

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-263171

(P2004-263171A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 23/10

B32B 15/08

B32B 27/32

B65D 65/40

//(C08L 23/10

F I

C08L 23/10

B32B 15/08

103A

B32B 27/32

101

B65D 65/40

D

C08L 23/10

テーマコード (参考)

3E086

4F100

4J002

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-32492 (P2004-32492)

(22) 出願日 平成16年2月9日 (2004.2.9)

(31) 優先権主張番号 0301458

(32) 優先日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 591004685

アトフィナ

フランス国 92800 ピュトー クー

ル ミシュレ 4-8

(74) 代理人 100092277

弁理士 越場 隆

(72) 発明者 ショー テク サン

マレーシア国 75350 メラカ タマ

ン メラカ バリュ ジャラン メルパテ

ィ サチュ 274

(72) 発明者 イヴ リュデュ

フランス国 27300 ヴァライユ ル

モンテギユ (番地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 多層構造を有する金属化フィルム。

【解決手段】 5～50重量%の下記(1)～(2)の混合物(A)と、50～95重量%のポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(B)とから成るバインダー層を有する。混合物(A)は、(1)90～20重量%の相対密度が0.865～0.915のメタロセンポリエチレン(C1)と、10～80重量%のメタロセンでないLLDPEポリエチレンまたはポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(C2)との混合物(C1)+(C2)に不飽和カルボン酸またはその官能化誘導体が共グラフト化された混合物(C1)+(C2):5～100重量%と、(2)ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマーおよびエラストマーの中から選択されるポリエチレン(D):95～0重量%との混合物で、この混合物(A)はa)グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率が30～10<sup>5</sup>ppmで、b)メルトフローインデックス(MFI、ASTM D 1238、190 / 2.16kg)が0.1～30g/10分である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

5～50重量%の下記(1)と(2)の混合物(A)と、50～95重量%のポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(B)とから成るバインダー：

混合物(A)は、

(1) 90～20重量%の相対密度が0.865～0.915のメタロセンポリエチレン(C1)と、10～80重量%のメタロセンでないLLDPEポリエチレンまたはポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー(C2)との混合物(C1)+(C2)に不飽和カルボン酸またはその官能化誘導体が共グラフト化された混合物(C1)+(C2)：5～100重量%と、

(2) ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマーおよびエラストマーの中から選択されるポリエチレン(D)：95～0重量%との混合物で、

この混合物(A)は、

a) グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率が30～10<sup>5</sup>ppmで、

b) メルトフローインデックス(MFI、ASTM D 1238、190 / 2.16kg)が0.1～30g/10分である。

## 【請求項 2】

請求項1に記載のバインダーの層(2)を含む多層構造物。

## 【請求項 3】

バインダーの層(2)に金属層(1)が結合している請求項2に記載の多層構造物。

## 【請求項 4】

金属層(2)がAl、Fe、Cu、Sn、Ni、Ag、Cr、Auまたはこれらの金属を主成分として少なくとも1種含む合金の層である請求項3に記載の構造物。

## 【請求項 5】

ポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーの層(3)を含み、このポリプロピレンの層(3)と金属層(1)と間に上記バインダーの層(2)が挟まれている請求項4に記載の多層構造物。

## 【請求項 6】

エチレン/プロピレン/ブチレンターポリマー、エチレン/プロピレンコポリマーあるいはメタロセンPEまたはその混合物(この混合物は上記化合物の少なくとも2つを含む)から成る熱溶着に適した層(4)を含み、この層(4)とバインダーの層(2)との間にポリプロピレンの層(3)が挟まれている請求項5に記載の多層構造物。

## 【請求項 7】

請求項2～6のいずれか一項に記載の多層構造物から成るフィルム。

## 【請求項 8】

請求項3～6のいずれか一項に記載の多層構造物を有する金属化された多層フィルムが接着剤を介して積層された印刷された2軸配向ポリプロピレン(BOPP)または2軸配向ポリエチレン(BOPET)の層を有するフィルムであって、このフィルムは2軸配向されていてもされていなくてもよく、金属化された多層フィルムの金属層は接着剤を介して上記のBOPPまたはBOPETの層に直接結合されていることを特徴とするフィルム。

## 【請求項 9】

請求項2～6のいずれか一項に記載の多層構造物の製造での請求項1に記載のバインダーの使用。

## 【請求項 10】

請求項2～6のいずれか一項に記載の多層構造物を含む物品。

## 【請求項 11】

請求項7または8に記載のフィルムを用いて作られた物品。

## 【請求項 12】

包装材料である請求項11に記載の物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、溶着によってフィルムが劣化した場合でも優れた層間接着性を示す、2軸配向ポリプロピレン（BOPP）または2軸配向ポリエチレン（BOPET）のフィルムに積層された金属化多層フィルム（印刷および2軸配向はされていてもいなくてもよい）を含む包装材料に関するものである。

本発明は特に、手で容易に開けることができる組成を有する溶着フィルムからなる袋（sachet）、バッグ、ポーチ、パケット等の形式の包装材料に適用される。例としてはポテトチップス、ビスケット、ケーキまたは肉用の袋が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 背景技術 】

10

## 【 0 0 0 2 】

下記文献には酸素遮断性および防湿性を有する多層フィルムを用いた包装材料が開示されている。

【 特許文献 1 】 国際特許第 W O 0 1 / 3 4 3 8 9 号 公 報

## 【 0 0 0 3 】

しかし、この包装材料は簡単に開封できないという欠点がある。これは層間剥離が金属層とこの金属層に積層したポリプロピレン層との間で生じるためである。

包装材料の分野では適当な力で簡単に開封でき、成人でも子供でも簡単に開けることができる包装材料であることが重要である。さらに、固体または液体の食品、その他を包装材料に入れて保存する場合には包装材料を形成するフィルムが酸素遮断性および防湿性を有していなければならない。

20

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

本発明者は、(i)ポリプロピレンを主成分とし、(ii)共グラフトポリエチレン（g P E）の混合物またはポリエチレンとポリプロピレンの共グラフト混合物を含み、(iii)任意成分としてグラフトされていないポリエチレンまたはエラストマーを含む組成物の層と金属の層との間に挿入される層として強い接着力を示すフィルムを見出した。

このフィルムは帯状に溶着して密閉した場合でも、帯状部分から簡単に開封可能な包装材料を製造することができる。本発明では従来技術とは違って、金属の層と P P 層との間で層間剥離や剥離が起きることはないので、帯状溶着部分で包装材料を開くのに障害はない。すなわち、本発明の包装材料は多層構造の他の部分を破断させずに、帯状溶着部分で楽に開封することができる。

30

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の対象は、5～50重量%の下記(1)～(2)の混合物（A）と、50～95重量%のポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー（B）とから成るバインダーにある：

混合物（A）は、

(1) 90～20重量%の相対密度が0.865～0.915のメタロセンポリエチレン（C1）と、10～80重量%のメタロセンでないLLDPEポリエチレンまたはポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー（C2）との混合物（C1）+（C2）に、不飽和カルボン酸またはその官能化誘導体が共グラフト化された混合物（C1）+（C2）：5～100重量%と、

40

(2) ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマーおよびエラストマーの中から選択されるポリエチレン（D）：95～0重量%との混合物で、この混合物（A）は、

a) グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率が30～10<sup>5</sup> ppmで、

b) メルトフローインデックス（MFI、ASTM D 1238、190 / 2.16kg）が0.1～30g / 10分である。

## 【 0 0 0 6 】

本発明の他の対象は上記バインダーの層を含む多層構造にある。

本発明の一実施例では多層構造の金属の層がバインダーの層と結合している。

50

本発明の一実施例の多層構造物は金属の層がAl、Fe、Cu、Sn、Ni、Ag、Cr、Auまたはこれらの金属を少なくとも1種含む合金の層である。

本発明の一実施例では多層構造がポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーの層(3)を含み、このポリプロピレン層(3)と金属の層(1)と間にバインダーの層(2)が挟まれる。

本発明の一実施例では多層構造が溶着(ヒートシール)に適した層を有する。この層はエチレン/プロピレン/ブチレンターポリマー、エチレン/プロピレンコポリマーのいずれか、メタロセンPEまたはその混合物から成り、この場合、混合物は上記化合物の少なくとも2つを含み、この溶着に適した層とバインダーの層との間に上記のポリプロピレンの層が挟まれる。

10

#### 【0007】

本発明はさらに、上記多層構造から成るフィルムに関するものである。

本発明の一実施例ではこのフィルムは印刷された2軸配向ポリプロピレン(BOPP)または2軸配向ポリエチレン(BOPET)の層から成る。この層には上記の金属化多層フィルムが接着剤を介して貼り付けられている。このフィルムは2軸配向されていてもいなくてもよい。金属化された多層フィルムの金属の層は接着剤を介して印刷されたBOPPまたはBOPETに直接結合される。

本発明はさらに、上記多層構造の製造での上記バインダーの使用にある。

本発明はさらに、上記多層構造を有する物品にも関するものである。

本発明の一実施例では上記物品が上記フィルムで作られる。

20

本発明の一実施例では物品は包装材料である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0008】

[図1]は本発明のフィルムの一実施例を示す。この実施例では金属化されたポリプロピレン(以下、MCP)フィルムが下記の層1~4を下記の順番で有する構造を有している: 金属の層(1)、PEとLLDPEの共グラフト物、LLDPEおよびPPのホモポリマーまたはコポリマーの混合物の層(2)、PPのホモポリマーまたはコポリマーの層(3)および溶着に適した層(4)。

#### 【0009】

[図2]は従来技術で帯状溶着部分(5a)を密封したバッグ(6)で、開封が失敗した場合の断面図である。このバッグは以下の構造を有するフィルムで作られている: 金属の層(11)、シンジオタクチックPPとブチレン/プロピレンコポリマーの混合物またはシンジオタクチックPPとグラフトされたPPのホモポリマーまたはコポリマーの混合物の層(12)、PPのホモポリマーまたはコポリマーの層(13)およびエチレン/プロピレン/ブチレンターポリマーまたはエチレン/プロピレンコポリマーまたはメタロセンPEの層(14)。

30

#### 【0010】

[図3]は帯状溶着部分で開封した本発明のバッグの断面図である。バッグ(6)は[図1]に示した多層構造(層1~4)を有するフィルムで作られている。開口部は先端(5b)にある。

本発明をさらに詳細に説明する。

40

包装材料(本発明の物品)は金属化されたPP(以下、MCP)のフィルムから成る。このフィルムは以下のような構造の一部でもよい: BOPPまたはBOPET層/インク層/接着剤層/MCPフィルム。

MCPフィルムは[図1]に示した層(1)/層(2)/層(3)/層(4)の形式の多層構造(組成は後で説明する)を有する。従って、このMCPフィルムでは以下の層が以下の順番で並んでいる: BOPPまたはBOPET層/インク層/接着剤層/層(1)/層(2)/層(3)/層(4)。

#### 【0011】

層(1)は層(2)上に形成された金属の層である。この金属の層は例えばAl、Fe、Cu、Sn、Ni、Ag、CrまたはAuか、これら金属を少なくとも1種含む合金からなる金属箔または金属化フィルムにすることができる。

50

## 【0012】

層(3)はPP層であり、この層(3)のポリプロピレンはホモポリマーまたはコポリマーにすることができる。

コモノマーとしては下記を挙げることができる：

(1) - オレフィン、好ましくは2～30個の炭素原子を含む - オレフィン。コモノマーとして使用可能な2～30個の炭素原子を有する - オレフィンの例としてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセンおよび1-トリアコンテンが挙げられる。これらの - オレフィンは単独または2種類以上の混合物で使用する。 10

(2) ジエン

ポリプロピレンはポリプロピレンのコポリマーでもよい。

## 【0013】

層(3)は複数のポリマーの混合物からなるのが好ましい。この場合、少なくとも1種のポリプロピレンは少なくとも50モル%で、好ましくは少なくとも75モル%のポリプロピレンを含むのが有利である。例えば、層(3)のポリプロピレンはポリプロピレン/EPDMまたはポリプロピレン/EPRの混合物にすることができる。

PPホモポリマーの例としては80～100%、好ましくは95%のアイソタクチックPPが挙げられる。ポリプロピレンのホモポリマーのMFI(メルトフローインデックス)は1.2～30g/10分、好ましくは3～8g/10分(ASTM D1238規格で測定)にするのが好ましい。 20

## 【0014】

層(4)は溶着に適した層である。この層(4)は例えばエチレン/プロピレン/ブチレンターポリマー、エチレン/プロピレンコポリマー、メタロセンPEまたはこれらの混合物(少なくとも2つの上記化合物の混合物)から成る。層(4)はコモノマーとしてプロピレンを主成分としたターポリマーから成るのが好ましい。

## 【0015】

層(2)は下記の混合物である：

(a) 5～50重量%、好ましくは20～40重量%の混合物(A)と、

(b) 50～95重量%、好ましくは60～80重量%のポリマー(B)。 30

この混合物(A)は必要に応じて下記のポリマー(D)と混合した混合物(C)として定義することもできる。この場合には下記(1)および(2)から成る：

(1) 相対密度が0.865～0.915のメタロセンポリエチレン(C1) 80～20重量%[混合物(C)に対して]と、メタロセンでないLLDPE(C2) 20～80重量%[混合物(C)に対して]との混合物(C1)+(C2)に不飽和カルボン酸またはその官能化誘導体が共グラフト化された混合物(C)：5～100%[混合物(A)に対して]と、

(2) ポリエチレンのホモポリマーまたはコポリマーおよびエラストマーの中から選択されるポリエチレン(D)：95～0%[混合物(A)に対して]

さらに、混合物(A)は下記特性を有する：

i) グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率が30～10<sup>5</sup>ppm、 40

ii) メルトフローインデックス(MFI、ASTM D 1238、190 / 2.16kg)が0.1～30g/10分

## 【0016】

(C1)の「メタロセンポリエチレン」とは、一般に金属(例えばジルコニウムまたはチタン)原子とこの金属に結合した2つの環状アルキル分子とで構成されるモノサイト触媒の存在下でエチレンと - オレフィン(例えばプロピレン、ブテン、ヘキセンまたはオクテン)とを共重合して得られるポリマーを意味する。メタロセン触媒は一般に金属に結合した2つのシクロペンタジエン環で構成される。この触媒は共触媒または活性剤としてのアルミノオキサン、好ましくはメチルアルミノオキサン(MAO)と一緒に用いられることが多い。シクロペンタジエンが結合する金属としてハフニウムを用いることもできる。他のメタロセンはIVA、VAおよびVIA族の遷移金属を含むことができる。ランタニド系列の金 50

属を用いることもできる。

【0017】

メタロセンポリエチレンは $M_w/M_n$ 比が $<3$ 、好ましくは $<2$ で特徴付けることもできる。ここで、 $M_w$ および $M_n$ はそれぞれ重量平均分子量および数平均分子量を意味する。MFR（メルトフローインデックス）が $<6.53$ で、 $M_w/M_n$ 比 $> (MFR: 4.63)$ のポリマーもメタロセンポリエチレンとよばれる。MFRとは $MFI_2$ （荷重2.16kgでのメルトフローインデックス）に対する $MFI_{10}$ （荷重10kgでのメルトフローインデックス）の比を意味する。他のメタロセンポリエチレンはMFRが6.13以上でかつ $M_w/M_n$ 比が（MFR：4.63）以下のものである。

（C1）の密度は0.870～0.900であるのが有利である。

【0018】

ポリマー（C2）はメタロセンではないLLDPE（直鎖低密度ポリエチレン）のエチレン／  
-オレフィンコポリマーか、ポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーで、モノマーは例えば -オレフィンまたはジエンである。ポリマー（C2）はポリプロピレンのブロックコポリマーでもよい。

-オレフィンは3～30個の炭素原子を有するのが有利である。モノマーとして使用可能な3～30個の炭素原子を有する -オレフィンの例としてはエチレン（PPのモノマーのみ）、プロピレン（PEのモノマーのみ）、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセンおよび1-トリアコンテンが挙げられる。これらの -オレフィンは単独または2種類以上の混合物で使用する事ができる。

（C2）の相対密度は0.900～0.950であるのが有利である。（C2）のMFIは0.1～8g/10分（190℃、2.16 kg）である。

【0019】

本発明では（C1）／（C2）混合物に不飽和カルボン酸またはその官能性誘導体基から選択されるグラフト化モノマーをグラフトさせる。不飽和カルボン酸の例としては2～20個の炭素原子を有する化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸がある。これらの酸の官能性誘導体としては不飽和カルボン酸の無水物、エステル誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体および金属塩（例えばアルカリ金属塩）等がある。

【0020】

特に好ましいグラフト化モノマーは4～10個の炭素原子を有する不飽和ジカルボン酸とその官能性誘導体、特にその無水物である。このグラフト化モノマーは例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、シクロヘキシ-4-エン-1,2-ジカルボン酸、4-メチレンシクロヘキシ-4-エン-1,2-ジカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3ジカルボン酸およびx-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,2-ジカルボン酸と、これらの無水物の中から選択することができる。

【0021】

その他のグラフト化モノマーの例として下記が挙げられる：

（a） 不飽和カルボン酸の $C_1-C_8$ アルキルエステルまたはグリシジルエステル誘導体、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、モノエチルマレエート、ジエチルマレエート、モノエチルフマレート、ジメチルフマレート、モノメチルイタコネートおよびジエチルイタコネート、

【0022】

（b） 不飽和カルボン酸アミド誘導体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸N-モノエチルアミド、マレイン酸N,N-ジエチルアミド、マレイン酸N-モノブチルアミド、マレイン酸N,N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸N-モノエチルアミド、フマル酸N,N-ジ

10

20

30

40

50

エチルアミド、フマル酸N-モノブチルアミドおよびフマル酸N,N-ジブチルアミド、

【0023】

(c) 不飽和カルボン酸のイミド誘導体、例えばマレイミド、N-ブチルマレイミドおよびN-フェニルマレイミド、

(d) 不飽和カルボン酸金属塩、例えばソジウムアクリレート、ソジウムメタクリレート、ポタシウムアクリレートおよびポタシウムメタクリレート。

無水マレイン酸が好ましい。

【0024】

(C1)と(C2)の混合物へのグラフト化モノマーのグラフト化は公知の種々の方法を用いて行うことができる。

グラフト化モノマーの量は適当に選択し、グラフト化後の(C1)+(C2)に対して0.01~10重量%、好ましくは600ppm~5000ppmにする。グラフト化モノマーの量はFTIR分光分析法でコハク酸基を定量して求める。共グラフト化された(C)(すなわち(C1)+(C2))のMFIは0.1~10/10分であるのが有利である。

【0025】

ポリエチレン(D)はエチレンのホモポリマーか、エチレンと(C2)で定義された - オレフィン、不飽和カルボン酸エステルまたは飽和カルボン酸ビニルエステルから選択されるモノマーとのコポリマーである。不飽和カルボン酸エステルは例えばアルキル基が1~24個の炭素原子を含むアルキル(メタ)アクリレートである。アルキルアクリレートまたはメタクリレートの例としてはメチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。飽和カルボン酸ビニルエステルは例えば酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニル等である。

ポリエチレン(D)はHDPE、LDPE、LLDPE またはVLDPE 等のポリエチレンまたはメタロセンPEにすることができる。

【0026】

ポリエチレン(D)を、エラストマー特性を有するポリマー、すなわち、(i) ASTM D412で定義のエラストマーすなわち室温で最初の長さの2倍に引伸し、そのまま5分間保持し、解放した時に最初の長さへ10%以下の誤差範囲で戻ることができる材料、または、(ii) 必ずしも上記の特性を有していないが、引伸した後にほぼ最初の長さに戻ることができるポリマーにすることができる。例としてはEPR(エチレン/プロピレンゴム)、EPDM(エチレン/プロピレン/ジエンターモノマー)、スチレンエラストマー、例えばSBR(スチレン/ブタジエン/ゴム)、SBS(スチレン/ブタジエン/スチレン)ブロックコポリマー、SEBS(スチレン/エチレン-ブチレン/スチレン)ブロックコポリマーおよびSIS(スチレン/イソブレン/スチレン)ブロックコポリマーが挙げられる。

【0027】

(D)は相対密度が0.910~0.935のLLDPEポリエチレンまたは相対密度が0.935~0.950のHDPEであるのが有利である。

ポリマー(C)と(D)の混合物(A)の比率は90~70重量%の(D)に対して10~30重量%の(C)であるのが有利である。

混合物(A)が希釈されるポリマー(B)は、PPのコポリマーまたはプロピレン/エチレン/ブチレンのターポリマーである。コモノマーとして下記が挙げられる：

【0028】

(1) - オレフィン、好ましくは2~30個の炭素原子を含む - オレフィン。コモノマーとして使用可能な2~30個の炭素原子を有する - オレフィンの例としてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセンおよび1-トリアコンテンが挙げられる。これらの - オレフィンは単独または2種類以上の混合物で使用することができる。

10

20

30

40

50

(2) ジエン。

【0029】

ポリプロピレンはポリプロピレンのコポリマーでもよい。

ポリマー(B)は複数のポリマーの混合物からなり、このうち少なくとも1種のポリプロピレンは少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも75モル%のポリプロピレンを含むのが有利である。例えば、ポリマー(B)のポリプロピレンはポリプロピレン/EPDMまたはポリプロピレン/EPRの混合物にすることができる。

層(1)、(2)、(3)および(4)の厚さは、層(1)が50~500オングストローム、層(2)が2~6 $\mu\text{m}$ 、層(3)が5~30 $\mu\text{m}$ 、層(4)が2~10 $\mu\text{m}$ である。

層(2)、(3)および(4)は、金属層(1)を貼り付ける前に共押出し法で互いに重ね合わせてもよい。層(1)は当業者に周知の方法、好ましくは真空蒸着で形成する。

【0030】

金属層(1)は酸素遮断性および防湿性に優れている。

層(2)、(3)および(4)の組成物は、一般にポリオレフィンの加工に用いられる添加剤、例えば置換フェノール分子等をベースとする抗酸化剤、紫外線防止剤、脂肪酸アミド、ステアリン酸およびステアリン酸およびその塩等の加工助剤、押出欠陥防止剤として知られるフッ素化ポリマー、アミンベースの防曇剤、シリカまたはタルク等の粘着防止剤、カーマスタバッチ、核剤等を10ppm~5%の量で含むことができる。

【0031】

[図2]および[図3]は従来例と比較した本発明の結果を明確に示している。これらの図に示した袋(バッグ)はポテトチップスの袋に類似したものである。[図2]のバッグは多層構造(11、12、13、14)からなり、[図3]のバッグは多層構造(1、2、3、4)からなる。金属層(1)または(11)は袋の外側にあり、層(4)または(14)が袋のポケットの内側と接している。各袋(バッグ)は多層フィルムの帯状溶着部分(5a)によって溶着密封される。各溶着端部(5b)の層(4)または(14)がバッグ(6)の開口部となる。2つの袋の帯状溶着部分(5a)に近い区域の両側に同じ力(f)を加えて袋を開封した。袋の両側に同じ力(f)を図示した方向に加えると、従来技術のフィルムで製造した袋の場合と本発明フィルムで製造した袋の場合で異なる結果が得られた。

【0032】

[図2]の袋(バッグ)の場合には層間剥離が生じ、層(12)、(13)および(14)が結合したまま金属の層(11)が剥がれた。従って、層(11)を剥離させる力は帯状溶着部分(5a)を破壊するのに必要な力より小さい。そのため[図2]のバッグは開くのが困難で、金属の層(11)が先に剥離してしまう。

[図3]の場合には、層(1)、(2)、(3)および(4)間に剥離は全く見られず、バッグの帯状溶着部分が破段し、袋は端部(5b)から開封できた。金属の層(1)の接着強度は溶着部分(5a)を破壊するのに必要な力よりはるかに大きいために、バッグが開封される。

【実施例1】

【0033】

BOPP(約20 $\mu\text{m}$ ) / インク層 / 液状接着剤 / MCPフィルム(約25 $\mu\text{m}$ )タイプの多層構造を有するフィルムの試験片1~8([表1]を参照)を製造した。

MCPフィルムは[図1]の下記層(1)~(4)から成る4層構造を有する：

(1) 厚さ250オングストロームのアルミニウム層(1)

(2) 下記の(a)と(b)から成る厚さ3 $\mu\text{m}$ の層(2)：

(a) コモノマーとして1-オクテンを有する相対密度 $d = 0.870$ のメタロセンポリエチレン(C1)と、コモノマーとして1-ブテンを有する相対密度 $d = 0.920$ のLLDPE(C2)との混合物(C1)/(C2)に無水マレイン酸を0.8重量%のグラフト率で共グラフト化した混合物25重量%と、コモノマーとして1-ブテンを有する相対密度 $d = 0.910$ のLLDPE(D)75重量%とから成る混合物(A)： X重量%、

(b) MFI = 7、 $d = 0.900$ のPPホモポリマー： Y重量%、

(ここで、Xの値は[表1]の第2列に記載され、Y値は $100 - X$ に等しい)



(3) MFI = 7、 $d = 0.900$ のPPホモポリマーの厚さ $17\mu\text{m}$ の層(3)

(4) MFI = 7、 $d = 0.900$ 、曲げ弾性率 =  $1000\text{MPa}$ の主成分がプロピレンであるプロピレン / エチレン / ブチレンターポリマーPPの厚さ $5\mu\text{m}$ の層(4)

[ここで、 $d$ は $\text{g}/\text{cm}^3$ で表され、 $1900\text{MPa}$ でASTM D790に従って測定し、MFI (メルトフローインデックス) は $\text{g}/10\text{分}$  (ASTM D 1238、230 ) で表示]

#### 【0034】

層(1)、(3)、(4)は試験片1~8で同じであり、層(2)のみXとYの比率(重量%)を変えた。溶着密封したバッグを作り、剥離力を $\text{g}/15\text{mm}$ で測定した。

混合物(A)を5~50重量%含む組成物の場合には[図3]に示すようにアルミニウム層が層(2)に強力に結合したまま、層(2)が破壊され、( )で示される例の場合には、[図2]に示したように、アルミニウム層の層(2)との間で破断する。すなわち、アルミニウム層は層(2)により弱く結合している。

従って、本発明のバッグ、小袋、ポケットおよび袋の製造には混合物(A)を5~50重量%含む層(2)から成るフィルムが適している。

#### 【0035】

【表1】

試験片	層(2)における 混合物(A) の重量比(%)	剥離直後に 測定した 剥離力 ( $\text{g}/15\text{mm}$ )	剥離1ヶ月後に 測定した 剥離力 ( $\text{g}/15\text{mm}$ )
8	0%	50*	30*
1	5%	186	40
2	10%	198	80
3	20%	219	132
4	30%	212	180
5	40%	240*	210
6	50%	*	240
7	100%	*	*

\* Alフィルムの剥離

#### 【0036】

上記に挙げた以外の他の金属を用いた試験でも同じ結果が得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0037】

【図1】本発明のフィルムの一実施例を示す図。

【図2】従来技術の帯状溶着部分(5a)で密封されたバッグ(6)の開封に失敗した時の断面図。

【図3】帯状溶着部分で開封した本発明バッグの断面図。

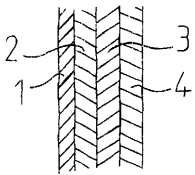
#### 【符号の説明】

#### 【0038】

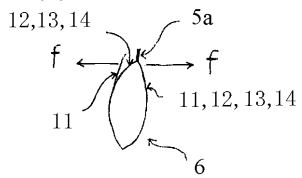
- 1 金属の層
- 2 PEとLLDPEの共グラフト混合物、LLDPEおよびPPのホモポリマーまたはコポリマーの層
- 3 PPのホモポリマーまたはコポリマーの層
- 4 溶着に適した層(4)
- 5 a 帯状溶着部分

## 6 バッグ

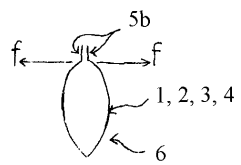
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 0 8 L 23:26 ) C 0 8 L 23:26

(72)発明者 パトリス ロベール

フランス国 2 7 4 7 0 セルキニ パルク モビュイソン 7

F ターム(参考) 3E086 AD01 BA04 BA13 BA15 BA33 BB90 CA06 CA22  
4F100 AB01B AB02B AB10B AB13B AB16B AB17B AB21B AB24B AB25B AB31B  
AK04A AK04D AK04J AK06A AK06J AK07A AK07C AK07D AK07E AK07J  
AK09D AK09J AK24A AK24J AK42E AK63A AK63J AK80D AL01A AL01C  
AL01D AL04A AL05A AL05D AL09A BA02 BA03 BA04 BA05 BA07  
BA10B BA10C BA10D BA10E EJ38E GB15 GB16 GB23 HB31E JA06A  
JA13A JD03 JD04 JK06 JL12D JL14 YY00A  
4J002 BB012 BB032 BB042 BB121 BB141 BB152 BB202 BB212 BP002 FD020  
FD170 GG00 GG01

【 外国語明細書 】

## Title of Invention

METALLIZED MULTILAYER FILM

## Detailed Description of Invention

The present invention relates to the field of packaging using, in particular, biaxially oriented or unoriented multilayer films metallized and laminated with a biaxially oriented polypropylene (BOPP) film or biaxially oriented polyethylene terephthalate (BOPET) film, which is printed or not printed, exhibiting very good adhesion of the layers to each other even when the films are weakened by a weld. The invention applies *inter alia* to packages of a sachet, bag, pouch or packet type, produced from these welded films, the composition of which allows the package to be correctly opened manually. Non-limiting mention may be made, for example, of packets of crisps, biscuits, sweets or meat.

Document WO 01/34389 discloses a package using a multilayer film having oxygen and water-vapour barrier properties, but this package has the drawback when it is desired to open it of not opening cleanly. This is because there is delamination between the metal layer and the polypropylene layer on which the metal layer is deposited.

It is important in the field of packaging to have packages that open cleanly in exerting a moderate force, so that they can be opened both by an adult and by a child. In addition, it is necessary for the films making up the packages to have oxygen and water-vapour barrier properties so as to preserve the foodstuffs, whether solid or liquid, edible or otherwise, laying inside the package.

The Applicant has now found a film that exhibits strong adhesion between a metal layer and a layer having a composition based (i) predominantly on polypropylene and (ii) to a minor extent on a blend either of cografted polyethylenes (abbreviated to g-PE) or of cografted polyethylene and polypropylene, and (iii) optionally of ungrafted polyethylene or elastomer. This film makes it possible *inter alia* to manufacture packages closed by a band of welding of the said film, the opening taking place within this same band. Unlike the prior art, there is no preferential delamination or peeling between the metal and PP layers to the detriment of the opening of the package within the welding band. This is because the package according to the invention opens cleanly within the welding band without there being any damage to the multilayer structure elsewhere.

The subject of the invention is a tie layer comprising:

- 5 to 50% by weight of a blend (A), the said blend (A) comprising:
  - 5 to 100% of a blend of polymers (C1) and (C2), consisting of 90 to 20% by weight of a metallocene polyethylene (C1) of density between 0.865 and 0.915 and of 10 to 80% by weight of a polymer (C2) which is either a non-metallocene LLDPE or a polypropylene homopolymer or copolymer, the blend of polymers (C1) and (C2) being cografted by an unsaturated carboxylic acid or a functional derivative of this acid as grafting monomer, and
  - 95 to 0% by weight of a polyethylene (D) chosen from polyethylene homopolymers or copolymers and elastomers;
- the blend (A) being such that:
  - the content of grafting monomer grafted is between 30 and  $10^5$  ppm;
  - the MFI or meltflow index (ASTM D 1238, at 190°C/2.16 kg) is between 0.1 and 30 g/10 min;
- 50 to 95% by weight of a polypropylene homopolymer or copolymer (B).

The invention also relates to a multilayer structure comprising a tie layer as defined above.

According to one embodiment, the multilayer structure comprises a metal layer bonded to the tie layer.

According to one embodiment, the structure is precharacterized in that the metal layer is a layer of Al, Fe, Cu, Sn, Ni, Ag, Cr or Au or an alloy containing predominantly at least one of these metals.

According to one embodiment, the multilayer structure is characterized in that it comprises a polypropylene homopolymer or copolymer layer (3), the tie layer (2) being sandwiched between the metal layer (1) and the said polypropylene layer (3).

According to one embodiment, the multilayer is characterized in that it comprises a layer suitable for heat-sealing and comprising either an ethylene/propylene/butylene terpolymer, or an ethylene/propylene copolymer, or a metallocene PE or blends thereof, and in this case the said blend comprises at

least two of the abovementioned compounds, the polypropylene layer being sandwiched between the tie layer and the said layer suitable for heat-sealing.

The invention also relates to a film comprising a multilayer structure as defined above.

According to one embodiment, the film is characterized in that it comprises a printed biaxially oriented polypropylene (BOPP) or biaxially oriented polyethylene terephthalate (BOPET) layer to which a metallized multilayer film having a structure as described above is applied by means of an adhesive, the said film being biaxially oriented or not and the metal layer of the said metallized multilayer film being directly bonded by the adhesive to the printed BOPP or BOPET layer.

The invention also relates to the use of a tie for manufacturing a multilayer structure as defined above.

The invention also relates to an article having a multilayer structure as described above.

According to one embodiment, the article is manufactured with a film as described above.

According to one embodiment, the article is a package.

We will now describe the invention in further detail. The packages - the articles of the invention - comprise a film made of metallized cast PP (MCPP for short). This film may form part of a structure of the type: BOPP or BOPET layer/ink layer/adhesive layer/ MCPP film.

The MCPP film has a multilayer structure shown in **Fig. 1** and having the following form: layer (1)/layer (2)/layer (3)/layer (4), the composition of which will be given below.

Within an MCPP film there are therefore the following layers, coming one after another in the order: BOPP or BOPET layer/ink layer/adhesive layer/layer (1)/layer (2)/layer (3)/layer (4).

The layer (1) is a metal layer applied to a layer (2). It may, for example, be a foil or film of a metal such as Al, Fe, Cu, Sn, Ni, Ag, Cr, Au or an alloy containing predominantly at least one of these metals.

The layer (3) is a PP layer. The polypropylene of the layer (3) may be a homopolymer or a copolymer.

As comonomers, mention may be made of:

- $\alpha$ -olefins, advantageously those having from 2 to 30 carbon atoms, such as ethylene, 1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicocene, 1-dococene, 1-tetracocene, 1-hexacocene, 1-octacocene and 1-triacontene. These  $\alpha$ -olefins may be used by themselves or as a blend of two or more of them;
- dienes.

The polypropylene may also be a polypropylene block copolymer.

Advantageously, the layer (3) comprises a blend of several polymers, in which there is at least one polypropylene comprising at least 50 mol% and preferably at least 75 mol% of propylene. As an example, the polypropylene of the layer (3) may be a polypropylene/EPDM or polypropylene/EPR blend.

As PP homopolymer, mention may be made of between 80 and 100%, preferably 95% isotactic PP. The polypropylene homopolymer preferably has an MFI (melt flow index) of between 1.2 and 30 g/10 min, preferably between 3 and 8 g/10 min, measured according to ASTM D1238.

The layer (4) is a layer suitable for heat sealing. It may comprise, for example, an ethylene/propylene/butylene terpolymer, an ethylene/propylene copolymer, a metallocene PE or blends thereof (blend of at least two of the abovementioned compounds). Advantageously, the layer (4) comprises a terpolymer comprising predominantly propylene as comonomer.

The layer (2) is produced using a blend comprising:

- 5 to 50%, preferably 20 to 40%, by weight of a blend of (A); and
- 50 to 95%, preferably 60 to 80%, by weight of a polymer (B).

With regard to the blend (A) defined by a blend (C) optionally blended with a polymer (D), this comprises:

- 5 to 100% by weight (with respect to the blend (A)) of the blend (C), which itself consists of a blend of 80 to 20% by weight (with respect to the blend (C)) of a metallocene polyethylene (C1) of density between 0.865 and 0.915 and of 20 to 80% by weight (with respect to the blend (C)) of a non-metallocene LLDPE (C2), the blend of polymers (C1) and (C2) being cografited by an unsaturated carboxylic acid or a functional derivative of this acid as grafting monomer; and

- 95 to 0% by weight (with respect to blend (A)) of a polyethylene (D) chosen from polyethylene homopolymers or copolymers and elastomers;

the blend (A) being such that:

- the content of grafting monomer grafted is between 30 and  $10^5$  ppm ;
- the MFI or meltflow index (ASTM D 1238, at 190°C/2.16 kg is between 0.1 and 30 g/10 min;

With regard to polymer (C1), "metallocene polyethylene" should be understood to mean polymers obtained by the copolymerization of ethylene with an  $\alpha$ -olefin such as, for example, propylene, butene, hexene or octene in the



presence of a monosite catalyst generally consisting of an atom of a metal, which may for example be zirconium or titanium, and of two alkyl cyclic molecules linked to the metal. More specifically, the metallocene catalysts are usually composed of two cyclopentadiene rings linked to the metal. These catalysts are frequently used with aluminoxanes as cocatalysts or activators, preferably methylaluminoxane (MAO). Hafnium may also be used as the metal to which the cyclopentadiene is attached. Other metallocenes may include transition metals of Groups IVA, VA and VIA. Metals of the lanthanide series may also be used.

These metallocene polyethylenes may also be characterized by their  $M_w/M_n$  ratio  $< 3$  and preferably  $< 2$  in which  $M_w$  and  $M_n$  denote the weight-average molecular mass and the number-average molecular mass, respectively. The term "metallocene polyethylene" also denotes those having an MFR (Melt Flow Ratio)  $< 6.53$  and an  $M_w/M_n$  ratio  $> (MFR - 4.63)$ . MFR denotes the ratio of the  $MFI_{10}$  (MFI under a load of 10 kg) to the  $MFI_2$  (MFI under a load of 2.16 kg). Other metallocene polyethylenes are defined by an MFR equal to or greater than 6.13 and an  $M_w/M_n$  ratio less than or equal to  $(MFR - 4.63)$ .

Advantageously, the density of (C1) is between 0.870 et 0.900.

With regard to polymer (C2), this is either an ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer of the LLDPE (linear low-density polyethylene type) which is not of metallocene origin, or a polypropylene homopolymer or copolymer with, as comonomers, for example  $\alpha$ -olefins or dienes. The polymer (C2) may also be a polypropylene block copolymer.

The  $\alpha$ -olefins advantageously have 3 to 30 carbon atoms.

Examples of  $\alpha$ -olefins having 3 to 30 carbon atoms comprise ethylene (only comonomers of the PP), propylene (only comonomer of the PE), 1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicocene, 1-dococene, 1-tetracocene, 1-hexacocene, 1-octacocene and 1-triacontene. These  $\alpha$ -olefins may be used by themselves or as a blend of two or more of them.

The density of (C2) is advantageously between 0.900 and 0.950. The MFI of (C2) is between 0.1 and 8g/10 min (at 190°C/2.16 kg).

The (C1)/(C2) blend is grafted by a grafting monomer taken from the group of unsaturated carboxylic acids or their functional derivatives. Examples of unsaturated carboxylic acids are those having 2 to 20 carbon atoms, such as acrylic, methacrylic, maleic, fumaric and itaconic acids. The functional derivatives of these acids comprise, for example, anhydrides, ester derivatives, amide derivatives, imide derivatives and metal salts (such as alkali metal salts) of unsaturated carboxylic acids.

Unsaturated dicarboxylic acids having 4 to 10 carbon atoms and their functional derivatives, particularly their anhydrides, are particularly preferred grafting monomers.

These grafting monomers comprise, for example, maleic, fumaric, itaconic, citraconic, allylsuccinic, cyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, 4-methylcyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic and x-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,2-dicarboxylic acids and maleic, itaconic, citraconic, allylsuccinic, cyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, 4-methylenecyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic, bicyclo-[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic and x-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,2-dicarboxylic anhydrides.

Examples of other grafting monomers comprise:

- C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl esters or glycidyl ester derivatives of unsaturated carboxylic acids, such as methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, butyl methacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, monoethyl maleate, diethyl maleate, monoethyl fumarate, dimethyl fumarate, monomethyl itaconate and diethyl itaconate;
- amide derivatives of unsaturated carboxylic acids, such as acrylamide, methacrylamide, the monoamide of maleic acid, the diamide of maleic acid, the N-monoethylamide of maleic acid, the N,N-diethylamide of maleic acid, the N-monobutylamide of maleic acid, the N,N-dibutylamide of maleic acid, the monoamide of fumaric acid, the diamide of fumaric acid, the N-mono-ethylamide of fumaric acid, the N,N-diethylamide of fumaric acid, the N-monobutylamide of fumaric acid and the N,N-dibutylamide of fumaric acid;
- imide derivatives of unsaturated carboxylic acids, such as maleimide, N-butylmaleimide, N-phenylmaleimide; and
- metal salts of unsaturated carboxylic acids, such as sodium acrylate, sodium methacrylate, potassium acrylate and potassium methacrylate.

Maleic anhydride is preferred.

Various known processes may be used to graft a grafting monomer onto the blend of (C1) and (C2).

The amount of grafting monomer is chosen in an appropriate manner, and is between 0.01 and 10%, preferably between 600 ppm and 5000 ppm with respect to the weight of grafted (C1) and (C2). The amount of grafted monomer is determined by assaying the succinic functional groups by FTIR spectroscopy. The MFI of (C), that is to say of (C1) and (C2) which have been cografted, is 0.1 to 10 g/10 min.

With regard to polyethylene (D), this is a polyethylene homopolymer or an ethylene copolymer with, as comonomer, a monomer chosen from the  $\alpha$ -olefins defined above in the case of (C2), esters of unsaturated carboxylic acids or vinyl esters of saturated carboxylic acids. The unsaturated carboxylic acid esters are, for example, alkyl (meth)acrylates, the alkyl of which has 1 to 24 carbon atoms. Examples of alkyl acrylates or methacrylates are especially methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate. Saturated carboxylic acid vinyl esters are, for example, vinyl acetate or vinyl propionate.

The polyethylene (D) may be a high-density PE (HDPE), a low-density PE (LDPE), a linear low-density PE (LLDPE), a very low-density PE (VLDPE) or a metallocene PE.

The polyethylene (D) may also be a polymer having an elastomeric character, that is to say it may be (i) an elastomer within the meaning of ASTM D412, which means a material that can be stretched at room temperature to twice its length, held thus stretched for 5 minutes and then returning to a length that is less than 10% different from its initial length after having been released, or (ii) a polymer not having exactly the above characteristics but able to be stretched and returning approximately to its initial length. As examples, mention may be made of:

- EPR (ethylene-propylene rubber) and EPDM (ethylene propylene diene monomer); and
- styrene elastomers, such as SBR (styrene/butadiene/rubber), SBS (styrene/butadiene/styrene) block copolymers, SEBS (styrene/ethylene-butadiene/styrene) block copolymers and SIS (styrene/isoprene/styrene) block copolymers.

Advantageously, the polyethylene (D) is an LLDPE having a density of between 0.900 and 0.935 or else an HDPE having a density of between 0.935 and 0.950.

Advantageously the proportions in the blend (A) of polymers (C) and (D) are 10 to 30% by weight of (C) per 90 to 70% by weight of (D), respectively.

With regard to the polymer (B), in which the blend (A) is diluted, this is a PP copolymer or propylene/ethylene/butylene terpolymer. As comonomer, mention may be made of:

- $\alpha$ -olefins, advantageously those having from 2 to 30 carbon atoms, such as ethylene, 1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicocene, 1-dococene, 1-tetracocene, 1-hexacocene, 1-octacocene and 1-triacontene. These  $\alpha$ -olefins may be used by themselves or as a blend of two or more of them;
- dienes.

The polypropylene may also be a propylene block copolymer.

Advantageously, the polymer (B) comprises a blend of several polymers, in which there is at least one polypropylene containing at least 50 mol% and preferably at least 75 mol% polypropylene. As an example, the polymer (B) may be a polypropylene/EPDM or polypropylene/EPR blend.

The layers (1), (2), (3) and (4) may have a thickness of between 50 and 500  $\mu\text{m}$  in the case of the layer (1), between 2 and 6  $\mu\text{m}$  in the case of the layer (2), between 5 and 30  $\mu\text{m}$  in the case of the layer (3) and between 2 and 10  $\mu\text{m}$  in the case of the layer (4).

The layers (2), (3) and (4) may be laminated together by a coextrusion process before the metal layer (1) is applied. As regards the layer (1), this may be applied by vapour deposition, using a technique well known to those skilled in the art, and is preferably deposited under vacuum.

The metal layer (1) constitutes a good oxygen and water-vapour barrier.

The compositions of the layers (2), (3) and (4) may contain the additives normally used for processing polyolefins, having contents of between 10 ppm and 5%, such as antioxidants based on substituted phenolic molecules, UV screens, processing aids, such as fatty amides, stearic acid and its salts, fluoropolymers, known as agents for avoiding extrusion defects, amine-based defogging agents, antiblocking agents, such as silica or talc, and masterbatches with dyes and nucleating agents.

**Figures 2 and 3** clearly shown the result of the invention compared with the prior art. The bags shown in these figures are similar to crisp packets, comprising firstly a pocket bounded by a multilayer structure (11, 12, 13, 14) in the case of **Figure 2** and a multilayer structure (1, 2, 3, 4) in the case of **Figure 3**, the metal layer (1) or (11) being in contact with the outside of the pocket, while the layer (4) or (14) is in contact with the inside of the pocket. The two bags or packets are closed by a welding strip (5a) of the multilayer film which constitutes them, the layer (4) or (14) of each welding edge (5b), defining the opening of the bags (6), being welded to itself. An identical force (f) is then applied to these two packets on each side of the region adjoining the welding bands (5a) so as to open the said packets. It has been found that, by exerting the same force (f) on each side of the packets in the directions indicated in the figures, different results are obtained depending on whether the packet is one produced using a film according to the prior art or a packet produced using a film according to the invention.

In the case of a bag or packet of **Figure 2**, it is observed that there is delamination, that is to say separation, of the metallized layer (11) from the layers (12), (13) and (14), which remain bonded together. It may therefore be stated that the force to delaminate the layer (11) is less than the force needed to break the welding band (5a). As a result, the bag in this case is difficult to open, the metallized layer (11) debonding first.

In the case of **Figure 3**, no debonding of the layers (1), (2), (3) and (4) is observed, rather a failure within the welding band of the bag, resulting in the packet being opened via the edges (5b). The adhesive strength of the metal layer (11) is much greater than the force needed to break the welding band (5a), causing the bag to be opened.

Film specimens 1 to 8 (see **TABLE 1** below) were produced, these having a multilayer structure of the BOPP(approximately 20  $\mu\text{m}$ )/ink layer/liquid adhesive layer/MCPP film (approximately 25  $\mu\text{m}$ ) type.

The MCPP film had a 4-layer structure, as shown in **Figure 1**, namely:

- Al layer (1) having a thickness of 250 ångstroms;
- layer (2) having a thickness of 3 µm, comprising:
  - X% by weight of a blend (A), which itself comprises 25% by weight of metallocene PE (C1) of density  $d=0.870$  with 1-octène as comonomer and of LLDPE (C2) of density  $d=0.920$  with 1-butene as comonomer, the (C1)/(C2) blend being grafted with maleic anhydride with a degree of grafting of 0.8%, and 75% by weight of LLDPE (D) with 1-butene as comonomer and  $d=0.910$ ,
  - Y% by weight of PP homopolymer (B) having an MFI=7 and  $d=0.900$  and
  - The value of X being indicated in the second column of **TABLE 1** and the value of Y being equal to  $100 - X$ ;
- layer (3) having a thickness of 17 µm of PP homopolymer having an MFI=7 and  $d=0.900$ ;
- layer (4) having a thickness of 5 µm of propylene/ethylene/butylene terpolymer PP with predominantly propylene; MFI=7,  $d=0.900$ ; and flexural modulus = 1000 mPa; and
- [d expressed in  $\text{g/cm}^3$  and measured according to the ASTM D790 standard at 1900 mPa and MFI or meltflow index expressed in g/10 min according to the ASTM D 1238 standard at 230°C].

The layers (1), (3) and (4) are the same in the case of specimens 1 to 8. Only the layer (2) differs through the proportions X and Y expressed in % by weight. Sealed bags were then manufactured and peel force then measured in g/15 mm.

It was found that, in the case of compositions comprising 5 to 50% of blend (A), the layer (2) failed, as shown in **Figure 3**, the Al layer being strongly bonded to the layer (2), whereas in the cases indicated by (\*), the interface between the Al layer and the layer (2) failed, as illustrated in **Figure 2**, the Al layer being bonded more weakly to the layer (2).

The films comprising a layer (2) with an amount of the blend (A) between 5 and 50% are therefore suitable for the manufacture of bags, sachets, pockets and packets according to the invention.

**TABLE 1**

<b>Specimen</b>	<b>% by weight of blend (A) in the layer (2)</b>	<b>Peel force in g/15 mm, measured immediately after sealing</b>	<b>Peel force in g/15 mm, measured 1 month after sealing</b>
<b>8</b>	0%	50*	30*
<b>1</b>	5%	186	40
<b>2</b>	10%	198	80
<b>3</b>	20%	219	132
<b>4</b>	30%	212	180
<b>5</b>	40%	240*	210
<b>6</b>	50%	*	240
<b>7</b>	100%	*	*

\*peeling of the Al film.

Trials carried out with the other metals mentioned above led to the same observations.

## Brief Description of Drawings

**Figure 1** shows one embodiment of a film according to the invention, the said metallized cast polypropylene (MCPP) film having a structure with layers 1 to 4 coming one after another in the following order: a layer (1) of metal, a layer (2) of a blend of cografted PE and LLDPE, of LLDPE and of PP homopolymer or copolymer, a layer (3) of PP homopolymer or copolymer and a layer (4) of polymer suitable for heat sealing.

**Figure 2** shows in cross section a bag (6) closed by a welding band (5a), according to the abovementioned prior art, after a failed attempt at opening it, the said bag being produced using a film having the following structure: a layer (11) of metal, a layer (12) of a blend of syndiotactic PP and of a butylene/propylene copolymer or of a blend of syndiotactic PP and of grafted PP homopolymer or copolymer, a layer (13) of PP homopolymer or copolymer, and a layer (14) of ethylene/propylene/butylene terpolymer or ethylene/propylene copolymer or metallocene PE.

**Figure 3** shows in cross section a bag according to the invention after it has been opened within the welding band, the opening being defined by the edges (5b) and the bag (6) being produced using the film having a multilayer structure (layers 1-4) shown in Figure 1.



## Claims

### 1. Tie comprising:

- 5 to 50% by weight of a blend (A), the said blend (A) comprising:
  - 5 to 100% of a blend of polymers (C1) and (C2), consisting of 90 to 20% by weight of a metallocene polyethylene (C1) of density between 0.865 and 0.915 and of 10 to 80% by weight of a polymer (C2) which is either a non-metallocene LLDPE or a polypropylene homopolymer or copolymer, the blend of polymers (C1) and (C2) being cogenerated by an unsaturated carboxylic acid or a functional derivative of this acid as grafting monomer,
  - 95 to 0% by weight of a polyethylene (D) chosen from polyethylene homopolymers or copolymers and elastomers;the blend (A) being such that:
  - the content of grafting monomer grafted is between 30 and  $10^5$  ppm;
  - the MFI or meltflow index (ASTM D 1238, at 190°C/2.16 kg) is between 0.1 and 30 g/10 min;
- 50 to 95% by weight of a polypropylene homopolymer or copolymer (B).

### 2. Multilayer structure comprising a layer (2) of the tie according to Claim 1.

### 3. Multilayer structure according to Claim 2, characterized in that it comprises a metal layer (1) bonded to the tie layer (2).

### 4. Structure according to Claim 3, characterized in that the metal layer is a layer of Al, Fe, Cu, Sn, Ni, Ag, Cr or Au or an alloy containing predominantly at least one of these metals.

### 5. Multilayer structure according to Claim 4, characterized in that it comprises a polypropylene homopolymer or copolymer layer (3), the tie layer (2) being sandwiched between the metal layer (1) and the said polypropylene layer (3).

### 6. Multilayer structure according to Claim 5, characterized in that it comprises a layer (4) such that the polypropylene layer (3) is sandwiched between the tie layer (2) and the said layer (4), the latter layer being suitable for heat-sealing and comprising either an ethylene/propylene/butylene terpolymer, or an

ethylene/propylene copolymer, or a metallocene PE or blends thereof, and in this case the said blend comprises at least two of the abovementioned compounds.

7. Film comprising a multilayer structure according to one of Claims 2 to 6.
8. Film characterized in that it comprises a printed biaxially oriented polypropylene (BOPP) or biaxially oriented polyethylene terephthalate (BOPET) layer to which a metallized multilayer film having a structure according to one of Claims 3 to 6 is applied by means of an adhesive, the said film being biaxially oriented or not and the metal layer of the said metallized multilayer film being directly bonded by the adhesive to the printed BOPP or BOPET layer.
9. Use of the tie according to Claim 1 to manufacture a multilayer structure according to one of Claims 2 to 6.
10. Article having a multilayer structure according to one of Claims 2 to 6.
11. Article manufactured using a film according to either of Claims 7 and 8.
12. Article according to Claim 11, characterized in that this article is a package.

## Abstract

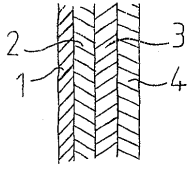
The subject of the invention is a metallized film produced using a multilayer structure comprising a tie layer comprising:

- 5 to 50% by weight of a blend (A) comprising:
  - 5 to 100% of a cografted blend of polymers (C1) and (C2), consisting of 90 to 20% by weight of a metallocene polyethylene (C1) of density between 0.865 and 0.915 and of 10 to 80% by weight of a polymer (C2) which is either a non-metallocene LLDPE or a polypropylene homopolymer or copolymer, and
  - 95 to 0% by weight of a polyethylene (D) chosen from polyethylene homopolymers or copolymers and elastomers;
- the blend (A) being such that:
  - the content of grafting monomer grafted is between 30 and  $10^5$  ppm;
  - the MFI or meltflow index (ASTM D 1238, at 190°C/2.16 kg) is between 0.1 and 30 g/10 min;
- 50 to 95% by weight of a polypropylene homopolymer or copolymer (B).

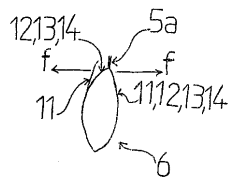
## Representative Drawings

NONE

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

