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

特許第6469667号
(P6469667)

(45)発行日　平成31年2月13日(2019.2.13)　(24)登録日　平成31年1月25日(2019.1.25)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	Z
B32B 27/36	(2006.01)	B32B	27/36	102
B32B 7/027	(2019.01)	B32B	7/02	105
B29C 48/18	(2019.01)	B29C	47/06	
B29K 23/00	(2006.01)	B29K	23:00	

請求項の数 17　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-523882(P2016-523882)
(86)(22)出願日　平成26年6月25日(2014.6.25)
(65)公表番号　特表2016-525027(P2016-525027A)
(43)公表日　平成28年8月22日(2016.8.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2014/044070
(87)国際公開番号　WO2015/012996
(87)国際公開日　平成27年1月29日(2015.1.29)
審査請求日　平成29年6月13日(2017.6.13)
(31)優先権主張番号　61/840,585
(32)優先日　平成25年6月28日(2013.6.28)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　ミシガン州　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０４０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山　英二
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄
(74)代理人　100128484
弁理士　井口　司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プロピレン系ポリマーバリア層を有する共押出多層フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含むコア構成要素を含み、

Ａ層は、３０ｎｍ～１０００ｎｍの厚さを有し、（ｉ）３０％～５５％の結晶化度を有するプロピレンホモポリマー及び（ｉｉ）１０％～４０％の結晶化度を有するプロピレン／αオレフィンコポリマーからなる群から選択され、結晶化温度（T_1c）を有するプロピレン系ポリマーを含み、

Ｂ層は、$T_1c < T_2g$であるガラス遷移温度（T_2g）を有する第２のポリマーを含み、

Ａ層は、１．５５ｇ－ミル／m^2／２４時間～４．６５ｇ－ミル／m^2／２４時間の有効水分透過率を有する、共押出多層フィルム。

【請求項２】

Ａ層は、１００ｎｍ～５００ｎｍの厚さを有し、前記Ａ層は切断された球晶（truncated spherulites）を含む、請求項１に記載の前記多層フィルム。

【請求項３】

Ａ層は、１２５℃未満のT_1cを有するプロピレンホモポリマーを含む、請求項１または２のいずれかに記載の前記多層フィルム。

【請求項４】

前記プロピレンホモポリマーは、１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のメルトフローレートを有する、請求項１～３のいずれかに記載の前記多層フィルム。

【請求項５】
前記プロピレンホモポリマーは、３５％～５５％の結晶化度を有する、請求項１～４のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項６】
前記第２のポリマーは、ポリカーボネート及び環状オレフィンポリマーからなる群から選択される、請求項１～５のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項７】
Ａ層は、１２５℃未満のT_1c及び１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のメルトフローレートを有するプロピレンホモポリマーを含み、
Ｂ層は、１２５℃を超えるT_2gを有するポリカーボネートを含む、請求項１～６のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項８】
T_2g-T_1cは、２０℃を超える、請求項１～７のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項９】
Ａ層は、２００ｎｍ～４００ｎｍの厚さを有し、またＡ層は、３．１ｇ－ミル／m^2／２４時間～４．６５ｇ－ミル／m^2／２４時間の有効水分透過率を有する、請求項１～８のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項１０】
Ａ層は、１２５℃未満のT_1cを有するプロピレンホモポリマーを含み、
Ｂ層は、１２５℃を超えるT_2gを有する環状オレフィンポリマーを含む、請求項１～６のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項１１】
T_2g-T_1cは、２０℃を超える、請求項１０に記載の前記多層フィルム。
【請求項１２】
前記環状オレフィンポリマーは、環状ブロックコポリマーである、請求項１０に記載の前記多層フィルム。
【請求項１３】
前記環状ブロックコポリマーは、ペンタブロック水素添加スチレンを含む、請求項１２に記載の前記多層フィルム。
【請求項１４】
Ａ層は、２００ｎｍ～４００ｎｍの厚さを有し、またＡ層は、３．１ｇ－ミル／m^2／２４時間～４．６５ｇ－ミル／m^2／２４時間の有効水分透過率を有する、請求項１０に記載の前記多層フィルム。
【請求項１５】
前記コア構成要素は、０．１ミル～１０．０ミルの厚さを有する、請求項１～１４のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項１６】
少なくとも１つのスキン層を含む、請求項１～１５のいずれかに記載の前記多層フィルム。
【請求項１７】
前記スキン層は、プロピレン系ポリマーを含む、請求項１６に記載の前記多層フィルム。

【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
本開示は、バリア特性を提供するナノ層構造を有する多層フィルムを対象とする。
【０００２】
改良されたバリア特性が有益であろうプラスチックフィルムまたはシートの多くの用途

が存在する。例えば、所与のバリアを実現するためにより少ない体積を用いる、薄肉な全体的な厚さを有するフィルムは、ポリマーによって使用される「空き」体積によって改良された靱性及び他の特性を提供することができ、バリア以外の属性を提供する。

【０００３】

その結果として、改良されたバリア特性を有するフィルムの必要性が存在する。さらに、改良されたバリア特性を有する薄肉化された包装システムを可能にするフィルムの必要性が存在する。

【発明の概要】

【０００４】

本開示は、ナノ層構造であるコア構成要素を有する共押出多層フィルムを対象とする。ナノ層構造は、多層フィルムに改良されたバリア特性を提供する。特定のナノ層構造を形成するように材料を共押出することにより、改良された水分バリア及び改良されたガスバリア特性の予期せぬ組み合わせを有するフィルムまたはシートが提供される。

【０００５】

一実施形態において、共押出多層フィルムが提供される。共押出多層フィルムは、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を有するコア構成要素を含む。Ａ層は、３０ｎｍ～１０００ｎｍの厚さを有し、結晶化温度（T_1c）を有するプロピレン系ポリマーを含む。Ｂ層は、$T_1c < T_2g$であるガラス遷移温度（T_2g）を有する第２のポリマーを含む。Ａ層は、０．４０ｇ－ミル／１００インチ^2／日未満（６．２ｇ－ミル／ｍ^2／２４時間（時間）未満）の有効水分透過率を有する。

【０００６】

一実施形態において、第２のポリマーは、ポリカーボネート及び環状オレフィンポリマーから選択される。

【０００７】

一実施形態において、多層フィルムは、１つ以上の追加のフィルム層を含んでもよい。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

添付の図面は、以下の説明とともに、本開示及びその実施形態を例示し、さらなる理解を提供する役割を果たし、本明細書に組み込まれ、かつその一部を成す。

【０００９】

【図１】本開示の実施形態による多層フィルムまたはシート構造を作製する方法を例示する略図である。

【００１０】

定義

「ブレンド」、「ポリマーブレンド」等の用語は、２つ以上のポリマーの複合体を意味する。そのようなブレンドは、混和性であってもまたはそうでなくてもよい。そのようなブレンドは、相分離していてもまたはしていなくてもよい。そのようなブレンドは、透過型電子顕微鏡、光散乱、Ｘ線散乱、及び当該技術分野で既知の任意の他の方法から決定されるように、１つ以上のドメイン構成を含有していてもまたはしていなくてもよい。ブレンドは積層ではないが、積層の１つ以上の相がブレンドを含有してもよい。

【００１１】

「複合体」等の用語は、他のポリマーとブレンドされたポリマー、または添加剤、充填剤等を含有するポリマー等の、２つ以上の材料の混合物を意味する。複合体に含まれるのは、反応前混合物、反応混合物、及び反応後混合物であり、後者は、存在する場合、反応前混合物または反応混合物のうちの１つ以上の成分から形成される、反応生成物及び副生成物ならびに反応混合物の未反応成分及び分解生成物を含む。

【００１２】

「エチレン系ポリマー」は、（重合可能なモノマーの総重量に基づいて）５０モルパーセントを超える重合エチレンモノマーを含有するポリマーであり、任意選択的に、少なくとも１つのコモノマーを含有してもよい。

【００１３】
本明細書において使用される場合、より厚みのある物品において「フィルム層」に言及する場合を含む「フィルム」という用語は、明示的に厚さが特定されていない限り、最大約０．２５４ミリメートル（１０ミル）の一定かつ均一な厚さを有する、任意の薄い平坦な押出されたまたは鋳造された熱可塑性の物品を含む。フィルムの「層」は、後により詳細に論じられるナノ層の場合のように、非常に薄くてもよい。
【００１４】
本明細書において使用される場合、「シート」という用語は、明示的に厚さが特定されていない限り、一般に少なくとも０．２５４ミリメートルの厚さであり、かつ最大約７．５ｍｍ（２９５ミル）の厚さである、「フィルム」よりも厚い略一定かつ均一な厚さを有する、任意の薄い平坦な押出されたまたは鋳造された熱可塑性の物品を含む。いくつかの場合において、シートは、最大６．３５ｍｍ（２５０ミル）の厚さを有するとみなされる。
【００１５】
フィルムまたはシートのいずれであっても、それらの用語が本明細書において使用される場合、必ずしも平面という意味での「平坦」である必要はないが、本開示によるＡ層及びＢ層を用い、かつ本開示によるフィルムまたはシートの厚さ内の比較的薄い断面を有する、異形、パリソン、管等の形状の形態であってもよい。「インターポリマー」は、少なくとも２つの異なるモノマーの重合によって調製されるポリマーを意味する。この一般名称は、通常、２つ以上の異なるモノマーから調製されるポリマーを指して用いられるコポリマーを含み、２つより多くの異なるモノマーから調製されるポリマー、例えば、ターポリマー、テトラポリマー等を含む。
【００１６】
「融点」（Ｔｍ）は、推定される融解開始点であり、「試験方法」の項に記載されるようにＤＳＣによって決定される。
【００１７】
「結晶化温度」（Ｔｃ）は、推定される結晶化開始点であり、「試験方法」の項に記載されるようにＤＳＣによって決定される。
【００１８】
「ガラス遷移温度」（Ｔｇ）は、「試験方法」の項に記載されるようにＤＳＣ加熱曲線によって決定される。
【００１９】
「ナノ層構造」は、本明細書において使用される場合、各層が１ナノメートル～９００ナノメートルの厚さである２つ以上の層を有する多層構造である。
【００２０】
「オレフィン系ポリマー」は、本明細書において使用される場合、（重合可能なモノマーの総重量に基づいて）５０モルパーセントを超える重合オレフィンモノマーを含有するポリマーであり、任意選択的に、少なくとも１つのコモノマーを含有してもよい。オレフィン系ポリマーの非限定的な例として、エチレン系ポリマー及びプロピレン系ポリマーが挙げられる。
【００２１】
「ポリマー」は、同じ種類であろうと異なる種類であろうと、モノマーを重合することによって調製される化合物を意味し、重合形態において、ポリマーを構成する複数の及び／または反復する「単位」または「ｍｅｒ単位」を提供する。従って、ポリマーという一般名称は、通常、１種類のモノマーのみから調製されるポリマーを指すために用いられるホモポリマーという用語と、本明細書において後に定義されるインターポリマーという用語とを包含する。この用語はまた、例えば、ランダム、ブロック等の全ての形態のインターポリマーを包含する。「エチレン／α－オレフィンポリマー」及び「プロピレン／α－オレフィンポリマー」という用語は、エチレンまたはプロピレンのそれぞれを、１つ以上のさらなる重合可能なα－オレフィンモノマーと重合することによって調製される、後に

記載されるようなインターポリマーを意味する。ポリマーは、しばしば、１つ以上の特定のモノマーから「作製される」、特定のモノマーまたはモノマー種に「基づく」、特定のモノマー含有量を「含む」等と称されるが、本発明の文脈において、「モノマー」という用語は、非重合種ではなく、特定のモノマーの重合残留物に言及しているということが明らかに理解されることに留意されたい。一般的に、本明細書に記載されるポリマーは、対応するモノマーの重合形態である「単位」に基づいていると称される。

【００２２】

「プロピレン系ポリマー」は、（重合可能なモノマーの総重量に基づいて）５０モルパーセントを超える重合プロピレンモノマーを含有するポリマーであり、任意選択的に、少なくとも１つのコモノマーを含有してもよい。

【００２３】

本明細書における数の位及び範囲は近似値であり、したがって、別途指示されない限り、範囲外の値を含んでもよい。数の範囲（例えば、「ＸからＹ」または「Ｘ以上」または「Ｙ以下」）は、下方値から上方値の全ての値を１単位の増分で含むが、但し、任意の下方値と任意の上方値との間に少なくとも２単位の開きが存在するものとする。一例として、組成特性、物理特性、または例えば温度等の他の特性が１００～１，０００である場合、１００、１０１、１０２等の全ての個々の値、及び例えば、１００～１４４、１５５～１７０、１９７～２００等の部分範囲が明示的に列挙される。１未満の値を含む範囲、または１より大きな分数（例えば、１．１、１．５等）を含む範囲の場合、１単位は、必要に応じて０．０００１、０．００１、０．０１、または０．１であるとみなされる。１０未満の１桁の数を含む範囲（例えば、１～５）の場合、１単位は典型的には０．１であるとみなされる。明示的な値を含む範囲（例えば、１もしくは２、または３～５、または６もしくは７）の場合、任意の２つの明示的な値間の任意の部分範囲が含まれる（例えば、１～２；２～６；５～７；３～７；５～６等）。これらは、具体的に意図されることの例であるに過ぎず、列挙される最も低い値と最も高い値の間の数値の考えられる全ての組み合わせが、本開示において明示的に記載されているものとみなされる。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

１．固形拘束層－結晶性

本開示は、多層フィルムを提供する。一実施形態において、多層フィルムは、固形拘束性ポリマーを含む拘束層を含む。「固形拘束性ポリマー」は、本明細書において使用される場合、ガラス遷移温度Ｔｇによって示されるときに溶融状態からガラス状態に凝固する（またはガラス化する）ポリマーである。

【００２５】

一実施形態において、共押出多層フィルムが提供され、それはコア構成要素を含む。コア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含む。Ａ層は、３０ｎｍ～１０００ｎｍの厚さを有し、結晶化温度（T_1c）を有するプロピレン系ポリマーを含む。Ｂ層は、３０ｎｍ～１０００ｎｍの厚さを有し、$T_1c < T_2g$であるガラス遷移温度（T_2g）を有する第２のポリマーを含む。Ａ層は、０．４０ｇ－ミル／１００インチ^2／日未満（６．２ｇ－ミル／ｍ^2／２４時間未満）の有効水分透過率を有する。

【００２６】

一実施形態において、Ａ層は、０．１～、または０．２～０．３以下、または０．４０ｇ－ミル／１００インチ^2／日以下（１．５５～、または３．１～４．６５以下、または６．２ｇ－ミル／ｍ^2／２４時間未満）の有効水分透過率を有する。

【００２７】

Ａ．Ａ層

本発明の多層フィルムのコア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含む。Ａ層は、プロピレン系ポリマーを含む。プロピレン系ポリマーは、プロピレンホモポリマーまたはプロピレン／α－オレフィンコポリマーであってもよい。

【００２８】

一実施形態において、プロピレン系ポリマーは、プロピレンホモポリマーである。プロピレンホモポリマーは、０．１ｇ／１０分～、または０．５ｇ／１０分～、または１．０ｇ／１０分～、または１．５ｇ／１０分～２．０ｇ／１０分、または～２．５ｇ／１０分のＭＦＲを有する。プロピレンホモポリマーは、０．８５ｇ／ｃｃ～０．９５ｇ／ｃｃの密度を有する。プロピレンホモポリマーは、１２５℃未満、または１１５℃～、もしくは１１８℃～、もしくは１２０℃～、もしくは１２２℃～１２５℃未満の結晶化温度（T_1ｃ）を有する。プロピレンホモポリマーは、１５５℃～、または１６０℃～１６５℃、または～１７０℃の融解温度Ｔｍを有する。プロピレンホモポリマーは、３０％～、または３５％～、または３８％～４０％～４５％、または～５０％、または～５５％、または～６０％の結晶化度を有する。

【００２９】

一実施形態において、プロピレン系ポリマーは、プロピレン／α－オレフィンコポリマーである。α－オレフィンは、C_4－C_{20}α－オレフィン、またはC_4－C_{10}α－オレフィンである。別の実施形態において、α－オレフィンは、１－ブテン、１－ヘキサン、及び１－オクテンからなる群から選択される。さらなる実施形態において、プロピレン／α－オレフィンコポリマーは１０％～４０％の結晶化度を有する。

【００３０】

一実施形態において、プロピレン／α－オレフィンコポリマーは、プロピレン／エチレンコポリマーである。プロピレン／エチレンコポリマーは、０．１ｇ／１０分～１０ｇ／１０分のＭＦＲを有し、プロピレン／エチレンコポリマーは、０．８５ｇ／ｃｃ～０．９３ｇ／ｃｃの密度を有する。

【００３１】

Ｂ．Ｂ層

本発明の多層フィルムのコア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含む。Ｂ層は、３０ｎｍ～１０００ｎｍの厚さを有し、ガラス遷移温度（T_2ｇ）を有する第２のポリマーを含む。第２のポリマーは、Ａ層のプロピレン系ポリマーの結晶化温度T_1ｃがＢ層の第２のポリマーのガラス遷移温度（T_2ｇ）未満になるように選択される。

【００３２】

Ａ層のプロピレン系ポリマーの結晶化温度T_1ｃとＢ層の第２のポリマーのガラス遷移温度T_2ｇとの間の関係は、

$T_1c < T_2g$であり、

式中、T_1ｃ及びT_2ｇは、それぞれ摂氏（℃）である。

【００３３】

一実施形態において、$T_2g - T_1c$は、２０℃超、または２５℃超、または３０℃超、または３５℃超、または４０℃超、または４５℃超である。

【００３４】

一実施形態において、Ｂ層の第２のポリマーは、ポリカーボネート及び環状オレフィンポリマーから選択される。

【００３５】

ｉ．ポリカーボネート

一実施形態において、Ｂ層の第２のポリマーは、ポリカーボネートを含む。「ポリカーボネート」は、本明細書において使用される場合、ジフェノール、ホスゲン、及び炭酸の線状ポリエステルから誘導される熱可塑性樹脂である。ポリカーボネートは、ホモポリカーボネート、コポリカーボネート、または芳香族ポリカーボネートであってもよい。

【００３６】

一実施形態において、ポリカーボネートは、芳香族ポリカーボネートである。芳香族ポリカーボネートの調製は、連鎖停止剤、例えばモノフェノールを任意選択的に使用し、かつ３個または３個を超える官能基を有する分岐剤、例えばトリフェノールまたはテトラフェノールを任意選択的に使用する界面過程に従って、例えば、ジフェノールと、炭酸ハロ

ゲン化物、好ましくはホスゲンとの反応、及び／または芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物、好ましくはベンゼンジカルボン酸ジハロゲン化物との反応によって行われ得る。ジフェノールと、例えば炭酸ジフェニルとの反応による溶融重合過程による調製も可能である。

【００３７】

芳香族ポリカーボネートは、典型的には、１０，０００～２０，０００ｇ／モル、または１５，０００～８０，０００ｇ／モル、または２４，０００～３２，０００ｇ／モルの平均重量平均分子量（例えば、ＧＰＣ、超遠心分離法、または散乱光測定によって測定される、M_w）を有する。

【００３８】

芳香族ポリカーボネートは、３個の官能基または３個を超えるフェノール基を有する化合物を、使用されるジフェノールの合計に基づいて０．０５～２．０モル％組み込むことによって分岐され得る。

【００３９】

一実施形態において、芳香族ポリカーボネートは、１．０ｇ／ｃｃ～２．０ｇ／ｃｃの密度、及び１５ｇ／１０分～２０ｇ／１０分のＭＦＲを有する。

【００４０】

一実施形態において、ポリカーボネートは、コポリカーボネートである。

【００４１】

コポリカーボネートは、ジフェノール、２，２－ビス（３，５－ジブロモ－４－ヒドロキシフェニル）－プロパンのモル合計に基づいて、最大１５モル％を有するビスフェノールＡから形成され得る。ヒドロキシアリールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンを、使用されるジフェノールの合計量に基づいて、１～２５重量％、好ましくは２．５～２５重量％使用することも可能である。

【００４２】

一実施形態において、ポリカーボネートは、ホモポリカーボネートである。ジフェノールはビスフェノールＡである。

【００４３】

一実施形態において、多層フィルムは、１２５℃未満のT_1ｃを有するプロピレンホモポリマーを有するＡ層を含む。プロピレンホモポリマーは、１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のＭＦＲを有する。プロピレン系ポリマーは、３５％～６０％の結晶化度を有する。Ｂ層は、１２５℃超、または１３０℃超、または１３５℃超、または１４０℃超、または１４５℃超、または１５０℃超、または１５５℃超、または１６０℃超、または１７０℃超のT_2ｇを有するポリカーボネートを含む。さらなる実施形態において、（ポリカーボネート）T_2ｇ－T_1ｃ（プロピレンホモポリマー）は、４０℃超、または５０℃超である。

【００４４】

ｉｉ．環状オレフィンポリマー

本発明の多層フィルムのコア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含む。一実施形態において、Ｂ層の第２のポリマーは、環状オレフィンポリマーを含む。「環状オレフィンポリマー（または「ＣＯＰ」）は、飽和炭化水素環を含むオレフィン系ポリマーである。好適なＣＯＰは、少なくとも２５重量％の環単位を含み、この重量百分率は、重合してＣＯＰになる環状部分（「ＭＣＣＭ」）を含有する（含有するように官能化されるものを含む）オレフィンモノマー単位の重量百分率に基づいて、重合して最終的なＣＯＰを形成するモノマーの総重量の百分率として計算される。

【００４５】

「環状オレフィンポリマー（または「ＣＯＰ」）は、飽和炭化水素環を含むオレフィン系ポリマーである。好適なＣＯＰは、少なくとも２５重量％の環単位を含み、この重量百分率は、重合してＣＯＰになる環状部分（「ＭＣＣＭ」）を含有する（含有するように官能化されるものを含む）オレフィンモノマー単位の重量百分率に基づいて、重合して最終

的なＣＯＰを形成するモノマーの総重量の百分率として計算される。

【００４６】

一実施形態において、ＣＯＰは、少なくとも４０重量％、または少なくとも５０重量％、または少なくとも７５重量％のＭＣＣＭを含む。環状部分は、ポリマー鎖の骨格に（例えばノルボルネンの開環タイプの重合から）組み込まれ、かつ／またはポリマー骨格から（例えばスチレン（これは最終的に水素添加されて環状オレフィンとなる）または他のビニル含有環状モノマーを重合することにより）ペンダント状であってよい。ＣＯＰは、単一の種類の環単位に基づくホモポリマー；１つより多くの種類の環単位を含むコポリマー；または、１つ以上の種類の環単位、及び環状ではない他の組み込まれるモノマー単位、例えばエチレンモノマーによって提供されるか、もしくはそれに基づく単位などを含むコポリマーであってもよい。コポリマー内で、環単位及び他の単位は、ランダム、交互、ブロック、またはこれらの何らかの組み合わせを含む、任意の様式で分布され得る。ＣＯＰの環状部分は、それ自体は環状部分を含むモノマーの重合から得られる必要はないが、環状部分単位を提供するため、もしくは環状部分前駆体から環状部分を形成するための、ポリマーの環状官能化または他の反応から得られる場合がある。一例として、スチレン（これは環状部分前駆体であるが、本開示の目的のための環単位ではない）は、重合してスチレンポリマー（環状オレフィンポリマーではない）となり、次いで後に完全または部分的に水素添加されてＣＯＰをもたらすことができる。

【００４７】

重合過程で使用されてＣＯＰの環単位を提供することができるＭＣＣＭとして、ノルボルネン及び置換ノルボルネンが挙げられるが、これらに限定されない。上述のように、環状ヘキサン環単位が、スチレンポリマーのスチレン芳香環に水素添加することによって提供され得る。環単位は、オレフィンポリマー骨格に対してペンダント状であるか、もしくはその中に組み込まれるかのいずれかである、単環状または多環状部分であってよい。そのような環状部分／構造として、シクロブタン、シクロヘキサン、またはシクロペンタン、及びこれらのうちの２つ以上の組み合わせが挙げられる。例えば、シクロヘキサンまたはシクロペンタン部分を含有する環状オレフィンポリマーは、３－シクロヘキシル－１－プロペン（アリルシクロヘキサン）及びビニルシクロヘキサンのα－オレフィンポリマーである。

【００４８】

一実施形態において、ＣＯＰは、ブタジエンとスチレンとのブロックコポリマーを生成し、次いでこれに水素添加して、好ましくは完全に水素添加して環状オレフィンブロックコポリマー（または「ＣＢＣ」）とすることによって調製されるＣＢＣである。好適なＣＢＣの非限定的な例として、完全に水素添加されたジブロック（ＳＢ）ポリマー、トリブロック（ＳＢＳ）ポリマー、及びペンタブロック（ＳＢＳＢＳ）ポリマーであるＣＢＣが挙げられる。そのようなトリブロック及びペンタブロックコポリマーでは、１種類の単位の各ブロックは同じ長さである；すなわち、各Ｓブロックは同じ長さであり、各Ｂブロックは同じ長さである。水素添加前の総分子量（M_n）は、約２５，０００～約１，０００，０００ｇ／モルである。組み込まれるスチレンの割合は、１０～９９重量％、または５０～９５重量％、または８０～９０重量％であり、その残りはブタジエンである。例えば、参照により本明細書に組み込まれるＷＯ２０００／０５６７８３（Ａ１）は、そのようなペンタブロックタイプのＣＯＰの調製を開示する。

【００４９】

他のＣＯＰは、Ｙａｍａｚａｋｉ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ａ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ，２１３（２００４）８１－８７、及びＳｈｉｎ ｅｔ ａｌ．，Ｐｕｒｅ Ａｐｐｌ．Ｃｈｅｍ．，Ｖｏｌ．７７，Ｎｏ．５，（２００５）８０１－８１４に記載される。（Ｚｅｏｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌの）Ｙａｍａｚａｋｉによる刊行物では、ＣＯＰの重合は、ノルボルネンを介する開環複分解経路に基づくものとして記載される。Ｚｅｏｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌから市販されているＣＯＰ製品は、主モノマーとしてジシクロペンタジエンに基づき、水素添加によってノルボルネン開環複分解

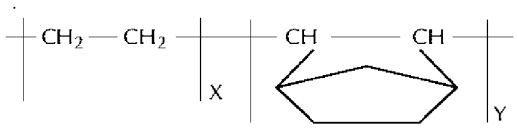
における二重結合を置換基（Ｒ）で飽和する、主鎖内に巨大な環構造を有する非晶質ポリオレフィンとして説明される。好適なであるＣＯＰの非限定的な例は、Ｚｅｏｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌから販売されているＺｅｏｎｏｒ １４２０である。

【００５０】

ＣＯＰの別の例は、Ｔｏｐａｓ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ ＧｍｂＨから市販されているＴｏｐａｓブランドの環状オレフィンコポリマーであり、これは、環状オレフィン（すなわちノルボルネン）及び線形オレフィン（例えばエチレン）に基づき、より高い環状オレフィン含有量とともに熱特性が増加する、非晶質の透明なコポリマーである。好ましくは、そのようなＣＯＰは以下の式によって表され、ｘ及びｙの値は、好適な熱可塑性ポリマーを提供するように選択される。

【００５１】

【化１】



【００５２】

ＣＯＰを含む層は、ＣＯＰから作製されるか、または２つ以上のＣＯＰの物理的ブレンド、及び１つ以上のＣＯＰとＣＯＰではないポリマーとの物理的ブレンドも含んでもよいが、但し、いかなるＣＯＰブレンドまたは組成物も、ブレンドまたは組成物全体に少なくとも２５重量％の環状オレフィン単位含有量を含むものとする。

【００５３】

一実施形態において、Ｂ層は、環状ブロックコポリマーを含む。

【００５４】

一実施形態において、Ｂ層は、ペンタブロック水素添加スチレンである環状ブロックコポリマーを含む。

【００５５】

一実施形態において、多層フィルムは、１２５℃未満のT_1ｃを有するプロピレンホモポリマーを有するＡ層を含む。プロピレンホモポリマーは、１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のＭＦＲを有する。プロピレン系ポリマーは、３５％～４５％の結晶化度を有する。Ｂ層は、１２５℃超、または１３０℃超、または１３５℃超、または１４０℃超のT_2ｇを有するＣＯＰを含む。さらなる実施形態において、（ＣＯＰ）T_2ｇ－T_1ｃ（プロピレンホモポリマー）は、１０℃超、または２０℃超である。

【００５６】

Ｃ．コア構成要素

本発明の多層フィルムのコア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含む。

【００５７】

一実施形態において、コア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５、または３０、または３３、または５０、または６０、または６５、または７０、または１００、または１２９、または１４５、または１５０、または２００～２５０、または２５７、または３００、または４００、または４５０、または５００、または１０００個の交互層を含む。

【００５８】

Ａ層及びＢ層の厚さは、同じであってもまたは異なってもよい。一実施形態において、Ａ層の厚さは、Ｂ層の厚さと同じか、または実質的に同じである。Ａ層は、１０ｎｍ～、または２０ｎｍ～、または３０ｎｍ～、または５０ｎｍ～、または７０ｎｍ～、または８０ｎｍ～、または１００ｎｍ～、または１４５ｎｍ～、または１５０ｎｍ～、または１９８ｎｍ～、または２００ｎｍ～、または２５０ｎｍ～、または２９０ｎｍ～、または３００ｎｍ～、または３５０ｎｍ～、または３９６ｎｍ～、または４００ｎｍ～、または４５

０ｎｍ～５００ｎｍ、または～６００ｎｍ、または～７００ｎｍ、または～７９２ｎｍ、または～８００ｎｍ、または～９００ｎｍ、または～１０００ｎｍの厚さを有する。Ｂ層は、１０ｎｍ～、または２０ｎｍ～、または３０ｎｍ～、または５０ｎｍ～、または７０ｎｍ～、または８０ｎｍ～、または１００ｎｍ～、または１４５ｎｍ～、または１５０ｎｍ～、または１９８ｎｍ～、または２００ｎｍ～、または２５０ｎｍ～、または２９０ｎｍ～、または３００ｎｍ～、または３５０ｎｍ～、または３９６ｎｍ～、または４００ｎｍ～、または４５０ｎｍ～５００ｎｍ、または～６００ｎｍ、または～７００ｎｍ、または～７９２ｎｍ、または～８００ｎｍ、または～９００ｎｍ、または～１０００ｎｍの厚さを有する。

【００５９】

コア構成要素に存在するＡ層及びＢ層の数は、同じであってもまたは異なってもよい。一実施形態において、Ａ層：Ｂ層の比（Ｂ層の数に対するＡ層の数）は、１：１～、または３：１～９：１である。

【００６０】

一実施形態において、コア構成要素は、Ａ層及びＢ層の６０～７０、または６５個の交互層を含み、コア構成要素は、５０：５０～、または７５：２５～９０：１０のＡ層：Ｂ層の比を有する。Ａ層は、３０ｎｍ～、または１００ｎｍ～、または２００ｎｍ～４００ｎｍ、または～５００ｎｍの厚さを有する。

【００６１】

コア構成要素は、図１に概ね図示されるような多層共押出装置を用いて生成されてもよい。複数成分多層系用のフィードブロックは、通常、異なる成分材料の層構造中にポリマー成分を組み合わせる。出発層厚（それらの相対的体積百分率）は、最終フィルムにおけるＡ及びＢ層の所望の相対的な厚さを提供するために用いられる。

【００６２】

本発明のコア構成要素は、ポリマー材料「Ａ」（生成物層Ａ）及びポリマー材料「Ｂ」（生成物層Ｂ）からなる２成分構造であり、最初に出発時の「ＡＢ」または「ＡＢＡ」層状供給流構成に共押出される（「Ａ」はＡ層を意味し、「Ｂ」はＢ層を意味する）。次いで、既知のレイヤーマルチプライヤー技術を適用して、供給流から得られた層を多層化及び薄肉化することができる。多層化は、通常、初期供給流を２つ以上のチャネルに分割し、そのチャネルを「積み重ねる」ことによって行われる。フィードブロック及び反復する同一のレイヤーマルチプライヤーを使用した多層構造内の層の総数を計算するための一般式は、$N_t = (N_I)(F)^n$であり、式中、N_tは、最終構造内の層の総数であり、N_Iは、フィードブロックによって生成される層の初期数であり、Ｆは、通常は２つ以上のチャネルの「積み重ね」である単一のレイヤーマルチプライヤーにおける多層化の回数であり；ｎは、用いられる同一の多層化の回数である。

【００６３】

２成分材料Ａ及びＢの多層構造の場合、多層化ステップ（複数可）の後にフィルムまたはシートの両側で外側の層が同じである最終フィルムまたはシートをもたらすために、３層のＡＢＡ初期構造が頻繁に用いられる。最終フィルムまたはシートのＡ層及びＢ層が略等しい厚さ及び等しい体積百分率であることが意図される場合、出発ＡＢＡ層構造の２つのＡ層はＢ層の厚さの半分であるが、多層化において一緒に組み合わせる場合、同じ層厚（２つのより薄い外側の層は除く）を提供し、体積百分率に関しては半分を構成する。見て取れるように、多層化プロセスは、出発構造を複数回分割して積み重ねるため、２つの外側のＡ層は、供給流が「積み重ねられる」たびに常に組み合わされ、その後、結局はＢ層の厚さと等しくなる。一般に、出発時のＡ層及びＢ層の厚さ（相対的体積百分率）は、最終フィルムにおけるＡ及びＢ層の所望の相対的な厚さを提供するために用いられる。層を数える目的のために、２つの隣接する同様の層の組み合せは単一の個別層のみを生成すると考えられるため、「ＡＢＡ」フィードブロック及び反復する同一のレイヤーマルチプライヤーを使用した多層構造内の「個別の」層の総数を計算するために、一般式$N_t = (2)^{(n+1)} + 1$が使用される：式中、N_tは、最終構造内の層の総数であり；３つの

初期層は、フィードブロックによって生成され；多層化は、２つのチャネルへの分割及び積み重ねであり；ｎは、用いられる同一の多層化の回数である。

【００６４】

好適な２成分共押出システム（例えば、「ＡＢ」または「ＡＢＡ」の反復）は、溶融ポンプによって共押出フィードブロックに接続された２つの３／４インチ（１９．０５ｍｍ）単軸スクリュー押出機を有する。溶融ポンプは、多層供給流における２つまたは３つの平行な層としてフィードブロック内で組み合わされる２つの溶融流を制御する。溶融ポンプの速度を調節することによって相対的な層体積（厚さ）が変化し、したがってＡ層のＢ層に対する厚さの比が変化する。フィードブロックから、供給流の溶融物が一連の多層化要素を通過する。本開示の構造の製造において溶融流をフィードブロックにポンプで送るために使用される押出機の数は、異なる成分の数と略等しいということを理解されたい。したがって、多層構造中の３成分反復セグメント（ＡＢＣ．．．）は、３つの押出機を必要とする。

【００６５】

既知のフィードブロックプロセス及び技術の例は、ＷＯ　２００８／００８８７５、米国特許第３，５６５，９８５号、米国特許第３，５５７，２６５号、及び米国特許第３，８８４，６０６号に例示され、その各々は、参照により本明細書に組み込まれる。多層化プロセスのステップは、例えば、米国特許第５，０９４，７８８号及び同第５，０９４，７９３号（参照により本明細書に組み込まれる）に示されており、熱可塑性の樹脂状物質を含有する多層フロー流を第１、第２、及び任意選択的に他の副流に分割し、複数の副流を積み重ねた様式で組み合わせ、圧縮し、それによって多層フロー流を形成することによる、多層フロー流の形成を教示している。フィルムまたはシートの生成に用いられる材料、及び所望のフィルムまたはシート構造に応じて必要な場合があるように、多層フロー流の２つ以上の層を含むフィルムもしくはシートは、コアの周囲に積み重ねられた１つ以上の略円形もしくは長方形の封入層を用いて封入する米国特許第４，８４２，７９１号によって示されるような；略円形の不均一な封入層を有する米国特許第６，６８５，８７２号によって示されるような；及び／または封入された多層化フィルムもしくはシートが環状ダイプロセスにおいて生成されるＷＯ　２０１０／０９６６０８Ａ２によって示されるような、封入技術によって提供され得る。米国特許第４，８４２，７９１号及び同第６，６８５，８７２号ならびにＷＯ　２０１０／０９６６０８Ａ２は、参照により本明細書に組み込まれる。

【００６６】

一実施形態において、コア構成要素は、Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含む。Ａ層は、３０ｎｍ～、または１００ｎｍ～５００ｎｍの厚さを有し、かつ上に開示されたようなＴ$_1$ｃを有するプロピレン系ポリマーを含む。Ｂ層は、上に開示されたようなＴ$_2$ｇを有する、ポリカーボネートまたはＣＯＰのいずれかである第２のポリマーを含む。Ａ層は、０．１～０．４０ｇ－ミル／１００インチ^2／日未満（１．５５～６．２ｇ－ミル／ｍ^2／２４時間未満）の有効水分透過率を有する。

【００６７】

一実施形態において、コア構成要素のＡ層は、１２５℃未満のＴ$_1$ｃを有するプロピレンホモポリマーを含む。さらなる実施形態において、プロピレンホモポリマーは、１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のメルトフローレートを有する。なおもさらなる実施形態において、プロピレンホモポリマーは、３５％～６０％の結晶化度を有する。

【００６８】

一実施形態において、コア構成要素の第２のポリマーは、ポリカーボネート及び環状オレフィンポリマーから選択される。

【００６９】

一実施形態において、コア構成要素のＡ層は、１２５℃未満のＴ$_1$ｃ及び１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のメルトフローレートを有するプロピレンホモポリマーを含む。Ｂ層は、１２５℃を超えるＴ$_2$ｇを有するポリカーボネートを含む。さらなる実施形態に

おいて、T_2ｇ（ポリカーボネート）－T_1ｃ（プロピレンホモポリマー）は、２０℃を超える。

【００７０】

一実施形態において、Ａ層は、２００ｎｍ～４００ｎｍの厚さを有し、またＡ層は、上に開示されたような１２５℃未満のT_1ｃを有するプロピレンホモポリマーを含む。Ｂ層は、上に開示されたような１２５℃を超えるT_2ｇを有するポリカーボネートを含む。Ａ層は、０．２～０．３ｇ－ミル／１００インチ^2／日以下（３．１～４．６５ｇ－ミル／ｍ^2／２４時間以下）の有効水分透過率を有する。

【００７１】

一実施形態において、コア構成要素は、上に開示されたような１２５℃未満のT_1ｃを有するプロピレンホモポリマーを含むＡ層を有する。Ｂ層は、１２５℃を超えるT_2ｇを有する環状オレフィンポリマーを含む。さらなる実施形態において、T_2ｇ（ＣＯＰ）－T_1ｃ（プロピレンホモポリマー）は、２０℃を超える。なおもさらなる実施形態において、環状オレフィンポリマーは、環状ブロックコポリマーである。

【００７２】

一実施形態において、Ａ層は、２００ｎｍ～４００ｎｍの厚さを有し、またＡ層は、上に開示されたような１２５℃未満のT_1ｃを有するプロピレンホモポリマーを含む。Ｂ層は、上に開示されたような１２５℃を超えるT_2ｇを有する環状ブロックコポリマーを含む。Ａ層は、０．２～０．３ｇ－ミル／１００インチ^2／日以下（３．１～４．６５ｇ－ミル／ｍ^2／２４時間以下）の有効水分透過率を有する。

【００７３】

一実施形態において、コア構成要素は、０．１ミル（２．５４マイクロメートル）～１０．０ミル（２５４マイクロメートル）の総厚さを有する。さらなる実施形態において、コア構成要素は、０．１ミル～、または０．２ミル～、または０．３ミル～、または０．４ミル～、または０．５ミル～０．８ミル、または～１．０ミル、または～１．５ミル、または～２．０ミル、または～３．０ミル、または～５．０ミル、または～７．７ミル、または～１０．０ミルの厚さを有する。

【００７４】

コア構成要素は、本明細書に開示される２つ以上の実施形態を含んでもよい。

【００７５】

Ｄ．スキン層

一実施形態において、多層フィルムは、少なくとも１つのスキン層を含む。さらなる実施形態において、多層フィルムは、２つのスキン層を含む。スキン層は、最も外側の層であり、コア構成要素の各側に１つのスキン層がある。スキン層は、互いに対向し、コア構成要素を挟む。各個々のスキン層の組成は、他のスキン層と同じであってもまたは異なってもよい。スキン層として使用することができる好適なポリマーの非限定的な例として、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリカプロラクトン、ポリアミド、ポリエステル、ポリふっ化ビニリデン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミド、エチレン－ｃｏ－アクリル酸コポリマー、ポリオキシメチレン、及びこれらのうちの２つ以上のブレンド；ならびにこれらのうちの１つ以上を含む他のポリマーとのブレンドが挙げられる。

【００７６】

一実施形態において、スキン層は、プロピレン系ポリマー、エチレン系ポリマーポリエチレン、ポリエチレンコポリマー、ポリプロピレン、プロピレンコポリマー、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、及びポリエチレン－ｃｏ－アクリル酸コポリマーを含む。

【００７７】

各スキン層の厚さは、同じであってもまたは異なってもよい。２つのスキン層は、多層フィルムの総体積の５％～、または１０％～、または１５％～２０％、または～３０％、または～３５％の厚さを有する。

【００７８】
一実施形態において、スキン層の厚さは同じである。同じ厚さの２つのスキン層は、上に記載した体積百分率で多層フィルム内に存在する。例えば、３５％のスキン層を有する多層フィルムは、各スキン層が多層フィルムの総体積の１７．５％で存在することを意味する。
【００７９】
一実施形態において、各スキン層の組成は同じであり、プロピレン系ポリマーである。さらなる実施形態において、各スキン層は、Ａ層に存在するプロピレン系ポリマーと同じプロピレン系ポリマーである。
【００８０】
一実施形態において、各スキン層は、プロピレンホモポリマーを含む。各スキン層のプロピレンホモポリマーは、０．１ｇ／１０分～、または０．５ｇ／１０分～、または１．０ｇ／１０分～、または１．５ｇ／１０分～２．０ｇ／１０分、または～２．５ｇ／１０分のＭＦＲを有する。プロピレンホモポリマーは、０．８５ｇ／ｃｃ～０．９５ｇ／ｃｃの密度を有する。プロピレンホモポリマーは、１２５℃未満、または１１５℃～、もしくは１１８℃～、もしくは１２０℃～、もしくは１２２℃～１２５℃未満の結晶化温度（$T_{1}c$）を有する。プロピレンホモポリマーは、１５５℃～、または１６０℃～１６５℃、または～１７０℃の融解温度Ｔｍを有する。プロピレンホモポリマーは、３０％～、または３５％～、または３８％～４０％～４５％、または～５０％、または～５５％、または～６０％の結晶化度を有する。
【００８１】
Ｅ．任意選択的な他の層
スキン層は、コア構成要素と直接接触していてもよい（介在層が存在しない）。代替として、多層フィルムは、各スキン層とコア構成要素との間に１つ以上の介在層を含んでもよい。本発明の多層フィルムは、任意選択的なさらなる層を含んでもよい。任意選択的な層（複数可）は、コア構成要素とスキン層（複数可）との間に位置する介在層（または中間層）であってもよい。そのような介在層（または中間層）は、単一の層、反復する層、または規則的に反復する層（複数可）であってもよい。そのような任意選択的な層は、十分な接着性を有し（または提供し）、フィルムまたはシートに所望の特性を提供する材料、例えば、タイ層、バリア層、スキン層等を含んでもよい。
【００８２】
タイ層または接着層として用いることができる好適なポリマーの非限定的な例として、オレフィンブロックコポリマー、例えば、ＩＮＴＵＮＥ（商標）（Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）の商標名で販売されるプロピレン系ブロックコポリマー、及びＩＮＦＵＳＥ（商標）（Ｔｈｅ　Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）の商標名で販売されるエチレン系ブロックコポリマー；極性エチレンコポリマー、例えば、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、及びアクリル酸エチルを含むコポリマー；アイオノマー；無水マレイン酸グラフトエチレンポリマー及びコポリマー；これらのうちの２つ以上のブレンド；ならびにこれらのうちの１つ以上を含む他のポリマーとのブレンドが挙げられる。
【００８３】
バリア層として用いることができる好適なポリマーの非限定的な例として、ポリエチレンテレフタレート、エチレンビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデンコポリマー、ポリアミド、ポリケトン、ＭＸＤ６ナイロン、これらのうちの２つ以上のブレンド；及びこれらのうちの１つ以上を含む他のポリマーとのブレンドが挙げられる。
【００８４】
上述のように、本開示による多層フィルムは、最終物品において構造または他の特性を提供する他の内部層を有するより厚みのある構造における構成要素として有利に用いることができる。例えば、スキン層は、水分バリア特性、ガスバリア特性、物理特性、及び低コストの組み合わせが適切である包装及び多くの他の用途に適したフィルムを提供するた

めに、コア構成要素のいずれかの側に有利に用いられる靱性、印刷適性等のさらなる望ましい特性を有するように選択されてもよい。本開示の別の態様において、タイ層は、本開示による多層フィルムまたはシート構造とともに使用することができる。

【００８５】

Ｆ．多層フィルム

本開示の多層フィルムは、独立型フィルムであってもよいか、または別のフィルム、積層、シート、もしくは物品の構成要素であってもよい。

【００８６】

本発明の多層フィルムは、種々の既知のフィルムもしくはシート用途のためのフィルムもしくはシートとして、またはより厚さのある構造における層として、かつ軽量及び低コストを維持するために使用されてもよい。

【００８７】

外側の表面層またはスキン層及び任意選択的な他の内部層を有する積層構造または物品においてこのように用いられる場合、本発明の多層フィルムは、異形、管、パリソン、または他の積層物品の形態を含む望ましいフィルムまたはシートの少なくとも５体積％を提供するように使用されてもよく、その残りは、最大９５体積％のさらなる外側の表面層もしくはスキン層及び／または内部層によって構成される。

【００８８】

一実施形態において、本発明の多層フィルムは、積層物品の少なくとも１０体積％、または少なくとも１５体積％、または少なくとも２０体積％、または少なくとも２５体積％、または少なくとも３０体積％を提供する。

【００８９】

一実施形態において、本発明の多層フィルムは、最大１００体積％、または８０体積％未満、または７０体積％未満、または６０体積％未満、または５０体積％未満を提供する。

【００９０】

ナノ層構造の場合、バリア特性に影響を及ぼす２つの関係が存在する：（ｉ）結晶ラメラの配向及び（ｉｉ）結晶化度％。ナノ層がより薄くなるほど、その形態は、全体的にランダムなラメラの配向を有するがエッジオン配向にあるいくつかのラメラを含む球晶から、面内ラメラに移行することが分かっている。しかしながら、配向は結晶化度と反比例するため、閉じ込めが増大するにつれて（バリアがより薄くなると）、バリアポリマーの結晶化度の程度が減少し、バリア能が低減する。さらに、多くのバリア樹脂は、閉じ込められた時に「面内」ラメラ結晶を形成せず、結晶化度％が減少するのみであるため、バリア特性が低下する。したがって、多くのバリア材料の場合、全体的な結晶化度％をできるだけ高く維持し、球晶状結晶中の「エッジオン」ラメラを減少させることが必要である。

【００９１】

特定の理論に束縛されるものではないが、出願者は、ナノ層構造における切断された球晶の形成がバリア能を予想外に最適化することを発見した。（１）層厚の制御ならびに（２）バリア及び拘束性構成要素の選択により、水分透過率における予想外の改良を示す切断された球晶形態を有するナノ層を得ることができる。

【００９２】

「球晶」は、多くの半結晶性ポリマーに観察される上部構造であり、中央の核形成点から放射状に広がる分岐結晶ラメラからなる。球晶の成長が制約されない場合、球晶は、他の球晶と衝突するまで、球として半径方向に対称的に成長する。球晶におけるラメラの方向は、平均してランダムである。「切断された球晶」は、球晶が成長するフィルムの厚さによって少なくとも一次元で制約された球晶である。フィルムを水平面で成長させた場合、成長は上部及び下部で（水平面に対して垂直に）停止する一方で、フィルムに対してより平行な成長は、別の球晶（同様に拘束層によって切断されている）に出会うまで、閉じ込められてない例におけるように継続する。切断された球晶は対称的ではなく、ラメラ配向は、平均して、もはやランダムではない。切断された球晶は、反対側の拘束層を用いて

球晶の上の部分及び下の部分を排除することによって形成される。切断された球晶は、フィルムの水平面と比較して、その方向に対してより垂直な構成要素を有するラメラを有する。

【００９３】

特定の理論に束縛されるものではないが、出願者は、ナノ層構造における切断された球晶の形成がバリア能を予想外に最適化することを発見した。（１）層厚の制御ならびに（２）バリア及び拘束性構成要素の選択により、有効水分透過率及び有効酸素透過率の両方における予想外の改良を示す切断された球晶の配向を有するナノ層を得ることができる。

【００９４】

ベンチマークとして、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）バリアは、面内結晶ラメラに起因して最も薄い層による低い透過速度から始まり、次いで、層厚が増加するにつれてバルクポリマーの透過速度まで上昇するという関係を示す。

【００９５】

対照的に、ポリエチレンの場合、ナノ層フィルムにおける小さい層厚では、バルクの透過速度を上回る透過速度の減少を引き起こさないエッジオン結晶ラメラが存在することが分かっている。例えば、Ｐａｎ　ｅｔ　ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍ．Ｐｈｙｓ．，２８　１１０５（１９９０）を参照されたい。

【００９６】

出願者は予想外に、プロピレン系ポリマー（そして特にプロピレンホモポリマー）が３０ｎｍ～１０００ｎｍ、そして特に１００ｎｍ～５００ｎｍの層厚で最適な透過速度を示すナノ層構成を発見し、作製した。

【００９７】

プロピレン系ポリマー（バリアポリマーＡ層）は、プロピレン系ポリマーがポリカーボネートまたはＣＯＰ（Ｂ層）によって拘束されると、活性な表面（界面）核形成に起因して「エッジオン」ラメラ構造を形成する。出願者は、最適な層厚（１００ｎｍ～５００ｎｍ）では、ラメラ構造のエッジオン部分が球晶から除去され（または切断され）、球晶構造の残りの部分の結晶化度が減少しない状態になることを発見した。出願者の切断された球晶構造は、非拘束系におけるランダムに配向されたラメラ構造（雪の結晶）と比較して、「エッジオン」ラメラ（バリアとして不向き）に対する「面内」ラメラ（バリアに向いている）の比を増加させる。この切断された球晶構造は、配向と結晶化度の間で予想外にバランスを見出し、有効水分透過率及び有効酸素透過率の両方における相乗的な改良を示す。

【００９８】

Ｇ．物品

本開示は、物品を提供する。一実施形態において、本発明の多層フィルムは、物品の構成要素である。好適な物品の非限定的な例として、積層構造、ダイ成形物品、熱成形物品、真空成形物品、または圧力成形物品が挙げられる。他の物品として、管、パリソン、及びビンまたは他の容器等の中空成形物品が挙げられる。

【００９９】

試験方法

結晶化度パーセント、融解温度、Ｔｍ、結晶化温度（Ｔｃ）、及びガラス遷移温度（Ｔｇ）のそれぞれを、以下に記載する示差走査熱量測定（ＤＳＣ）の様式によって測定する。

【０１００】

ＤＳＣ

示差走査熱量測定（ＤＳＣ）は、広い温度範囲にわたってポリマーの溶融、結晶化、及びガラス遷移挙動を測定するために使用することができる。例えば、ＲＣＳ（冷蔵冷却システム）及びオートサンプラーを備えたＴＡ　ＩｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓのＱ１０００　ＤＳＣを使用してこの分析が行われる。試験中、５０ｍｌ／分の窒素パージガス流が使用される。各サンプルを約１７５℃で溶融プレスして薄いフィルムにし、次いで、溶融したサ

ンプルを室温（約２５℃）まで空冷する。冷却したポリマーから３～１０ｍｇ、直径６ｍｍの試料を抽出し、重量を量り、軽量のアルミニウムパン（ｃａ　５０ｍｇ）に入れ、圧着して閉じる。次いで、分析を行ってその熱特性を決定する。

【０１０１】

サンプルの温度を上下させて熱流対温度プロファイルを作成することによりサンプルの熱挙動を決定する。最初に、サンプルを１８０℃まで急速に加熱し、その熱履歴を除去するために３分間等温に保持する。次いで、サンプルを１０℃／分の冷却速度で－４０℃まで冷却し、３分間－４０℃に保持する。次いで、サンプルを１０℃／分の加熱速度で１８０℃まで加熱する（これは「第２の加熱」ランプである）。冷却曲線及び第２の加熱曲線を記録する。結晶化の最初から－２０℃までベースラインの終点を設定することにより冷却曲線を分析する。－２０℃から溶融の終了までベースラインの終点を設定することにより加熱曲線を分析する。決定される値は、推定される融解開始点Ｔｍ、及び推定される結晶化開始点Ｔｃ、融解熱（$Ｈ_{ｆ}$）（ジュール／グラム）、及び下の方程式を使用してポリエチレンサンプルについて計算される結晶化度％である：

結晶化度％＝（（$Ｈ_{ｆ}$）／２９２Ｊ／ｇ）×１００

【０１０２】

融解熱（$Ｈ_{ｆ}$）及びピーク融解温度は、第２の加熱曲線から報告される。ピーク結晶化温度は、冷却曲線から決定される。

【０１０３】

融点Ｔｍは、最初に融解転移の開始と終了の間にベースラインを引くことによってＤＳＣ加熱曲線から決定される。次いで、融解ピークの低温側のデータに対する接線を引く。この線がベースラインと交差する場所が、推定される融解開始点（Ｔｍ）である。これは、Ｂ．Ｗｕｎｄｅｒｌｉｃｈ　ｉｎ　Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，２^{ｎｄ}　ｅｄｉｔｉｏｎ，Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ，１９９７，Ｅ．Ｔｕｒｉ　ｅｄ．，ｐｇｓ　２７７　ａｎｄ　２７８に記載される通りである。

【０１０４】

結晶化温度Ｔｃは、上記のようにＤＳＣ冷却曲線から決定されるが、但し、接線は結晶化ピークの高温側に引かれる。この接線がベースラインと交差する場所が、推定される結晶化開始点（Ｔｃ）である。

【０１０５】

ガラス遷移温度Ｔｇは、ＤＳＣ加熱曲線によって決定され、サンプルの半分が、Ｂ．Ｗｕｎｄｅｒｌｉｃｈ　ｉｎ　Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，２^{ｎｄ}　ｅｄｉｔｉｏｎ，Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ，１９９７，Ｅ．Ｔｕｒｉ　ｅｄ．，ｐｇ　２７８　ａｎｄ　２７９に記載されるように液体熱容量を得た。ガラス遷移領域の下側及び上側からベースラインを引き、Ｔｇ領域を通して推定する。サンプルの熱容量がこれらのベースラインの間の途中にある温度がＴｇである。

【０１０６】

密度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　７９２に従って測定する。

【０１０７】

有効透過率（Ｐｅｆｆ）以下の方程式（Ｉ）を使用して、個々のバリア層について有効透過率（水分及び酸素）を計算する：

【０１０８】

【数１】

方程式Ｉ

$$P_B = V_B\left(\frac{1}{P} - \frac{1 - V_B}{P_c}\right)^{-1}$$

【０１０９】

式中、Ｐは、ナノ層構成要素の透過率であり、$Ｖ_{Ｂ}$及び$Ｖ_{Ｃ}$は、それぞれバリア及び閉じ込めポリマーの体積分率であり、$Ｐ_{Ｂ}$及び$Ｐ_{Ｃ}$は、それぞれバリア及び閉じ込めポリマーの透過率である。有効水分透過率は、ｇ－ミル／１００インチ^{2}（ｉｎ^{2}）／日及びｇ－ミル／メートル^{2}（ｍ^{2}）／２４時間（時間）として測定する。

【０１１０】

メルトフローレート（ＭＦＲ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８、条件２８０℃／２．１６ｋｇ（ｇ／１０分）に従って測定する。

【０１１１】

メルトインデックス（ＭＩ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇ（ｇ／１０分）に従って測定する。

【０１１２】

水分透過率は、最初に、所与のフィルムの厚さについて水蒸気透過速度（ＷＶＴＲ）を測定することによって実行される正規化された計算である。ＷＶＴＲは３８℃で測定し、１００％相対湿度及び１ａｔｍの圧力はＭＯＣＯＮ　Ｐｅｒｍａｔｒａｎ－Ｗ　３／３１を用いて測定する。Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ　ｏｆ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙが認可する、既知の水蒸気輸送特性の厚さ２５μｍのポリエステルフィルムを用いて機器を較正する。試料を調製し、ＡＳＴＭ　Ｆ１２４９に従ってＷＶＴＲを行う。

【０１１３】

酸素透過率は、最初に、所与のフィルムの厚さについて酸素透過速度（ＯＴＲ）を測定することによって実行される正規化された計算である。ＯＴＲは２３℃で測定し、０％相対湿度及び１ａｔｍの圧力はＭＯＣＯＮ　ＯＸ－ＴＲＡＮ　２／２０を用いて測定する。Ｎａｔｉｏｎａｌ　Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ　ｏｆ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙが認可する、既知の$Ｏ_{2}$輸送特性のＭｙｌａｒフィルムを用いて機器を較正する。試料を調製し、ＡＳＴＭ　Ｄ　３９８５に従ってＯＴＲを行う。次に、以下の実施例において、本開示のいくつかの実施形態を詳細に説明する。

【実施例】

【０１１４】

本発明の実施例において、ポリカーボネートまたは環状オレフィンポリマー拘束層とともに共押出されたプロピレン系ポリマーバリア層（すなわち、プロピレンホモポリマー）から、（「対照」であるという記載のない限り）本開示による実験フィルムを調製した。

【０１１５】

表１は、プロピレン系ポリマー材料について要約しており、商標名、密度、Ｔｃ、Ｔｍ、及びＭＦＲを提供する。プロピレン系ポリマー材料ＰＰ１５７２は、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌから市販されている。

【０１１６】

【表１】

表1－プロピレン系ポリマー

プロピレン系ポリマー	商標名	密度（g／cc）	Tc（℃）	Tm（℃）	MFR（g／10分）、230℃／2．16kg	結晶化度％	水分透過率
プロピレンホモポリマー(PP1)	PP1572	0．90	118	162	2．1	～40	0．5＋（7．75＊）

＋水分透過率－g－ミル／100インチ^2／日

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１１７】

表２は、ポリカーボネートを要約している。ポリカーボネートはＡＰＥＣ　１７４５であり、これはＢａｙｅｒから市販されている。

【０１１８】

【表２】

表2－ポリカーボネートポリマー

ポリカーボネート	商標名	密度（g／cc）	Tg（℃）	MFR(g／10分)、230℃／2．16kg	結晶化度％	水分透過率
PC1	APEC1745	1．17	172	17．0	該当なし	16．5＋（225．75＊）

＋水分透過率－g－ミル／100インチ^2／日

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１１９】

表３は、ＣＯＰ材料について要約しており、商標名、密度、環単位、環単位の重量百分率、対照フィルムを提供する。ＣＯＰ材料ＨＰ０３０は、Ｔａｉｗａｎ　Ｒｕｂｂｅｒ　Ｃｏｍｐａｎｙから市販されている。

【０１２０】

【表３】

表3－COP

COP	商標名	密度（g／cc）	MFR（g／10分）、280℃／2．16kg	環状オレフィン単位	環状オレフィン単位の重量％		水分透過率
環状ブロックコポリマー1（CBC1）	HP030	0．941	39	ペンタブロック水素添加スチレン	＞40％		1．1＋（17．05＊）

＋水分透過率－g－ミル／100インチ^2／日

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１２１】

ＰＰ１（バリア層）及びＰＣ１またはＣＢＣ１（拘束層）のいずれかが交互になった３３個、６５個、１２９個、及び２５７個の薄層を有する実験フィルムを調製する：得られる最終的な層厚は、フィルムをドローダウンした最終的な厚さによって提供される。公称フィルム厚さ（「公称フィルム厚さ」）、公称ＰＰ１層厚、公称拘束層厚、及び総スキン層体積百分率（両方のスキン層を含む）を、下の表４Ａ～４Ｃ及び５Ａ～５Ｂに提供する。以前に説明したように、また図１に示すように、本発明の多層フィルムは、フィードブロックプロセスによって作製される。

【０１２２】
コア構成要素は、ポリマーＡ（ＰＰ１）及びポリマーＢ（拘束層ＰＣ１またはＣＢＣ１）から作製され、溶融ポンプによって（上に記載したような）ＢＡＢフィードブロック構成を有する共押出フィードブロックに接続された２つの３／４インチ（１９．０５ｍｍ）単軸スクリュー押出機によって押出される。溶融ポンプは、フィードブロック内で組み合わされる２つの溶融流を制御する：溶融ポンプの速度を調節することによって、相対的な層厚、すなわち、Ａ対Ｂの比を変化させることができる。フィードブロックは、表に示すＡ：Ｂの総体積比でＢがＡ層のどちらかの側で等しい厚さのＢ層に分割したＢＡＢ構成における３つの平行な層として供給流をレイヤーマルチプライヤーに供給する。次いで、７回の多層化が用いられ、それぞれが、流れを２つのチャネルに分割して積み重ね、３３個、６５個、１２９個、または２５７個の交互になった個別のミクロ層を有する最終フィルムを提供する。さらなる押出機によって、最終フィルムの約３４または５０体積パーセントであるＰＰ１のスキン層が各表面に提供される（フィルムの各側に１７または２５体積％）。

【０１２３】
２つのポリマー溶融物の粘度を確実に合わせるために、マルチプライヤー生成物の全ての流れ及び層について、押出機、マルチプライヤー、及びダイの温度を２４０℃に設定する。マルチプライヤー押出成形物は、８０℃の温度を有する冷却ロールまで２０ミルのダイ間隔を有する平坦な１４インチ（３５．５ｃｍ）のダイから押出されるが、ダイと冷却ロールとの間にほとんどエアギャップがなく、比較的迅速なフィルムの冷却を提供する。全体的な流速は約３１ｂ／時間（１．３６ｋｇ／時間）である。

【０１２４】
クライオウルトラミクロトーム（ＲＭＣのＭＴ６０００－ＸＬ）を用いて、包埋されたフィルムを－７５℃で厚さを通して薄切し、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて断面を調べ、層及び層内の形態を可視化する。Ｎａｎｏｓｃｏｐｅ　ＩＩＩａ　ＭｕｌｔｉＭｏｄｅ走査プローブ（Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）のタッピングモードを用いて、位相及び高さの画像または断面を空気中、周囲温度で同時に記録する。いくらかの不均一性が認められるものの、平均層厚は、フィルムの厚さ、組成比、及び層の総数から計算される公称層厚に極めて近いことが観察される。

【０１２５】
対照フィルム（１ミル、２５ミクロン）をＰＰ１、樹脂から押出し、有効水分透過率の対照値について以下に記載するように検査する。

【０１２６】
【表４Ａ】

表4A、4B、4C－Peff、PP1／PC1の水分透過率

表4A

PP1／PC1	PP(Tc～118℃)は、PC(Tg～172℃)によって拘束される。			
材料	Tm／Tg	Tc	結晶化度％	水分透過率＋
PP1　1572対照(1ミル)	162	118	～40	0.50±0.01(7.75＊)
PC1対照(1ミル)	172	／	／	16.5(225.75＊)

＋g－ミル／100インチ^2／日

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１２７】

【表４Ｂ】

表4B

公称PP1層厚(nm)	PP1水分バリアPeff＋	PPの結晶化度%	サンプル情報	全体的な組成(PP1／PC1)
99	0．37(5．74＊)	38	257個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17
145	0．37(5．74＊)	38	129個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
198	0．35(5．42＊)	39	129個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17
290	0．26(4．03＊)	39	65個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
396	0．3(4．65＊)	39	65個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17
580	0．32(4．96＊)	38	33個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
792	0．35(5．42＊)	39	33個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17

＋Peff－－水分バリア－PP1(g－ミル／100インチ^2／日)

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１２８】

ＰＰ１層厚が２９０ｎｍであるとき、計算されるＰＰ１層は、ＰＰ１対照と比較して水分透過率の～２倍の改良を示す。

【０１２９】

【表４Ｃ】

表4C

押出後延伸の後(延伸比2×2、150C)、PP1対照、Peff＝0．35g．ミル／100インチ^2／日

公称PP1層厚(nm)	PP1水分バリアPeff＋		サンプル情報	全体的な組成(PP1／PC1)
99	0．23(3．56＊)		257個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17
145	0．23(3．56＊)		129個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
198	0．2(3．1＊)		129個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17
290	0．12(1．86＊)		65個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
396	0．16(2．48＊)		65個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17
580	0．2(3．1＊)		33個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
792	0．21(3．2＊)		33個の層、PP1[PP1／PC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	83／17

＋Peff－－水分バリア－PP1(g－ミル／100インチ^2／日)

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１３０】

【表５Ａ】

表5A及び5B－PP1／CBC1のPeff

表5A

PP1（Tc～118℃）は、CBC1（Tg～143℃）によって拘束される。

PP1／CBC1

公称PP1層厚（nm）	PP1水分バリアPeff＋		サンプル情報	全体的な組成（PP1／CBC1）
99	0．32（4．96＊）		257個の層、PP1[PP1／CBC1]PP1＝17[49．5／16．5]17	87．5／12．5
145	0．31（4．80＊）		129個の層、PP1[PP1／CBC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
290	0．22（3．41＊）		65個の層、PP1[PP1／CBC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5
580	0．31（4．80＊）		33個の層、PP1[PP1／CBC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5

＋Peff－－水分バリア－PP1（g－ミル／100インチ^2／日）

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１３１】

ＰＰ層厚が２９０ｎｍであるとき、正規化されたＰＰ層の水分透過率は、押出されたＰＰ対照と比較して～２倍の改良を示した。

【０１３２】

【表５Ｂ】

表5B

押出後延伸の後（延伸比4×4、150C）、PP1対照＝0．16g．ミル／100インチ^2／日

公称PP1層厚（nm）	水分バリアPeff、PP1（g－ミル／100インチ^2／日）		サンプル情報	全体的な組成（PP1／CBC1）
163	0．12（1．86＊）		65個の層、PP1[PP1／CBC1]PP1＝25[37．5／12．5]25	87．5／12．5

延伸後、その改良は、押出されたPP1対照と比較して約4倍である。

＊g－ミル／m^2／24時間

【０１３３】

水分透過率のＰｅｆｆの計算（ｇ－ミル／１００インチ^2／日）：

【０１３４】

【数２】

Ｐｅｆｆバリアポリマー＝ $$P_B = V_B\left(\frac{1}{P} - \frac{1-V_B}{P_C}\right)^{-1}$$

【０１３５】

この方程式は、以下のように３材料系（バリアポリマー、拘束性ポリマー、スキン材料）に拡張することができる：

【０１３６】

【数３】

$$P_{\mathrm{eff,PP}} = V_{PP}\left(\frac{1}{P} - \frac{V_c}{P_c} - \frac{V_{スキン}}{P_{スキン}}\right)^{-1}$$

【０１３７】
水分透過率の計算：
【０１３８】
【数４】

$$P = \left(\frac{\emptyset_A}{P_A} + \frac{1-\emptyset_A}{P_B}\right)^{-1}$$

【０１３９】
この方程式は、３材料系にも拡張することができる：
【０１４０】
【数５】

$$P = \left(\frac{\emptyset_B}{P_B} + \frac{\emptyset_C}{P_C} + \frac{\emptyset_{スキン}}{P_{スキン}}\right)^{-1}$$

【０１４１】
水分透過率
Ａ．表５Ａ中の厚さ２９０ｎｍのＰＰ１（バリア）及びＣＢＣ１（拘束性）の例に関する計算（ＰＰ１／ＣＢＣ１の場合）
（１）測定された水分透過率＝０．３５
（２）Ｐｅｆｆの計算：Ｐｅｆｆ、ＰＰ１＝０．３７５（１／０．３５－０．１２５／１．１－０．５／０．５）＾－１＝０．２２（入力値：ミクロ層コア内のＰＰ１の体積＝０．３７５（３７．５％）、全体的なフィルムの水分透過率（測定値）＝０．３５、ＣＢＣ１の体積＝０．１２５、ＣＢＣ１の透過率＝１．１、ＰＰ１スキンの体積＝０．５、及びスキンＰＰ１の透過率＝０．５）
Ｂ．表４Ｂ中の厚さ２９０ｎｍのＰＰ１（バリア）及びＰＣ１（拘束性）の例に関する計算（ＰＰ１／ＰＣ１の場合）
（１）測定された水分透過率＝０．４０
（２）Ｐｅｆｆの計算：Ｐｅｆｆ、ＰＰ１＝０．３７５（１／０．４０－０．１２５／１６．５－０．５／０．５）＾－１＝０．２６（入力値：ミクロ層コア内のＰＰ１の体積＝０．３７５（３７．５％）、全体的なフィルムの水分透過率（測定値）＝０．４０、ＰＣ１の体積＝０．１２５、ＰＣ１の透過率＝１６．５、ＰＰ１スキンの体積＝０．５、及びスキンＰＰ１の透過率＝０．５）
【０１４２】
必要なだけ多くの構成要素に対応するように、シリーズモデルを以下に示すように拡張することができる：
【０１４３】
【数６】

$$\frac{1}{P} = \frac{\emptyset_1}{P_1} + \frac{\emptyset_2}{P_2} + \frac{\emptyset_3}{P_3} \ldots\ldots$$

【０１４４】
式中、Ｐ＝多層フィルムの測定された透過率であり、

Φ_i＝ポリマーｉの体積分率であり、
P_i＝ポリマーｉの透過率である。

【０１４５】

出願者は、切断された球晶構造を有する１００ｎｍ～５００ｎｍのＰＰ１バリアが有効水分透過率の予想外の低下（すなわち、改良されたバリア特性）を示すことを発見した。有効水分透過率は、ミクロ層によって～２倍、延伸後に～４倍、対照よりも改善された。

【０１４６】

本開示は、本明細書に含まれる実施形態及び例に限定されるのではなく、実施形態の一部及び異なる実施形態の要素の組み合わせを含むこれらの実施形態の改変された形態を、以下の特許請求の範囲の範囲内に含まれるものとして含むことを特に意図する。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項１．

Ａ層及びＢ層の１５～１０００個の交互層を含むコア構成要素を含み、

Ａ層は、３０ｎｍ～１０００ｎｍの厚さを有し、結晶化温度（T_1c）を有するプロピレン系ポリマーを含み、

Ｂ層は、$T_1c < T_2g$であるガラス遷移温度（T_2g）を有する第２のポリマーを含み、

Ａ層は、０．４０ｇ－ミル／１００インチ^2／日未満の有効水分透過率を有する、共押出多層フィルム。

項２．

Ａ層は、３０ｎｍ～５００ｎｍの厚さを有する、項１に記載の前記多層フィルム。

項３．

Ａ層は、１２５℃未満のT_1cを有するプロピレンホモポリマーを含む、項１または２のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項４．

前記プロピレンホモポリマーは、１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のメルトフローレートを有する、項１～３のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項５．

前記プロピレンホモポリマーは、３５％～６０％の結晶化度を有する、項１～４のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項６．

前記第２のポリマーは、ポリカーボネート及び環状オレフィンポリマーからなる群から選択される、項１～５のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項７．

Ａ層は、１２５℃未満のT_1c及び１．５ｇ／１０分～２．５ｇ／１０分のメルトフローレートを有するプロピレンホモポリマーを含み、

Ｂ層は、１２５℃を超えるT_2gを有するポリカーボネートを含む、項１～６のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項８．

$T_2g - T_1c$は、２０℃を超える、項１～７のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項９．

Ａ層は、２００ｎｍ～４００ｎｍの厚さを有し、またＡ層は、０．２～０．３ｇ－ミル／１００インチ^2／日以下の有効水分透過率を有する、項１～８のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項１０．

Ａ層は、１２５℃未満のT_1cを有するプロピレンホモポリマーを含み、

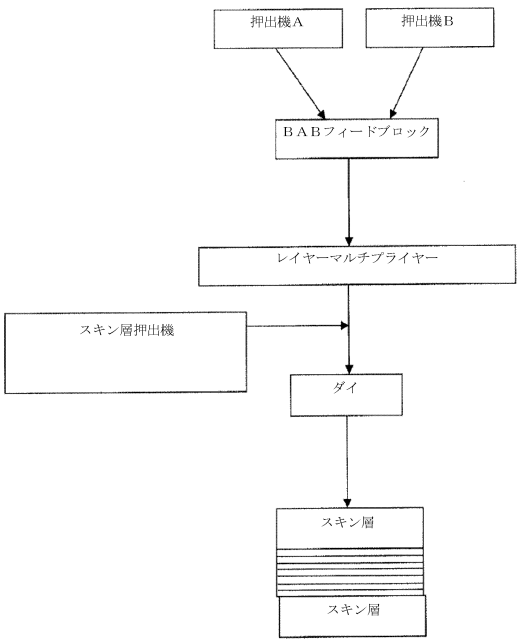
Ｂ層は、１２５℃を超えるT_2gを有する環状オレフィンポリマーを含む、項１～６のいずれかに記載の前記多層フィルム。

項１１．

$T_2g - T_1c$は、２０℃を超える、項１０に記載の前記多層フィルム。

項１２．
前記環状オレフィンポリマーは、環状ブロックコポリマーである、項１０に記載の前記多層フィルム。
項１３．
前記環状ブロックコポリマーは、ペンタブロック水素添加スチレンを含む、項１２に記載の前記多層フィルム。
項１４．
Ａ層は、２００ｎｍ～４００ｎｍの厚さを有し、またＡ層は、０．２～０．３ｇ－ミル／１００インチ^2／日以下の有効水分透過率を有する、項１０に記載の前記多層フィルム。
項１５．
前記コア構成要素は、０．１ミル～１０．０ミルの厚さを有する、項１～１４のいずれかに記載の前記多層フィルム。
項１６．
少なくとも１つのスキン層を含む、項１～１５のいずれかに記載の前記多層フィルム。
項１７．
前記スキン層は、プロピレン系ポリマーを含む、項１６に記載の前記多層フィルム。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
B29L	*7/00*	*(2006.01)*	B29L	7:00
B29L	*9/00*	*(2006.01)*	B29L	9:00

(74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
(72)発明者 スティーブン・アール・ジェンキンス
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４６９８４ トラバース・シティー ウエスト・１１番・ストリート ５０１
(72)発明者 チャン・ドン・リー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６４０ ミッドランド シェード・ドライブ ６００９
(72)発明者 ジョセフ・ドゥーリー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６４２ ミッドランド イースト・ハバード・ロード ３６４５
(72)発明者 ドナルド・イー・カークパトリック
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レイク・ジャクソン カウンティー・ロード・３７３ １７１
(72)発明者 バーナード・イー・オビ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７４５９ ミズーリ・シティ ダブズ・ヤード ８６０６

審査官 市村 脩平

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１０／０１４３７０９（ＵＳ，Ａ１）
特開２０００－３３４８９０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１１１８２２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１５７０３３（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５４０３００（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０９６６０８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ４７／００－４７／９６
Ｂ３２Ｂ１／００－４３／００
Ｂ６５Ｄ６５／００－６５／４６