１．～１０．のいずれか一つに記載の積層構造体。
１２．　交互スタックのどちらの面上にも一つまたは複数の機能層を含む、前記１．～１１．のいずれか一つに記載の積層構造体。
１３．　一つの機能層がシーリング層である、前記１２．に記載の積層構造体。
１４．　少なくとも二つの機能層を含み、これらの機能層のうちの一つが、交互スタックと第二の機能層との間の接合を促進するつなぎ層である、前記１２．または１３．に記載の積層構造体。
１５．　一つの機能層が、再生可能資源からの少なくとも一つのモノマー性構成要素を有するポリマーに少なくとも部分的に由来する、前記１２．～１４．のいずれか一つに記載の積層構造体。
１６．　前記１．～１５．のいずれか一つに記載の積層構造体であって、
－　ＩＳＯ５２７－１、２、３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い（２３℃及び５０％相対湿度で）測定した引っ張り弾性率が＜２５０ＭＰａ、好ましくは７５～１５０ＭＰａの範囲であり、及び／または
－　ＩＳＯ５２７－１，２，３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断点引っ張り強さが＞１０ＭＰａ、好ましくは＞１５ＭＰａ、但し４０ＭＰａ未満であり、及び／または
－　ＩＳＯ５２７－２，３またはＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従い測定した破断伸びが＞２００％、好ましくは＞３００％、但し８００％未満であり、及び／または
－　ＡＳＴＭ　Ｄ２５６（２３℃、ノッチ付き）／ＩＳＯ１８０（１Ａ）（ノッチ付き）に従い測定したアイゾット衝撃強さが破断を生じず、及び／または
－　ＩＳＯ１７９（ノッチ付き）に従い測定したシャルピー衝撃強さが破断を生じず、及び／または
－　ＩＳＯ８２５６Ａ１（ノッチ付き、２３℃）に従い測定した引っ張り衝撃強さが１６０ＫＪ／m^2超である、及び／または
－　ＡＳＴＭ　Ｄ１７０９に従い測定したダート衝撃強さが２５０ｇ超であり、及び／または
－　ＡＳＴＭ　Ｄ３４２０に従い測定したスペンサー衝撃強さが３０Ｊ／ｍｍ超であり、及び／または
－　ＩＳＯ６３８３－２またはＡＳＴＭ　Ｄ１９２２に従い測定したエレメンドルフ引き裂き強さが、少なくとも約２Ｎ、好ましくは３Ｎ超であり、及び／または
－　ＡＳＴＭ　Ｄ６３８、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２及びＩＳＯ５２７に記載のような応力歪み試験によって決定された引っ張り靭性が＞１５ＭＪ／m^3、好ましくは＞２５ＭＪ／m^3、最も好ましくは＞４０ＭＪ／m^3であり、及び／または
－　ＡＳＴＭ　Ｆ１３０６－９０またはＤＩＮ　ＥＮ１４４７７に類似の方法を用いて試験した貫入抵抗が少なくとも１５Ｊ、好ましくは２５Ｊ超である、
前記積層構造体。
１７．　医療、食品及び他の物質または物品のためのガス、匂い及び湿気バリア機能、柔軟性、透明性及び靭性を有する包装フィルム、例えばオストミーフィルムとして、及び（液体）（完全）非経口薬、経腸薬、ＩＶ薬、ＣＡＰＤ薬、及び局所薬（例えば医薬品、栄養素）の包装のために、並びに細胞培養及び貯蔵（２Ｄ、３Ｄ）単または複室（例えばマルチチャンバ）バッグ及び容器の製造のための；並びに食品包装用途、例えばバッグ－イ

ンーボックスライナ及びリッドフィルムでの使用のための、並びに化粧品及び個人用衛生用品の包装のための、前記１．～１６．のいずれか一つに記載の積層構造体の使用。

【図面】

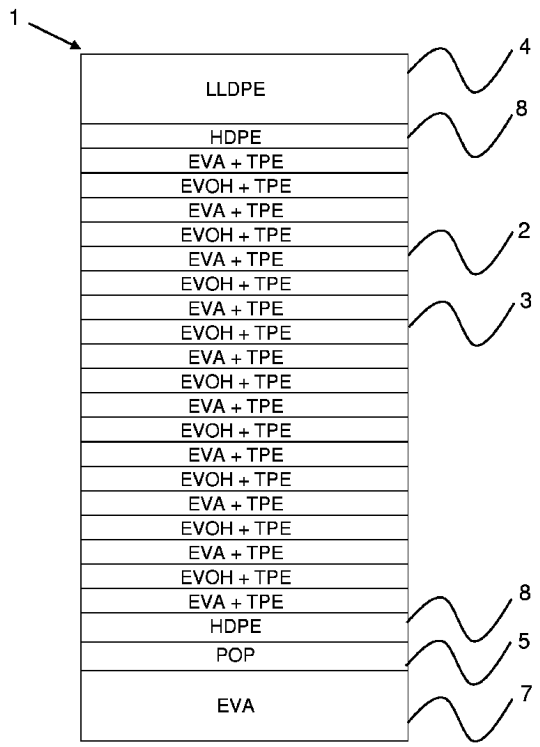
【図１】

Fig. 1



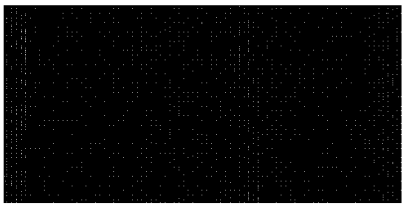
【図２】

Fig. 2



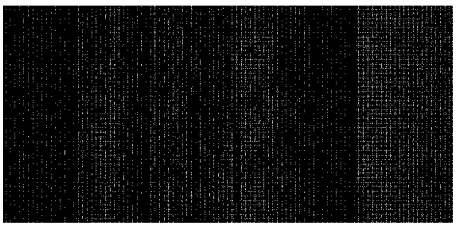
【図３】

Fig. 3



【図４】

Fig. 4



フロントページの続き

(72)発明者　ブロック・ヤーコプ・ロベルト
スイス連邦、８０５１ チューリヒ、ブラウエッカー、１９
(72)発明者　フォン・キルヒバッハ・ハンス・パウル・ヘニング
オランダ王国、１８１５ デーデー、アルクマール、ウェスターウェッヒ、９７
(72)発明者　カルステン・ペートルス・ヨハンネス・アントーニウス
オランダ王国、１６１３ デーハー、フローテブルク、プリオル、１４

審査官　加賀 直人
(56)参考文献　特開２０１２－２５０３５６（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１４３００３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／１０３５８７（WO，Ａ１）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　２７／００
Ｂ３２Ｂ　２７／０８
Ｂ６５Ｄ　６５／４０