

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3549664号

(P3549664)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/26
 B 3 2 B 27/28
 B 6 5 D 1/09
 C O 8 K 3/24
 //(C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/26
 B 3 2 B 27/28 1 O 2
 C O 8 K 3/24
 B 6 5 D 1/00 B
 C O 8 L 23/26

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-77823
 (22) 出願日 平成8年3月29日(1996.3.29)
 (65) 公開番号 特開平9-263666
 (43) 公開日 平成9年10月7日(1997.10.7)
 審査請求日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (72) 発明者 秦 暢宏
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 下 浩幸
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内

審査官 三谷 祥子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体、包装容器、熱成形用多層フィルムおよび熱成形容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン含量20～60モル%で、210、2160g荷重下で測定したメルトインデックスが0.1～50g/10minであるエチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物(a)60-99重量%、(a)に対して10～500ppmのアルカリ金属イオンおよびコアシェル構造を有する樹脂微粒子(b)1-40重量%からなる樹脂組成物層を有する積層構造体。

【請求項2】

請求項1に記載の積層構造体からなる包装容器。

【請求項3】

エチレン含量20～60モル%で、210、2160g荷重下で測定したメルトインデックスが0.1～50g/10minであるエチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物(a)60-99重量%、(a)に対して10～500ppmのアルカリ金属イオンおよびコアシェル構造を有する樹脂微粒子(b)1-40重量%からなる樹脂組成物層を有する熱成形用多層フィルム。

【請求項4】

ヒートシール層、ポリアミド樹脂層を有する請求項3に記載の熱成形用多層フィルム。

【請求項5】

ヒートシール層、ポリプロピレン樹脂層を有する請求項3に記載の熱成形用多層フィルム。

。

10

20

【請求項 6】

請求項 3 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の熱成形用多層フィルムを 3 次元状に熱成形してなる熱成形容器。

【請求項 7】

3 次元状に熱成形されてなる容器であって、最も肉厚の厚い部分における全層厚みが 50 ~ 300 μm で樹脂組成物層厚みが 3 ~ 50 μm であり、最も肉厚の薄い部分における全層厚みが 20 μm 以上である請求項 6 に記載の熱成形容器。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ガスバリア性、熱成形性、および透明性に優れた樹脂組成物層を有する積層構造体、包装容器、熱成形用フィルムおよびそれを熱成形してなる熱成形容器に関する。

10

【0002】**【従来の技術】**

例えば、ハム、ソーセージ、赤肉、加工肉等は、消費者に使用されるまでの期間、肉類の品質を保護する必要がある。特に、酸素はそのような肉類の品質の劣化を促進するので、肉類を新鮮に保つためには肉類を酸素から長期間適切に遮断することが最も重要である。そして、そのための包装形態として、例えば、二軸延伸により強度やバリア性を向上させたフィルムをラミネーションにより多層構造にしてパウチ等を作る方法や、一旦延伸したフィルムを加熱して熱収縮させることにより隙間無く内容物に密着させる方法があげられる。

20

【0003】

そして、近年、フィルムを加熱してエアーまたはプラグ等により、立体状に成形（以下、このフィルム加工方法を「熱成形」といい、立体状に成形することを「絞る」と表現する。）したフィルム容器に肉等を詰め、その上面をフィルムにてシールする包装形態が盛んに使用されるようになってきている。この理由は、内容物の形態に適合した容器形状にすることで、内容物の状態や、形状を明確に消費者に伝えられることにある。また、今般施行された PL 法に適合した商品を販売する観点から、内容物に関する表示部を設けやすいことも一つの理由である。さらに画一的な形状とすることで、店頭陳列棚での配置がしやすいこともあげられる。

30

【0004】

このような熱成形用途に使用される酸素の透過防止性能に優れた材料の一つとしてポリ塩化ビニリデンがあるが、ハロゲン元素を含有する樹脂であることから、環境保護の観点から包装用素材としての使用が懸念されている。また一方、酸素の透過防止性能及び熱成形性の点から、ナイロン層を含む多層フィルムがこの用途に用いられているが、近年の食品の賞味期限のさらなる延長の要求から、より優れた酸素の透過防止性能が望まれている状況にある。

【0005】

優れた酸素の透過防止性能を有し、かつ環境保護の面からも問題の少ない材料としては、エチレン - ビニルエステル共重合体ケン化物（以下、EVOH と略記する）があげられるが、熱成形によりコーナー部が極端に薄くなったり、スジ、シワが生じる欠点がある。また、容器の形状、例えば、極端に深い形状の場合には、熱成形時、フィルムが破裂したり、成形品の側面部と底面部の交差部やコーナー部が金型に正確に沿わないといった問題も生じている。

40

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

上記のような熱成形性の問題を改善する手段として、上記 EVOH 層にナイロンを積層する方法や、EVOH にナイロンをブレンドする方法が報告されているが、これらの場合の熱成形性は、ナイロンを単独で使用した場合と比較すると、満足のいく結果は得られていない。また、EVOH にナイロンをブレンドした場合には、バリア性が低下したり、製膜

50

時の熱安定性に問題がある。

しかして、本発明の目的は、ガスバリア性が良好で、成形収縮率および肉厚ムラが小さく、外観の良好な熱成形容器およびそれに用いる熱成形性が良好な熱成形用フィルム、さらには、それらを満足しうる樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、エチレン含量20～60モル%で、210、2160g荷重下で測定したメルトインデックスが0.1～50g/10minであるエチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物(a)60-99重量%、(a)に対して10～500ppmのアルカリ金属イオンおよびコアシェル構造を有する樹脂微粒子(b)1-40重量%からなる樹脂組成物層を有する積層構造体、熱成形用多層フィルムおよびこの熱成形用フィルムを3次元状に熱成形してなる熱成形容器を提供することにより達成される。また、3次元状に熱成形されてなる容器の最も肉厚の厚い部分における全層厚みが50～300μmで樹脂組成物層厚みが3～50μmであり、最も肉厚の薄い部分における全層厚みが20μm以上であることによってより効果的に達成される。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明におけるEVOHのエチレン含有量は20～60モル%、好適には25～50モル%、より好適には25～40モル%、ビニルエステル成分のけん化度は90モル%以上、好適には95モル%以上、より好適には98モル%以上である。

20

エチレン含有量が20モル%未満では、高湿度下でのガスバリアー性が低下し熔融成形性も悪化する。また60モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。一方、けん化度が90モル%未満では、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲルが発生しやすい。

【0009】

ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0010】

また、EVOHに共重成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有する場合は共押し出しする際の基材樹脂との熔融粘性の整合性が改善され、均質な共押し出し多層フィルムの製造が可能だけでなく、EVOH同士をブレンドに使用する際の分散性が改善され成形性などの改善の面でも有効である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(-メトキシ-エトキシ)シラン、 -メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

30

【0011】

またEVOHには、本発明の目的が阻害されない範囲で他の単量体を少量共重合することもできる。共重合できる単量体の例としては、プロピレン、ブテン、イソブテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテンなどの -オレフィン、イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物、不飽和スルホン酸、その塩、アルキルチオール類、ビニルピロリドンなどがあげられる。

40

【0012】

また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス(MI)(210、2160g荷重下で測定した値)は、好適には0.1～50g/10分、最適には0.5～20g/10分である。本発明においてEVOHは、エチレン含有量および/またはケン化度の異なる1種あるいはそれ以上のEVOHをブレンドして用いる事がより好適な場合もある。

50

【0013】

本発明のコアシェル構造を有する樹脂微粒子におけるコア成分を形成する樹脂は特に限定されるものではないが、そのガラス転移温度が -10 以下であることが好ましく、 -30 以下であることがより好ましい。ガラス転移温度が -10 よりも高い場合は、熱成形時に成形品の角部が薄くなるなど、十分な熱成形性が得られないことがある。このコア成分を形成する樹脂としては、共役ジエンモノマーまたはアルキルアクリレートモノマーあるいはそれらの混合モノマーなどを重合して得られる樹脂があげられる。

【0014】

原料単量体として用いられる共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等をあげることができるが、特にブタジエンが好ましく用いられる。

10

また、同様に原料単量体として用いられるアルキルアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等をあげることができるが、特にブチルアクリレートが好ましく用いられる。

【0015】

ここで、コア成分を形成する樹脂には上記原料単量体に加えて、共重合単量体を用いた共重合体樹脂を用いてもよい。共重合単量体としては、共役ジエンあるいはアルキルアクリレートと共重合可能な単量体であれば特に限定されるものではなく、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；芳香族ビニリデン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；シアン化ビニリデン；メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等の各種単量体を用いることができる。

20

【0016】

また、コア成分を形成する樹脂として共重合体樹脂を用いるときに、原料単量体として共役ジエンを含まない場合、あるいは共役ジエンを含んでいても第一段目の全モノマー量の 20% 以下である場合は架橋性単量体およびグラフト化単量体を少量用いることにより優れた熱成形性を達成することができる場合がある。

【0017】

架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン等の芳香族ジビニルモノマー；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のポリオールポリアクリレートまたはポリオールポリメタアクリレート等を用いることができるが、特にブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレートが好ましい。

30

また、グラフト化単量体としては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート等の不飽和カルボン酸アリルエステル等を用いることができるが、特にアリルメタクリレートが好ましく用いられる。

【0018】

このような架橋性単量体、グラフト化単量体は、それぞれコア成分を形成する樹脂の重合に用いられるの全単量体量の $0.01 \sim 5$ 重量%、特に $0.1 \sim 2$ 重量%の範囲で用いられることが好ましい。

40

コア成分を形成する樹脂の樹脂微粒子全体に占める割合は $50 \sim 90$ 重量%の範囲が好ましい。コア成分がこの重量範囲よりも少ないときあるいは超えて多いときは、生成する樹脂微粒子を溶融混合して得られる樹脂組成物の熱成形性の改良効果が十分ではないことがある。

【0019】

一方、シェル成分を形成する樹脂は、ガラス転移温度が 30 以上であることが好ましく、 60 以上であることがより好ましい。シェル部のガラス転移温度が 30 より低いと

50

、生成したコアシェルポリマーの、脱水乾燥から樹脂への熔融混合にいたる各行程でのハンドリングが、その粘着性のために困難となり実用性に欠けることがある。

【0020】

シェル成分を形成する樹脂の重合に用いられる単量体としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート；スチレン、ビニルトルエン、
-メチルスチレン等の芳香族ビニル；芳香族ビニリデン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；シアン化ビニリデン等のビニル重合性モノマーをあげることができるが、特に好ましくはメチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリルが用いられる。

【0021】

ここで、シェル成分を形成する樹脂には上記原料単量体に加えて、共重合単量体を用いた共重合体樹脂を用いてもよい。共重合性単量体としては、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート；メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート；スチレン、ビニルトルエン、
-メチルスチレン等の芳香族ビニル；芳香族ビニリデン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；シアン化ビニリデン等を用いることができる。

【0022】

さらに、シェル成分を形成する樹脂が極性官能基を有する場合にはEVOHとの混合性を改良する点から好ましい。中でも、シェル成分を形成する樹脂に用いる共重合単量体として、不飽和カルボン酸またはそのモノアルキルエステルを用いた場合には、その極性官能基の存在によってEVOHとの混合性が良好になって好ましい。不飽和カルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アコニット酸、メチレンロマン酸、
-メチレングルタル酸等をあげることができるが、特にイタコン酸が好ましく用いられる。またそのモノアルキルエステルとしては、炭素数1～6アルコール残基を含むものが挙げられる。例えば、マレイン酸モノエチルエステルなどである。
かかる不飽和ジカルボン酸またはそのモノアルキルエステルは、シェル成分を形成する全単量体量の1～40重量%、好ましくは、1～20重量%の範囲で用いられる。

【0023】

また、コア成分を形成する樹脂と同様に、架橋性単量体やグラフト化単量体を共重合成分として用いると優れた熱成形性を達成することができる場合がある。用いられる架橋性単量体やグラフト化単量体はコア成分の時と同様であり、全単量体量の0.01～5重量%、特に0.1～2重量%の範囲で用いられることが好ましい。

【0024】

シェル成分を形成する樹脂の樹脂微粒子全体に占める割合は10～50重量%の範囲が好ましい。シェル成分がこの重量範囲よりも少ないときあるいは超えて多いときは、生成する樹脂微粒子を熔融混合して得られる樹脂組成物の熱成形性の改良効果が十分ではないことがある。

【0025】

本発明におけるコアシェル構造を有する樹脂微粒子の製造方法は特に限定されるものではないが、一般的には、先の段階の重合体を後の段階の重合体が順次に被覆するような連続した多段階シード乳化重合法などによって得ることができる。すなわち、第一段目の重合でコア成分を、第2段階目の重合でシェル部を形成する方法が好ましく採用される。かかる重合法により製造したラテックスを凍結融解、あるいは塩折によりポリマーを分離した後、遠心脱水や乾燥等によって粒状、フレーク状あるいは粉体として取り出すことができる。また、スプレー・ドライヤーによる噴霧乾燥でラテックスからコアシェル構造を有する樹脂微粒子をとりだすこともできる。

【0026】

更に、こうして取り出されたコアシェル構造を有する樹脂微粒子は、不活性ガス雰囲気下、乾燥機中における加熱処理あるいは押出機を通すことによる加熱処理、および脱水剤を用いるなどの種々の方法で脱水処理を施すことにより、シェル中にカルボキシル基を有す

10

20

30

40

50

る場合には、カルボキシル基の少なくとも一部が無水酸型であるコアシェル構造を有する樹脂微粒子を得ることもできる。

【0027】

上記のようにして製造されたコアシェル構造を有する樹脂微粒子の平均粒子径は100～1000nm、好ましくは120～750nmの範囲のものが用いられる。

また、本発明のコアシェル構造を有する樹脂微粒子のコアまたはシェルはそれぞれ多層型であってもよい。ただし、シェル部に官能基を有する場合には、シェル部の最外層に官能基を有する樹脂層が存在していることがEVOHとの相溶性を良好にするためには好ましい。

【0028】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を増進させ、また溶融安定性等を改善するためにハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩（たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等）の一種または二種以上を樹脂組成物に対し0.01～1重量%添加することは好適である。

【0029】

さらにリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオンをEVOH(a)に対し10～500ppm含有させることも本発明の効果を増進させ、層間接着性や樹脂組成物の相溶性の改善のために効果的である。アルカリ金属化合物としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等があげられ、具体的には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩等があげられ、好適には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムがあげられる。

【0030】

また、本発明の樹脂組成物に必要なに応じて各種の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

【0031】

酸化防止剤：2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)等。

紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等。

【0032】

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

10

20

30

40

50

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。

また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0033】

本発明における(a)、(b)の各成分の組成比率は、特に限定されるものではないが、エチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物(a)の含有量は60~99重量%、好ましくは70~95重量%、より好ましくは80~90重量%である。(b)の含有量が1重量%以下の場合には、得られる熱成形容器の側面部と底面部の交差部や、コーナー部の肉厚が薄くなりすぎ、(b)の含有量が40重量%以上の場合には、ガスバリア性が著しく低下するとともに、得られる熱成形容器の成形収縮率が大きいという問題がある。

10

【0034】

上記の樹脂組成物層を含む積層構造体の積層構成については特に限定されるものではなく、樹脂組成物層以外の一層以上の樹脂層を有するのが好ましい。樹脂組成物単層で用いる場合に比べて高湿度下でのガスバリア性や、強度等の改善がはかれるからである。該樹脂層として用いられるものとしては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート等)、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂等があげられ、用途に応じて適当に選択できる。

【0035】

かかる積層構造体は、シート、フィルム、三次元成形体などの各種形態に成形され、各種用途に用いられる。なかでも、ガスバリア性に優れるという本発明の樹脂組成物を用いることの優位性は、各種包装容器として用いられたときに大きく発揮される。食品、医薬品、農薬等、酸素の存在によって品質が悪化しやすいものの包装容器として特に好適である。包装容器の形態としては、ボトル、カップ、トレイ、パウチ、バッグなどをあげることができる。

20

【0036】

また、上記の樹脂組成物層を含む積層構造体のうちでも特に、熱成形フィルム用途として用いることが熱成形性に優れる点から好ましい。その場合、ヒートシール層を有することが、内容物を容易に密封できる点から好ましく、ポリアミド層を有することがフィルムの力学性能、熱成形性の観点から好ましい。かかるヒートシール層とポリアミド層の双方を有する熱成形用フィルムが特に好ましい。

30

【0037】

ヒートシール層に用いられる樹脂は特に限定されるものではないが、樹脂組成物層中に用いられるEVOH樹脂の融点よりも低い融点あるいは軟化点を有する樹脂が好ましく、特にポリオレフィン樹脂が好ましい。用いられるポリオレフィン系樹脂としては、主として高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などおよびエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、などから選ばれた-オレフィン同士の共重合体あるいは-オレフィンと他の共重合体成分との共重合体であるが、これら-オレフィンとの共重合成分としては、ジオレフィン、N-ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、などのビニル化合物、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルおよびその酸無水物あるいはこれらにヒドロキシル基またはエポキシ基を付加したものなどがあげられ、例えばグラフト可能なモノマーとポリオレフィンとの共重合体や-オレフィン/、-不飽和カルボン酸共重合体とイオン性金属化合物との反応物であるアイオノマー樹脂などの各種の共重合体などがあげられる。なかでも、低密度ポリエチレン(LDPE)や直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が好適である。これらのポリオレフィン系樹脂はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

40

【0038】

ポリアミド樹脂層に用いられるポリアミド樹脂は特に限定されるものではないが、例えば

50

、ポリカプロアミド(ナイロン-6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6,6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6,12)の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体(ナイロン-6/11)、カプロラクタム/ -アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロン-6/6,6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6/6,6/6,12)の如き共重合体などがあげられる。これらのポリアミド系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

10

【0039】

また熱成形フィルム用途として用いる際には、ポリプロピレン樹脂層を有することも好ましい。ポリプロピレン樹脂層を用いた場合、ポリアミド樹脂層ほどの熱成形性の改善効果は得られないものの、フィルムの耐湿性が向上すること、力学性能が向上すること、樹脂コストが低いことなどポリアミド樹脂を用いた場合と比較して有利な面を有する。その場合、さらにヒートシール層を有することが、内容物を容易に密封できる点から好ましく、ヒートシール層とポリプロピレン樹脂層の双方を有する構成の熱成形用フィルムが好適である。

【0040】

本発明の熱成形フィルムの具体的構成例は、PA(ナイロン)、AD(接着剤)、PP(ポリプロピレン)、S(シーラント)として表記すると、PA/AD/EVOH/AD/S、PP/AD/EVOH/AD/S、EVOH/AD/PA/AD/S、EVOH/AD/PP/AD/S、PA/AD/EVOH/AD/PA/AD/S、PP/AD/PA/AD/EVOH/AD/S、PP/AD/PA/AD/EVOH/AD/PA/AD/Sなどが好適なものとして示される。ただし、上記フィルムの層構成はこれらに限定されるものではない。

20

【0041】

本発明の熱成形用フィルムを得る方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、一般のポリオレフィン等の分野において実施されている成形方法、例えば、Tダイ成形、インフレーション成形、特に、共押出成形が好適であるが、ドライラミネート成形も採用できる。

30

【0042】

また、熱成形用フィルムの厚み構成に関しても特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮して、全体厚みが50~300 μ m、好ましくは100~200 μ mで、樹脂組成物層の厚みが3~50 μ m、好ましくは5~40 μ mであることが好適である。これらの各樹脂層の厚みは、要求されるフィルム強度、ガスバリア性、成形される形状(特に絞り比)を考慮して適当に設定される。

【0043】

本発明における熱成形用フィルムを50~160 に加熱し、これを圧縮空気を用いる圧空成形または真空を用いる真空成形(ストレート法、ドレープ法、エアスリップ法、スナップバック法、プラグアシスト法など)あるいはプレス成形等によって金型形状に立体的に成形することで熱成形容器が得られる。

40

【0044】

本発明の熱成形容器はフィルムの平面に凹部を形成した形の3次元状に熱成形されてなる容器である。凹部の形状は内容物の形状に対応して決定されるが、特に凹部の深さが深いほど、凹部の形状が滑らかでないほど通常のEVOH積層体では厚みムラを発生しやすく、コーナー部等が極端に薄くなるので、本願発明による改善効果が大い。好ましくは、絞り比で0.1以上、より好適には0.2以上、特に好適には0.3以上のときに本願発明の効果はより有効に発揮される。

【0045】

50

得られた熱成形容器の、最も肉厚の厚い部分（成形前のフィルム厚と同じ部分）における全層厚みが50～300 μm 、好ましくは100～200 μm で、樹脂組成物層厚みが3～50 μm 、好ましくは5～40 μm であり、最も肉厚の薄い部分における全層厚みが20 μm 以上であることが重要である。最も肉厚の厚い部分における全層厚みが300 μm 以上または樹脂組成物層厚みが50 μm 以上では、必要以上に容器の重量が大きくなり、コストの点から好ましくない。また、最も肉厚の厚い部分における全層厚みが50 μm 未満または樹脂組成物層厚みが3 μm 未満では、成形した際に凹部の肉厚が薄くなりすぎ、力学的強度が低くて破れやすく、しかもその部分の樹脂組成物層にピンホールが発生しやすいので内容物を十分に保護することができない。また、最も肉厚の薄い部分における肉厚が20 μm 未満である場合も、同様の理由から好ましくない。

10

【0046】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

酢酸ナトリウムを350ppm含有するEVOH{エチレン量32モル%、ケン化度99.6%、MI=2.0g/10分(210、2160g荷重)}85重量%と、コアシェル構造を有する樹脂微粒子{コア成分：70wt%：ポリブチルアクリレート：Tg=-39 / シェル成分：30wt%：ポリメチルメタクリレート：Tg=106、武田薬品製「スタフィロイドIM101」}15重量%とをドライブレンドした後、30mmの2軸押出機を用いてシリンダー温度230で溶融混練しペレット化を行った。

20

【0047】

得られたペレットを樹脂組成物層とし、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE){MI=2.1g/10分(210、2160g荷重)、三井石油化学製「ウルトゼックス3520L」}をヒートシール層とし、無水マレイン酸変性ポリエチレン{MI=3.3g/10分(210、2160g荷重)、三井石油化学製「アドマーSF600」}を接着剤(AD)層とし、さらにナイロン6(PA-6){MI=7.2g/10分(230、2160g荷重)、宇部興産製「UBEナイロン1022B」}をポリアミド層とする構成で、T型ダイを備えた共押出機にて3種5層(PA-6/AD/樹脂組成物層/AD/LLDPE=20 μ /5 μ /20 μ /5 μ /80 μ)で全体厚みが130 μm の熱成形用フィルムを得た。

30

【0048】

こうして得られた熱成形用フィルムを熱成形機(ムルチバック社製R530)にて、金型温度100にて1.5秒間加熱し、金型形状(タテ：130mm、ヨコ：110mm、深さ：50mmの直方体形状)に圧縮空気(気圧5kgf/cm²)にて成形し、熱成形容器を得た。

【0049】

得られた熱成形容器の性能評価は以下の方法にて行った。評価結果は表1にまとめて記した。

・コーナー部の厚み(角厚み)測定

熱成形容器の四つのコーナー部を厚み計にて測定し、各コーナー部の最も薄い厚みを平均した。

40

・成形収縮率

熱成形容器より、金型タテ辺に直角で底部中央を通る帯状(幅30mm)の試験片を切り出し、金型形状に対する、切り出した試験片の長さから成形収縮率を求めた。

$$\text{成形収縮率}[\%] = \left[\frac{(50 \times 2 + 110) - (\text{試験片の長さ} \times 100)}{(50 \times 2 + 110)} \right] \times 100$$

成形収縮率が大きいことは、金型形状に対する賦形性が悪いことを示す。

・成形品外観

熱成形容器にて、スジ、シワ、ムラ等に着目して目視にて判定した。(良)： > >

> x：(悪)

50

・酸素透過量

熱成形容器の底部を切り取り、20 - 85%RHに湿度調整した後、バリア測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A）にて測定した。

・ヘイズ

熱成形容器の底部を切り取り、シリコンオイルを塗布して、村上色彩技術研究所製、HR-100を用いてヘイズ値を測定した。

【0050】

実施例2～3、比較例1、2

実施例1と同じEVOHとコアシェル構造を有する樹脂微粒子を用い、その配合比を重量比で100：0（比較例1）、95：5（実施例2）、70：30（実施例3）、50：50（比較例2）に変えた以外は、実施例1と同様の条件で熱成形用フィルムを得て、そして、同様な条件にて熱成形を行った。評価結果は表1にまとめて記した。

10

【0051】

実施例4

実施例1と同じEVOH85重量%とイタコン酸変性したシェル部を有するコアシェル構造を有する樹脂微粒子{コア成分：70wt%：ポリブチルアクリレート：Tg=-39 / シェル成分：30wt%：イタコン酸変性したポリメチルメタクリレート：Tg=112、武田薬品製「スタフィロイドIM301」}15重量%とをドライブレンドした後、30mmの2軸押出機を用いて熔融混練しペレット化を行い実施例1と同様の条件で熱成形用フィルムを得て、同様な条件にて熱成形を行った。評価結果は表1にまとめて記した。

20

【0052】

実施例5

実施例1と同様にして得られたペレットを樹脂組成物層とし、ポリプロピレン（PP）{MI=0.9g/10分（230、2160g荷重）、三菱化学製「HY331」}をPP層、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）{MI=2.1g/10分（210、2160g荷重）、三井石油化学製「ウルトゼックス3520L」}をヒートシール層にし、無水マレイン酸変性ポリエチレン{MI=3.3g/10分（210、2160g荷重）、三井石油化学製「アドマーSF600」}を接着層に用い、T型ダイを備えた共押出機にて3種5層（PP/AD/樹脂組成物層/AD/LLDPE=20μ/5μ/20μ/5μ/80μ）で全体厚みが130μmの熱成形用フィルムを得て、同様な条件にて熱成形を行った。評価結果は表1に記した。

30

【0053】

比較例3

実施例1で用いたコアシェル構造の微粒子のかわりに、ナイロン6{宇部興産製「UBEナイロン1022B」；MI=7.2g/10分（230、2160g荷重）}を用いた以外は、実施例1と同様の条件で熱成形用フィルムを得て、同様な条件にて熱成形を行った。評価結果は表1に記した。

【0054】

比較例4

実施例1で用いたコアシェル構造の微粒子のかわりに、スチレン-エチレンブタジエン-スチレンブロック共重合体SEBS{旭化成製「H1041」；MI=2.5g/10分（210、2160g荷重）}を用いた以外は、実施例1と同様の条件で熱成形用フィルムを得て、同様な条件にて熱成形を行った。評価結果は表1に記した。

40

【0055】

【表1】

	EVOHへの配合物		角厚み μm	成形収縮率 %	成形品外観	酸素透過量 *1)	ヘイズ %
	種類	配合量					
比較例1	なし	0wt%	14	3	◎~X	*1)	
実施例2	コアシェル微粒子1**2)	5	23	6	○	1.3	3
実施例1	コアシェル微粒子1	15	33	11	◎	1.5	4
実施例3	コアシェル微粒子1	30	35	13	○	1.8	.6
比較例2	コアシェル微粒子1	50	29	23	X	2.7	11
実施例4	コアシェル微粒子2**3)	15	35	13	◎	13.6	53
実施例5**4)	コアシェル微粒子1	15	21	4	○	1.8	9
比較例3	PA-6	15	28	10	○	2.3	10
比較例4	SEBS	15	17	12	△	8.8	6
						23.6	23

*1) $cc \cdot 20 \mu m / m^2 \cdot day$

*2) IM101; ポリブチルアクリレート/ポリメチルメタクリレート

*3) IM301; ポリブチルアクリレート/イタコン酸変性ポリメチルメタクリレート

*4) PA層の代わりにPP層を積層

【0056】

【発明の効果】

本発明の熱成形用フィルムは、熱成形性が良好であり、成形収縮率および肉厚ムラが小さい熱成形容器を提供することができる。かかる熱成形容器は、外観が良好で、力学性能に優れ、優れたガスバリアー性を保有するので、肉類等の包装容器として優秀な性能を有している。かかる包装体は消費者に内容物の適切な視覚的イメージと、商品内容の表示による適切情報の提供を可能にするばかりか、優れたバリアー性による賞味期限の延長を可能

にすることに加えて、熱成形によりコーナー部が極端に薄くなることのないため、フィルム原反の厚みを薄くできてコストダウンに寄与するばかりか、ハロゲン元素を含まないので環境保護の面からも優れている。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 8 L 101:00) C 0 8 L 101:00

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 3 3 1 0 2 0 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 8 5 5 5 1 (J P , A)
特開昭 5 0 - 0 2 3 4 4 3 (J P , A)
特開昭 5 5 - 1 5 6 5 7 9 (J P , A)
特開昭 6 3 - 3 0 2 0 1 7 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 4 9 7 8 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08

B32B27/00- 27/42

B65D 1/00