

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-520640

(P2017-520640A)

(43) 公表日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 23/26 (2006.01)	C08L 23/26	4F100
B32B 27/32 (2006.01)	B32B 27/32	C 4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2016-569840 (P2016-569840)	(71) 出願人	599115550 クライオバツク・インコーポレイテッド アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2 9334-0464、ダンカン、ビルディ ング・エイ、ロジャーズ・ブリッジ・ロー ド・100
(86) (22) 出願日	平成27年5月28日 (2015.5.28)	(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月24日 (2017.1.24)	(72) 発明者	ザナボーニ、ジュリアーノ イタリア国、28069・トレカテ (ノバ ーラ)、ピア・ターナロ・4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/061911	(72) 発明者	フーザルポリ、フラビオ イタリア国、20017・ロー (ミラノ) 、ピア・プレニャーナ・11
(87) 国際公開番号	W02015/181333		
(87) 国際公開日	平成27年12月3日 (2015.12.3)		
(31) 優先権主張番号	14170434.6		
(32) 優先日	平成26年5月28日 (2014.5.28)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

本発明は、ポリマーブレンドおよび前記ポリマーブレンドでできた少なくとも1つの層を含む多層熱収縮性フィルムに関し、物品、特に食品を包装するに有用な、バッグ、パウチなどのような前記フィルムでできたフレキシブル容器に関する。本発明は、そうした多層熱収縮性フィルムを製造する方法にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを 50 重量% から 85 重量%、好ましくは 60 重量% から 80 重量%、より好ましくは 65 重量% から 75 重量%；
6% から 15%、好ましくは 8% から 13% の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくとも 1 つの改質エチレンおよび酢酸ビニルコポリマーを 50 重量% から 15 重量%、好ましくは 40 重量% から 20 重量%、より好ましくは 35 重量% から 25 重量% 含むポリマーブレンド。

【請求項 2】

改質エチレン - オレフィンコポリマーが、改質異種ポリマーおよび均質ポリマーの中から選択され、好ましくは、改質直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、改質直鎖状中密度ポリエチレン (LMDPE) ならびに改質超低密度およびウルトラ低密度ポリエチレン (VLDPPE および ULDPPE) から選択される、および / または、

改質エチレンおよび酢酸ビニルコポリマーが、好ましくはマレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸またはフマル酸の無水物の中から選択される無水物官能基を有するものの中から選択される、請求項 1 に記載のブレンド。

【請求項 3】

改質エチレン - オレフィンコポリマーが、その上にグラフト化されおよび / またはそれと共重合されおよび / またはそれとブレンドされている少なくとも 1 つの無水物官能基を含むエチレン - オレフィンコポリマーであり、前記無水物官能基が、好ましくはマレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸およびフマル酸の無水物の中から選択される、請求項 1 または 2 に記載のブレンド。

【請求項 4】

改質エチレン - オレフィンコポリマーの密度が、0.905 g / cc から 0.927 g / cc、好ましくは 0.910 g / cc から 0.920 g / cc の範囲であり、および / または 190、2.16 kg で測定 (ASTM D1238) した前記改質エチレン - オレフィンコポリマーのメルトフローインデックスが 2 から 10 g / 10 min の範囲であり、好ましくは少なくとも 3 g / 10 min、より好ましくは少なくとも 4 g / 10 min である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のブレンド。

【請求項 5】

改質エチレンおよび酢酸ビニルコポリマーのメルトフローインデックスが、2.0 から 5.5 g / 10 min、好ましくは 2.5 から 4.5 g / 10 min (ASTM D1238 により、190、2.16 kg で測定して) の範囲であり、および / またはその融点が好ましくは 87 から 100 である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のブレンド。

【請求項 6】

0.910 から 0.920 g / cc の密度を有する少なくとも 1 つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを 65 重量% から 75 重量%、および
6% から 15%、より好ましくは 8% から 13% の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくとも 1 つの改質エチレンおよび酢酸ビニルコポリマーを 35 重量% から 25 重量% 含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のブレンド。

【請求項 7】

少なくとも：

第 1 の外側ヒートシール性層 a)、

第 1 の表面および第 2 の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) を含む、内側バリヤ層 (b)；

前記内側バリヤ層の第 1 の表面または第 2 の表面と直接接着して配置されている、少なくとも 1 つのタイ層 (c)

を含む多層熱収縮性フィルムであって、前記タイ層 (c) が、請求項 1 から 6 に記載のポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなることを特徴とする、多層熱収縮性フィル

10

20

30

40

50

ム。

【請求項 8】

85 での全フリー収縮率が、少なくとも 40%、好ましくは少なくとも 50%、より好ましくは少なくとも 60%である、請求項 7 に記載のフィルム。

【請求項 9】

OTR (ASTM D-3985 に従って 23 および 0% R.H. で) が、 $100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満、好ましくは $80 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満であり、または 120 から $450 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、より好ましくは 180 から $450 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ の範囲である、請求項 7 または 8 に記載のフィルム。

10

【請求項 10】

収縮後でのヘイズ値 (明細書中で報告したようにして調製されたサンプルについて ASTM D1003 に従って測定) が、40% 未満、30% 未満、好ましくは 25% 未満、より好ましくは 15% 未満、最も好ましくは 10% 未満である、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 11】

内側バリヤ層 (b) の前記第 1 および第 2 の表面上にそれぞれ直接接着された少なくとも 2 つのタイ層 (c) を有し、前記タイ層が、請求項 1 から 6 に記載のポリマーブレンドを含み、好ましくは同じ組成を有する、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項 12】

ポリエステル、ポリアミドおよびスチレンベースのポリマーならびにそれらのブレンドからなる群から選択されるポリマーを含む、少なくとも 1 つの硬い樹脂層 (d) をさらに含む、請求項 7 から 11 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 13】

ポリエステル含有層が第 2 の外側層として存在する、請求項 12 に記載のフィルム。

【請求項 14】

全フィルム中のポリエステルの重量パーセントが 3 から 50%、好ましくは 4 から 40%、より好ましくは 5 から 30% の範囲であり、および / または

全フィルム中のポリアミドの重量パーセントが 5 から 55%、好ましくは 10 から 50%、より好ましくは 15 から 47% の範囲であり、および / または、

30

全フィルム中のポリアミド含有層とポリエステル含有層の重量パーセントの和が、少なくとも 20%、好ましくは少なくとも 30%、少なくとも 40% であり、多くとも 65%、好ましくは多くとも 60% であり、より好ましくは 40 から 55% である、請求項 12 または 13 に記載のフィルム。

【請求項 15】

ポリエステルが、芳香族ポリエステルであり、好ましくは、ポリ (エチレン 2, 6 - ナフタレート)、ポリ (ブチレンテレフタレート)、ポリ (エチレンテレフタレート)、および 1 つ以上のジカルボン酸を 1 つ以上のジヒドロキシアルコールと反応させることによって得られるコポリエステル (PETG のような) から選択され、より好ましくはポリ (エチレンテレフタレート) およびそのコポリマーである、請求項 12 から 14 のいずれか一項に記載のフィルム。

40

【請求項 16】

少なくとも 1 つのポリアミド含有層が存在し、前記ポリアミドが、好ましくは、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドのブレンド、より一層好ましくは、PA6/66 (ポリ - カプロラクタム / ヘキサメチレンジアミン / アジピン酸) と PA6I/6T (ポリ - ヘキサメチレンジアミン / イソフタル酸 / テレフタル酸) のブレンドからなる、請求項 12 から 15 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 17】

任意選択的に改質されたアクリレートベースのポリマー、エチレン - 酢酸ビニル (E V

50

A) またはポリオレフィンを含む1つ以上の追加の層(e)をさらに含む、請求項7から16のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項18】

以下の層の配列：

a / c / d / c / b / c / e / d / e / d

を有し、ここで、

層a) が第1の外側ヒートシール性層であり、

層b) が、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)を含む内側バリヤ層であり、

層c) が、請求項1から5に記載のポリマーブレンドを含むタイ層であり、

内層d) が、ポリアミドを含む硬い樹脂層であり、

外側層d) が、ポリエステルを含む第2の外側層であり、

層e) が、改質エチレン-酢酸ビニル(EVA)を含む追加の層である、

請求項12から17のいずれか一項に記載のフィルム。

10

【請求項19】

請求項7から18に記載のフィルムを製造するための方法であって、

少なくとも、

第1の外側ヒートシール性層(a)、

第1の表面および第2の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)を含む、内側バリヤ層(b)；

内側バリヤ層の第1の表面上または第2の表面上に配置され、請求項1から6に記載のポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなる、少なくとも1つのタイ層(c)；

を含むチューブ状基材を、丸ダイスを通して共押しするステップ；

押し後に、5から15、好ましくは7から10の温度で、そうしたチューブ状基材をクエンチするステップ；

前記基材を残りのすべての層で押しコーティングし、それによって非配向チューブ状フィルムを得るステップ；

5から30、好ましくは8から25の温度でそうした非配向チューブ状フィルムをクエンチするステップ；

それらの層を構成するすべてのポリマー樹脂のT_gより高く、使用される樹脂のうちの少なくとも1つの熔融温度より低い温度で、チューブ状フィルムを加熱するステップ、

各方向に約2から約6、好ましくは各方向に約3から約5、より一層好ましくは各方向に3.1から4.5の配向比で、チューブ状フィルムを2軸配向させるステップ、

好ましくは冷風中、4から30、好ましくは5から10の温度で、配向されたチューブ状フィルムをクエンチするステップ

を含む方法。

20

30

【請求項20】

ヒートシール層がチューブの最内層であるシームレスチューブの形態、またはパウチもしくはバッグのようなフレキシブル容器の形態であり、請求項7から18のいずれか一項に記載のフィルムをヒートシールすることによって得られる、包装するための物品。

【請求項21】

請求項20に記載の物品、および前記物品中に包装される製品、好ましくは食品、より好ましくは肉またはチーズを含む、パッケージ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物品、特に食品を包装するのに有用な多層熱収縮性フィルム、およびそれから作製されたバッグ、パウチなどのようなフレキシブル容器に関する。本発明は、そうした多層熱収縮性フィルムを製造するための方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

50

熱収縮性包装フィルムは、様々な製品を包装するために使用されている。長年にわたって、フィルムの収縮および光学特性を最適化することによってパック外観を改善するために、また、それらの剛性を増大させて耐酷使性および機械加工性を改善するために、いくつかの努力がこの技術分野においてなされてきた。

【0003】

収縮特性に関して、最も一般的な包装および貯蔵条件下でのパッケージ寿命の全時間にわたって保持されるべきである、魅力的な外観および満足のいく機能性を有するパッケージを提供するために、理想的な包装フィルムは、フリー収縮率、最大収縮張力および残留収縮張力の正しいバランスを有しているべきである。

【0004】

前記収縮特性の最適値からの何らかの逸脱は、最終パッケージにおけるフィルムの性能を害する可能性がある。

【0005】

例えば、フリー収縮率値が低過ぎると、フィルムの緩みおよびしわの存在のため、顧客に受け入れられないパック外観をもたらす可能性がある。

【0006】

これは、肉製品、特に新鮮な肉製品の真空包装に特に当てはまる。パッケージから脱気し、次いでフィルムをヒートシールすると、得られる密封パッケージは肉製品周りで密に収縮するはずである。十分に高いフリー収縮率を与えられたフィルムは、製品に向かって引っ込み、包装された製品から離れて突き出る過剰なフィルムを減少させ、そのパッケージの外観および機能を改善する。

【0007】

この収縮段階で、そのフィルムが、妥当な収縮力とともに、両方の方向に適切なフリー収縮率値をもたらすことが極めて重要である。この力は、その製品をフィルム中にきつく包み込むのに十分高いが、最終パッケージを壊すまたは過度に変形させることがないものでなければならない。

【0008】

したがって、フリー収縮率および最大収縮張力、すなわち加熱/収縮過程の間にそのフィルムによってもたらされる張力の最大値は、最適なパッケージ外観を達成するために非常に重要なパラメーターである。

【0009】

別の重要な要件は、そのパッケージが、取り扱いや貯蔵の間に経時的に、タイトに留まらなければならないということである。

【0010】

実際、冷蔵庫中での貯蔵の間に起こる一般的な1つの不都合は、いわゆる「パッケージの緩み」、すなわち、包装フィルムにおける、パックのタイトさの喪失、および美観を損なうしわおよびプリーツの外観である。パッケージの緩みは、純粹に審美的な理由で望ましくない(パッケージのフィルムにおけるしわの存在はそれ自体魅力的なものではない。)だけでなく、また、包装された製品の目視検査に悪影響を与える可能性があるため、その食品の新鮮さおよび適切な貯蔵に関して疑念が差し挟まれることもあり得る。典型的な冷蔵庫温度での残留収縮張力の測定は、パッケージの何らかの緩みを予測し、したがってフィルム特性を改善することの助けとなり得る。

【0011】

消費者の受けとめについての、パッケージの他の重要な要件は、光学特性、すなわちその透明性およびその光沢である。透明性は、消費者がそのパッケージを「通して見て」、その製品を検査できるようにし、さらに、光沢のあるパッケージは疑う余地なくより魅力的なものとなる。特に、バリヤ収縮フィルムの場合、バリヤ層は、例えばEVOHまたはPVCであり、フィルムの高度な収縮に起因したバリヤ層のしわ寄りは、特にフィルムのヘイズに関して、光学的性質の著しい悪化を引き起こす。

【0012】

10

20

30

40

50

これらの理由のため、特に高度に収縮性のバリヤフィルムの場合、収縮後に、できるだけ優れた光学特性を保持することが極めて重要である。

【0013】

フィルムの改善された剛性は一般に、漏れ口がより少ないパッケージをもたらす。ここで、漏れ口は、パッケージの包装過程または取り扱いの間の偶発的な開放または破裂に起因するものである。より剛性のフィルムは改善された機械加工性も提供する。これは、不良品の数を減少させ、包装サイクルの速度を増進させる。実際、良好な機械加工性を有するフィルムは、折り目、折り重さなり、シールブリーツ、末端カールまたはジャミングを被ることがより少なく、どんな包装機械でもより簡単に使用することができる。さらに、より硬いフィルムは、製品を載せるのにより容易なフレキシブル容器を提供し、それらは、一般に改善された印刷適性およびコンバーティングを示す。

10

【0014】

剛性を付与するために2つの主要な異なる戦略が当技術分野において適用されている：フィルム厚さを増大することと、耐酷使性樹脂、特にポリエステルおよびポリアミドを添加することである。両方の戦略は、プロセス効率およびコストに関して、いくつかの否定的な結果を有していた。

【0015】

さらに、収縮性フィルムの場合、剛性の増大は、しばしば、望ましくない収縮特性および光学的特徴の悪化（例えば、収縮前後の光沢、ヘイズ）をもたらすことが分かってきた。

20

【0016】

本明細書で「硬い樹脂」とも称される耐酷使性樹脂の添加、特に、ポリアミドまたは特に芳香族ポリエステルのような、高融点ポリマーの添加は、さらなる問題をもたらす。

【0017】

まず、これらのフィルムが、P V D Cを含むバリヤ層を組み込んだものである場合、耐酷使性樹脂に対するバリヤポリマーの熱的挙動および安定性の差は、そのフィルムの製造工程を非常に困難なものにする。

【0018】

特に、熱不安定性P V D Cバリヤ層と一緒に、芳香族（コ）ポリエステルのような高融点ポリエステルを含むフィルムは、慣用的な押出ダイスおよび/または工程で、すなわち、すべての層の共押出によって（W O 2 0 0 5 0 1 1 9 7 8またはE P 2 1 4 7 7 8 3に教示されているように）またはそのコーティングがP V D CとP E Tの両方を含むコーティングを有する基材の押出コーティングによって（E P 2 0 3 0 7 8 4に示唆されているように）得ることは非常に困難である。

30

【0019】

本出願人は、従来の押出ダイスでの前記慣用的なプロセスを本発明のフィルムの製造に適用することによって、色、酸素透過性および/または光学的性質に関して、その最終フィルムに、受け入れられないほどのP V D C層の大きな損傷が生じ得ることを見出した。

【0020】

実際、本出願人は、ポリアミド、特に芳香族ポリエステルの押し出すために適用される温度は一般に非常に高く（例えば、最大で270から280）、P V D Cバリヤ層の部分的な分解を誘発し、望ましくない黄色から褐色の外観およびガスバリヤ性能の悪化の可能性を伴うことを観察した。この点について、現況技術は、熱的不適合性の問題をいかに解決するか、また、この種のフィルムをいかに首尾よく製造するかに関して、教示をほとんどまたは全く提供していない。

40

【0021】

さらに、フィルムの構造が対称性ではない場合、多量の耐酷使性樹脂の組み込みは、いわゆる「カーリング効果」、すなわち、フィルムまたはチュービング（tubing）がカットされた場合に、その端部が巻き上がる傾向を引き起こす、またはそれを悪化させる恐れがある。

50

【 0 0 2 2 】

もちろん、製造レベルと顧客レベルの両方において、カットされた場合、チューピングまたはフィルムは平らなままであることが最も望ましい。チューピングまたはウェブがカールした場合、バッグ作製、切断、印刷、アンフォールディングのような標準的なコンバーティング操作を実行するのが、非常に困難になる（または不可能にさえなる）。

【 0 0 2 3 】

自動機械（バッグローダー、H F F S 機械、熱収縮機械）上でバッグを移動させることが困難になり、誤ったバッグ開放および/またはウェブ位置決めに起因して不良品が激増するので、カーリングは顧客レベルでも重大な問題である。

【 0 0 2 4 】

さらに、バリア層（例えばE V O HまたはP V D C）およびポリエステルやポリアミドのような硬い樹脂のいくつかの層を含む複雑なフィルム構成のためには、押出工程のセットアップは、より重要であり、工程収率対フィルム特性の良好な妥協を見出すこと以前にいくつかのライン調整を必要とする。

【 0 0 2 5 】

そうした構成は、その構造物の種々の層間のシール性および結合強度に関する他の問題も惹起する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 2 6 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 1 9 7 8 号

【 特許文献 2 】 欧州特許第 2 1 4 7 7 8 3 号 明細書

【 特許文献 3 】 欧州特許第 2 0 3 0 7 8 4 号 明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 7 】

収縮後の良好な光学特性、フィルムの種々の層間の非常に良好なシール性および適切な結合強度、良好な加工性ならびに剛性を備えているが、コンバーティングおよび印刷において丈夫で/容易な取り扱いを確実にする、少ないカーリングを備えている新規なバリア熱収縮性フィルムに対するニーズが依然として存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 8 】

本出願人は、バリア層の少なくとも一方の面上に、特別に処方された接着剤（タイ）層を使用することによって、収縮後での非常に良好な光学特性をP V D Cバリアフィルムに付与することができることを見出した。

【 0 0 2 9 】

さらに、本出願人は、驚くべきことに、このタイ層は、ヒートシール性層と、存在する場合、ポリアミド、ポリエステルまたはスチレンベースのポリマー層との間の非常に良好な接着を確実にすることもできることを見出した。

【 0 0 3 0 】

本出願人は、ポリアミドやポリエステルのような硬いポリマーを含むP V D Cバリアフィルムの優れたシール性および少ないカーリングは、シーラント樹脂に対するそうした硬い樹脂の相対量およびそれらのそれぞれの位置を選択することによって得ることができることを見出した。P V D Cバリア層を含む前記多層フィルム中の層の特異な内容物および適切な配置は、相当な量の硬い樹脂の組み込みを可能にし、無視できるカーリングならびに良好な光学特性、収縮特性および耐酷特性を驚くほど備えた非対称性の硬いフィルムをもたらす。

【 0 0 3 1 】

さらに、本出願人は、新しい押出コーティング法の結果、慣用的な装置を使用した場合でも、非常に高融点の芳香族（コ）ポリエステルを含むP V D Cバリアフィルムを製造す

10

20

30

40

50

ることができた。本出願人は、その基材中にP V D C熱不安定層を配置し、コーティング中に高融点(コ)ポリエステルを配置することによって、P V D Cを分解から保護することができることを見出した。実際、基材中のP V D C層は、高融点芳香族(コ)ポリエステルがそのコーティング中にあるので、それほど高い温度には加熱されない。さらに、本出願人は、P V D C層と芳香族(コ)ポリエステル層の間に特定の厚さの絶縁層を挿入することによって、基材のコーティングの間の熱伝達をさらに最小限にすることもできた。前記追加の層の断熱機能および/または特定の製造工程の結果、P V D C層を加工の際の熱分解から保護することができた。

【0032】

したがって、本発明の第1の目的は：

少なくとも1つの改質エチレン-オレフィンコポリマーを50重量%から85重量% ;

6%から15%の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくとも1つの改質されたエチレンと酢酸ビニルのコポリマーを50重量%から15重量%を含むポリマーブレンドである。

【0033】

本発明の第2の目的は、少なくとも：

第1の外側ヒートシール性層(a)、

第1の表面および第2の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン(P V D C)を含む、内側バリヤ層(b) ;

内側バリヤ層(b)の第1の表面または第2の表面に直接接着して配置されている、少なくとも1つのタイ層(c)

を含む多層熱収縮性フィルムであって、前記タイ層(c)が、本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなることを特徴とする、多層熱収縮性フィルムである。

【0034】

本発明の第3の目的は、本発明の第2の目的によるフィルムの製造のための方法である。

【0035】

本発明の第4の目的は、ヒートシール層がそのチューブの最内層にあるシームレスチューブの形態、または、パウチまたはバッグのようなフレキシブル容器の形態であり、第2の目的それ自体によるフィルムをヒートシールすることによって得られる、包装するための物品である。

【0036】

本発明の第5の目的は、第4の目的による物品および前記物品中に包装された製品を含む、パッケージである。

【0037】

本発明の第6の目的は、包装のためのフィルム、好ましくは本発明の第2の目的によるフィルムの製造における本発明の第1の目的によるポリマーブレンドの使用、および包装、好ましくは食品包装のための前記フィルムの使用である。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】この試験(キー：a)フィルムロール(表されていない。) ; b)試料(フィルムロールおよびプラットフォーム上での方向で) ; c)テーブル上に横たわるテフロンコーティングされたプラットフォーム ; d)標識線 ; e)物差し ; f)カーリングを例示している。

【発明を実施するための形態】

【0039】

定義

本明細書で使用する「フィルム」という用語は、プラスチックウェブを含み、それがフ

10

20

30

40

50

フィルムであるか、シートであるか、チュービングであるかを問わない。

【0040】

本明細書で使用する「内側層」および「内層」という用語は、その主表面の両方が、そのフィルムの別の層と直接接着されている任意のフィルム層を指す。

【0041】

本明細書で使用する「外側層」または「外層」という語句は、その主表面の一方だけが、そのフィルムの別の層と直接接着されている任意のフィルム層を指す。

【0042】

本明細書で使用する「シール層」、「シーリング層」、「ヒートシール層」および「シーラント層」という語句は、そのフィルムの、それ自体、同じもしくは別のフィルムの別の層、および/またはフィルムではない別の物品とのシーリングに關与する外側層を指す。

10

【0043】

本明細書で使用する「タイ層」または「接着剤層」という単語は、2つの層に互いに接着するという主目的を有する任意の内側フィルム層を指す。

【0044】

本明細書で使用する「長手方向」および「流れ方向」（本明細書では「LD」または「MD」と略記される。）という語句は、フィルムの「長さに沿った」方向、すなわち、共押出の際にフィルムが形成されるときフィルムの方向を指す。

【0045】

本明細書で使用する「横断方向」または「横方向」（本明細書では「TD」と略記される。）という語句は、流れ方向または長手方向に対してフィルムを直角に横断する方向を指す。

20

【0046】

本明細書で使用する「押出」という用語は、溶融プラスチック材料を強制的にダイスに通過させ、次いで冷却または化学的硬化させることによって、連続形状を形成させる工程に關して使用される。ダイスを通して押し出す直前に、相対的に高い粘度のポリマー材料は、可変ピッチの回転スクリー、すなわちポリマー材料を強制的にダイスに通過させる押出機中に供給される。

【0047】

本明細書で使用する「共押出」という用語は、冷却、すなわちクエンチングされる前に、2つ以上の材料を、押出物が合体し接合されて積層構造となるように配置された2つ以上の開口部を有する単一のダイスを通して押し出す工程を指す。共押出は、フィルムブローイングおよび押出コーティング工程において使用することができる。

30

【0048】

本明細書で使用する「押出コーティング」という用語は、その基材を溶融ポリマーコーティングでコーティングして基材とそのコーティングと一緒に結合させて完全なフィルムを得るために、それによって1つ以上の層を含む溶融ポリマーの「コーティング」が、固体「基材」上に押出される工程を指す。

【0049】

本明細書で使用する「共押出」、「共押出しされた」、「押出コーティング」などの用語は、単一の積層体によって、すなわち、事前形成されたウェブと一緒に接着または接合することによっては得られないプロセスおよび多層フィルムを指す。

40

【0050】

本明細書で使用する「配向」という用語は、「固体状態配向」、すなわち、その構造体の層を作り上げるすべての樹脂のT_g（ガラス転移点）より高く、その構造体の層のすべてがそこで溶融状態にある温度より低い温度で実行されるキャストフィルムの延伸工程を指す。この固体状態配向は、1軸、横断方向、もしくは好ましくは長手方向、または好ましくは2軸であってよい。

【0051】

50

本明細書で使用する「配向比」および「延伸比」という語句は、プラスチックフィルム材料が、互いに直交する2つの方向、すなわち、流れ方向と横断方向に引き延ばされる乗算積を指す。したがって、フィルムが、長手方向にその元のサイズの3倍配向され(3:1)、横断方向にその元のサイズの3倍配向されている(3:1)場合、そのフィルム全体は、3×3、すなわち9:1の配向比を有する。

【0052】

本明細書で使用する「熱収縮性」、「熱収縮」などの語句は、固体状態の配向されたフィルムが、熱の印加によって収縮する、すなわち、加熱されることによって縮小し、その結果、フィルムが拘束されていない状態で、そのフィルムのサイズが小さくなる傾向を指す。本明細書で使用するような前記用語は、ASTM D2732で測定して、85で

10

【0053】

本明細書で使用する「全フリー収縮率」という語句は、流れ(長手)方向でのフリー収縮率のパーセントと、横断(横)方向でのフリー収縮率のパーセントの和を意味する。全フリー収縮率は、パーセント(%)で表される。

【0054】

本明細書で使用する「プロセス安定性」という語句は、「加工性」という用語と互換性があり、製造の際の、押出、配向およびコンバーティングレベルでのフィルムの安定性を指す。

20

【0055】

本明細書で使用する「ポリマー」という用語は、重合反応の生成物を指し、これはホモポリマーおよびコポリマーを含む。

【0056】

本明細書で使用する「ホモポリマー」という用語は、単一のモノマーの重合によって得られるポリマー、すなわち、単一の種類のポリマー、すなわち、繰り返し単位から本質的になるポリマーに関して使用される。

【0057】

本明細書で使用する「コポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なるモノマーの重合反応によって形成されるポリマーを指す。例えば、「コポリマー」という用語は、エチレンと、1-ヘキセンのようなオレフィンの共重合反応生成物を含む。総称用語として使用される場合、「コポリマー」という用語は、例えばターポリマーも含む。「コポリマー」という用語は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーおよびグラフトコポリマーも含む。

30

【0058】

本明細書で使用する「異種ポリマー」または「不均一触媒作用によって得られるポリマー」という語句は、相対的に幅広い分子量バリエーションおよび相対的に幅広い組成分布バリエーションの重合反応生成物、すなわち、例えば、慣用的なチーグラ-ナッタ触媒、例えば、有機金属触媒によって活性化された金属ハロゲン化物、すなわちトリアルキルアルミニウムと錯体化された、塩化マグネシウムを含んでよい塩化チタンを使用して調製される典型的なポリマーを指し、これは、Goekeraの米国特許第4,302,565号およびKarolらの米国特許第4,302,566号のような特許に見ることができる。エチレンとオレフィンの不均一触媒によるコポリマーは、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度のポリエチレンおよびウルトラ低密度ポリエチレンを含み得る。このタイプの一部のコポリマーは、例えば米国ミシガン州ミッドランドのDow Chemical Companyから入手することができ、商標名DOWLEX樹脂のもとで販売されている。

40

【0059】

本明細書で使用する「均質ポリマー」または「均一触媒作用によって得られるポリマー

50

」という語句は、比較的狭い分子量分布および比較的狭い組成分布の重合反応生成物を指す。均質ポリマーは、鎖内での比較的均等なモノマーの配列、すべての鎖内での配列分布のミラーリング、およびすべての鎖の長さの類似性、すなわちより狭い分子量分布を示すという点で、均質ポリマーは、異種ポリマーと構造的に異なっている。この用語は、メタロセンまたは他のシングルサイト型触媒を使用して調製される均質ポリマーならびに均一触媒作用条件でチーグララー・ナッタ触媒を使用して得られる均質ポリマーを含む。

【0060】

均一触媒作用下でのエチレンと オレフィンの共重合、例えば拘束幾何構造触媒、すなわちモノシクロペンタジエニル遷移金属錯体を含むメタロセン触媒系での共重合は、C a n i c hの米国特許第5, 026, 798号に記載されている。均質エチレン/ オレフ 10
 インコポリマー (E/AO) は、A F F I N I T YおよびA T T A N E樹脂として公知の
 D o w C h e m i c a l C o m p a n yから入手できる、長鎖分枝状(8から20個
 のペンダント炭素原子) オレフィンモノマーを有する改質または非改質エチレン/
 オレフィンコポリマー、日本国東京都のM i t s u i P e t r o c h e m i c a l C
 o r p o r a t i o nから得られるT A F M E R直鎖状コポリマー、および米国テキサス
 州ヒューストンのE x x o n M o b i l C h e m i c a l C o m p a n yから得られ
 るE X A C T樹脂として公知の短鎖分枝状(3から6個のペンダント炭素原子) - オレフ
 インモノマーを有する改質または非改質エチレン/ - オレフィンコポリマーを含むこ
 とができる。

【0061】

本明細書で使用する「ポリオレフィン」という用語は、直鎖状、分枝状、環状、脂肪族
 、芳香族、置換または非置換であってよい任意の重合オレフィンを指す。より具体的には
 、ポリオレフィンという用語には、オレフィンのホモポリマー、オレフィンのコポリマー
 、オレフィンと、ビニルモノマーのようなオレフィンと共重合できる非オレフィン系コモ
 ノマーとのコポリマー、その改質ポリマーなどが含まれる。具体的な例には、ポリエチ
 レンホモポリマー、ポリプロピレンホモポリマー、ポリブテンホモポリマー、エチレンと、
 コモノマーとしてのブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などのような1つ以上の
 オレフィン(アルファオレフィン)のコポリマーであるエチレン- オレフィンなど、プ
 ロピレン- オレフィンコポリマー、ブテン- オレフィンコポリマー、エチレン- 不飽
 和エステルコポリマー、エチレン- 不飽和酸コポリマー、(例えば、エチレン- エチルア
 30
 クリレートコポリマー、エチレン- ブチルアクリレートコポリマー、エチレン- メチルア
 クリレートコポリマー、エチレン- アクリル酸コポリマーおよびエチレン- メタクリル酸
 コポリマー)、エチレン- 酢酸ビニルコポリマー、イオノマー樹脂、ポリメチルペンテン
 等が含まれる。

【0062】

本明細書で使用する「イオノマー」という用語は、エチレンを、不飽和有機酸と、任意
 選択的な、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよび亜鉛のよ
 うな一価または二価金属イオンで部分的に中和された不飽和有機酸(C₁ - C₄) - アル
 キルエステルと重合させた生成物を指す。典型的な不飽和有機酸は、熱的に安定であり、
 市販されているアクリル酸およびメタクリル酸である。不飽和有機酸(C₁ - C₄) - アル
 キルエステルは、一般に、(メタ)クリレートエステル、例えばメチルアクリレートお
 よびイソブチルアクリレートである。2つ以上の不飽和有機酸モノマーおよび/または
 2つ以上の不飽和有機酸(C₁ - C₄) - アルキルエステルモノマーの混合物も、イオノ
 マーの調製において使用することができる。

【0063】

本明細書で使用する「改質ポリマー」という語句、ならびに「改質エチレン/酢酸ビニ
 ルコポリマー」、「改質ポリオレフィン」および「改質エチレン- オレフィンコポリマ
 ー」のようなより具体的な語句は、その上にグラフト化されおよび/またはそれと共重合
 されおよび/またはそれとブレンドされている、すぐ上で定義したような無水物官能基を
 有するそうしたポリマーを指す。そうした改質ポリマーは、単にそれとブレンドされるの
 50

ではなく、その上にグラフト化されているまたはそれと重合されている無水物官能基を有することが好ましい。本明細書で使用する「改質」という用語は、化学的誘導体、例えば、ポリマー上にグラフト化されている、ポリマーと共重合されているまたは1つ以上のポリマーとブレンドされている、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸等の無水物のような任意の形態の無水物官能基を有するものを指し、これは、酸、エステルおよびそれから誘導される金属塩のようなそうした官能基の誘導体も含む。本明細書で使用する「無水物含有ポリマー」および「無水物改質ポリマー」という語句は：(1) 無水物含有モノマーを第2の異なるモノマーと共重合することによって得られるポリマー、(2) 無水物グラフト化コポリマー、および(3) ポリマーと無水物含有化合物の混合物、のうちの1つ以上を指す。

10

【0064】

本明細書で使用する「エチレン - オレフィンコポリマー」という語句は、通常約 0.900 g/cm^3 から約 0.930 g/cm^3 の範囲の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、通常約 0.930 g/cm^3 から約 0.945 g/cm^3 の範囲の密度を有する直鎖状中密度ポリエチレン (LMDPE) ならびに約 0.915 g/cm^3 より小さい、一般に 0.868 から 0.915 g/cm^3 の範囲の密度を有する超低密度およびウルトラ低密度のポリエチレン (VLDPE および ULDPPE)、ならびに、Exxon から得ることができるメタロセン触媒作用による EXACT (商標) および EXCEED (商標) 均質樹脂、Dow から得ることができるシングルサイト AFFINITY (商標) 樹脂、および Mitsui から得ることができる TAFMER (商標) 均質エチレン - オレフィンコポリマー樹脂のような、異種ポリマーおよび均質ポリマーを指す。これらのすべての材料は、一般に、エチレンと、コポリマーの分子が、相対的に側鎖分枝または架橋構造をほとんどもたない長鎖を含むブテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1 等のような ($C_4 - C_{10}$) - オレフィンから選択される1つ以上のコモノマーのコポリマーを含む。

20

【0065】

本明細書で使用する「ポリアミド」、「ポリエステル」、「ポリウレタン」等のようなポリマーを特定する用語は、重合して挙げられたタイプのポリマーを形成することが公知のモノマーから誘導された繰り返し単位を含むポリマーを含むだけでなく、重合して挙げられたポリマーを生成することが公知のモノマーと共重合できるコモノマー、誘導体等も含む。例えば、「ポリアミド」という用語は、重合してポリアミドを生成するカプロラクタムのようなモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリマーと、カプロラクタムと、単独で重合した場合に、ポリアミドの生成をもたらさないコモノマーの共重合によって誘導されるコポリマーの両方を包含する。さらに、ポリマーを特定する用語は、そうしたポリマーの、異なるタイプの他のポリマーとの混合物、ブレンド等も包含する。

30

【0066】

本明細書で使用する「ポリアミド」という用語は、分子鎖に沿ってアミド結合を有する高分子量ポリマーを指し、より具体的には、ナイロンのような合成ポリアミドを指す。そうした用語は、ホモ - ポリアミドとコ - (またはター -) ポリアミドの両方を包含する。これは、特に、脂肪族ポリアミドまたはコ - ポリアミド、芳香族ポリアミドまたはコ - ポリアミドおよび部分的に芳香族のポリアミド、またはコ - ポリアミド、その改質体およびそのブレンドも含む。ホモ - ポリアミドは、ポリアミドに典型的な化学官能基、すなわちアミノ基と酸性基の両方を含む単一の種類のモノマー (そうしたモノマーは一般にラクタムまたはアミノ酸である。) の重合によって、または2種類の多官能性モノマー、すなわち多塩基酸を有するポリアミンの重縮合によって誘導される。コ - 、ター - およびマルチ - ポリアミドは、少なくとも2つ (3つ以上) の異なるポリアミドの前駆体モノマーの共重合によって誘導される。コ - ポリアミドの調製における一例として、2つの異なるラクタムを使用する、または2種類のポリアミンおよびポリ酸を使用する、または一方のラクタムならびに他方のポリアミンおよびポリ酸を使用することができる。例示的なポリマーは、ポリアミド6、ポリアミド6/9、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12、ポリ

40

50

アミド 1 1、ポリアミド 1 2、ポリアミド 6 / 1 2、ポリアミド 6 / 6 6、ポリアミド 6 / 6 / 1 0、その改質体およびそのブレンドである。前記用語は、結晶性または部分結晶性の芳香族または部分的に芳香族のポリアミドも含む。

【 0 0 6 7 】

本明細書で使用する「非晶性ポリアミド」という語句は、長い距離（これは原子の寸法と比べて大きい。）にわたって延びる分子または分子のサブユニットの規則性三次元的配列をもたないポリアミドまたはナイロンを指す。しかし、局部的スケールでは構造の規則性は存在する。「Amorphous Polymers」 in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., 789 - 842 頁 (J. Wiley & Sons, Inc., 1985) を参照されたい。この文献は、米国議会図書館カタログカード番号 (Library of Congress Catalogue Card Number) 84 - 19713 を有する。特に、「非晶性ポリアミド」という用語は、示差走査熱量測定 (DSC) の当業者によって、ASTM 3417 - 83 を用いて DSC で測定して、測定可能な融点 (0.5 cal/g 未満) をもたない、または、融解熱のないことが確認されている材料を指す。そうしたナイロンには、ジアミンとジカルボン酸の縮合重合反応によって調製されるそれらの非晶性ナイロンが含まれる。例えば、脂肪族ジアミンを芳香族ジカルボン酸と一緒にする、または、芳香族ジアミンを脂肪族ジカルボン酸と一緒にして適切な非晶性ナイロンを得る。

10

【 0 0 6 8 】

本明細書で使用する「接着されている」という用語は、ヒートシールまたは他の手段を用いて互いに直接接着されているフィルム、ならびに 2 つのフィルム間にある接着剤を使用して互いに接着されているフィルムを含む。

20

【 0 0 6 9 】

本明細書で使用する、層に適用されるような「直接接着されている」という語句は、タイ層、接着剤またはそれらの間の他の層なしでの、サブジェクト層とオブジェクト層の接着と定義される。

【 0 0 7 0 】

対照的に、2 つの他の指定された層の間にあると表現される層に適用されるような、本明細書で使用する「の間」という単語は、サブジェクト層がその間にある 2 つの他の層とサブジェクト層との直接接着と、サブジェクト層がその間にある 2 つの他の層のいずれかまたは両方との直接接着の欠如、すなわち、1 つ以上の追加の層を、サブジェクト層と、サブジェクト層がその間にある層の 1 つ以上との間に組み付けることの両方を含む。

30

【 0 0 7 1 】

本明細書で使用する「ガスバリア性」という用語は、層、前記層に含まれる樹脂、または全体的な構造に関する場合、それ自体を通したガスの通過をある程度に限定する層、樹脂または構造の特性を指す。

【 0 0 7 2 】

層または全体構造を参照する場合、「ガスバリア性」という用語は、 $500 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満、好ましくは $100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満、より一層好ましくは $50 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満の酸素透過速度 (ASTM D - 3985 に従って 23 および 0 % R.H. で評価される。) によって特徴づけられる層または構造を特定するために本明細書で使用される。

40

【 0 0 7 3 】

本明細書で使用する「フレキシブル容器」という語句は、末端シールバッグ、側部シールバッグ、L 形シールバッグ、U 形シールバッグ (「パウチ」とも称される。)、ガセットバッグ、バックシームチューピングおよびシームレスケーシングを含む。

【 0 0 7 4 】

本明細書で使用する「シームレスチューブの形態で包装するための物品」という語句は、丸ダイスを通して、場合によって配向されて、(共) 押出しされた多層フィルムで一般

50

にできている任意のシールを欠いたチューブであって、ヒートシール層 (a) がそのチューブの最内層であるチューブに関する。

【 0 0 7 5 】

本明細書で使用する「パッケージ」という用語は、包装容器で作られた熱収縮性多層フィルムによって実質的に取り囲まれるように、製品をその物品に入れ、その物品をシールすることによって、そうした物品、すなわち容器またはチューブから作製されるパッケージを含む。

【 0 0 7 6 】

本明細書で使用する「バッグ」という用語は、上部開口部、側端部および底端部を有する包装容器を指す。「バッグ」という用語は、レイフラットバッグ、パウチ、ケーシング (シームレスケーシングおよびバックシームケーシング (ラップシールケーシングを含む。))、フィンシールケーシング、およびバックシーミングテープをその上に有するバットシール (b u t t - s e a l e d) 型のバックシームケーシング) を包含する。種々のケーシング構造は U S 6 7 6 4 7 2 9 に開示されており、L 形シールバッグ、バックシームバッグおよび U 形シールバッグ (パウチとも称される。) を含む種々のバッグ構造は U S 6 7 9 0 4 6 8 に開示されている。

【 0 0 7 7 】

別段の記載のない限り、すべてのパーセントは、重量パーセントを意味するものとする。

本発明の第 1 の目的は :

少なくとも 1 つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを 5 0 重量 % から 8 5 重量 %

;

6 % から 1 5 % の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくとも 1 つの改質されたエチレンおよび酢酸ビニルコポリマーを 5 0 重量 % から 1 5 重量 %、

好ましくは :

少なくとも 1 つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを 6 0 重量 % から 8 0 重量 %

;

6 % から 1 5 % の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくともエチレンおよび酢酸ビニルコポリマーを 4 0 重量 % から 2 0 重量 %、

より一層好ましくは :

少なくとも 1 つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを 6 5 重量 % から 7 5 重量 %

;

6 % から 1 5 % の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくともエチレンおよび酢酸ビニルコポリマーを 3 5 重量 % から 2 5 重量 %

を含むポリマーブレンドである。

【 0 0 7 8 】

好ましい実施形態では、このブレンドは、前記量の前記コポリマーからなる。

【 0 0 7 9 】

改質エチレン - オレフィンコポリマーは一般に、エチレンと、ブテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1 等のような (C ₄ - C ₁₀) - オレフィンから選択される 1 つ以上のコモノマーとのコポリマーを含み、ここで、そのコポリマーの分子は、比較的少ない側鎖分枝または架橋構造を有する長鎖を含む。

【 0 0 8 0 】

本発明の第 1 の目的によるブレンドのために使用できる改質エチレン - オレフィンコポリマーは、通常約 0 . 9 0 0 g / c m ³ から約 0 . 9 3 0 g / c m ³ の範囲の密度を有する改質直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E)、通常約 0 . 9 3 0 g / c m ³ から約 0 . 9 4 5 g / c m ³ の範囲の密度を有する改質直鎖状中密度ポリエチレン (L M D P E)、ならびに約 0 . 9 1 5 g / c m ³ 未満、一般に 0 . 8 6 8 から 0 . 9 1 5 g / c m ³ の範囲の密度を有する改質された超低密度およびウルトラ低密度のポリエチレン (V L D P E および U L D P E) のような改質された異種および均質ポリマーの中から選択される

10

20

30

40

50

。

【0081】

「改質エチレン - オレフィンコポリマー」という用語は、その上にグラフト化されおよび/またはそれと共重合されおよび/またはそれとブレンドされている、すぐ下で定義したような少なくとも1つの無水物官能基を含むエチレン - オレフィンコポリマーを指す。

【0082】

本発明によるブレンドは、その改質エチレン - オレフィンコポリマーが、その上にグラフト化されおよび/またはそれと共重合されおよび/またはそれとブレンドされている、少なくとも1つの無水物官能基を含むエチレン - オレフィンコポリマーである、少なくとも1つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを含むことが好ましい。前記無水物官能基は、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸およびフマル酸の無水物から選択されることが好ましい。

10

【0083】

そうした改質ポリマーは、単にそれとブレンドされるのではなく、その上にグラフト化されているまたはそれと重合されている無水物官能基を有することが好ましい。

【0084】

本明細書で使用する「改質」という用語は、化学的誘導体、例えば、ポリマー上にグラフト化されている、ポリマーと共重合されているまたは1つ以上のポリマーとブレンドされている、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸等の無水物のような任意の形態の無水物官能基を有するものを指し、これは、酸、エステルおよびそれから誘導される金属塩のようなそうした官能基の誘導体も含む。無水マレイン酸グレードが特に好ましい。

20

【0085】

好ましい実施形態では、改質エチレン - オレフィンコポリマーの密度は、0.905 g/ccから0.927 g/ccの範囲、より好ましくは0.910 g/ccから0.920 g/ccの範囲である。

【0086】

190、2.16 kg (ASTM D1238)で測定した改質エチレン - オレフィンコポリマーのメルトフローインデックスは、一般に2から10 g/10 minの範囲、好ましくは少なくとも3 g/10 min、より一層好ましくは少なくとも4 g/10 minである。

30

【0087】

特異に好ましいのは、Mitsui Chemicalによって市販されている、Admer (登録商標) NF538E (無水物改質された超低密度のポリエチレン、密度0.91 g/cc、メルトインデックス4.1 g/10 min (190、2.16 kgで))、Admer (登録商標) NF518E (無水マレイン酸 - 改質ポリエチレン、直鎖状低密度0.91 g/cc、メルトインデックス3.1 g/10 min (190、2.16 kgで)) および Admer (登録商標) NF911E (無水マレイン酸 - 改質ポリエチレン、直鎖状低密度0.90 g/cc、メルトインデックス2.5 g/10 min (190、2.16 kgで)) である。

40

【0088】

使用できる他の市販の樹脂は、例えば：DuPontによるBynel 4125 (メルトフローインデックス2.5 g/10 min (190、2.16 kgで)、密度0.926 g/cc)、LyondellBasellによるPlexar PX3243 (メルトフローインデックス4.5 g/10 min (190、2.16 kgで)、密度0.927 g/cc)、DowによるAmplify TY1354 (メルトフローインデックス3.0 g/10 min (190、2.16 kgで)、密度0.92 g/cc) である。

【0089】

50

エチレン - 酢酸ビニルコポリマー (EVA) は、エチレンと酢酸ビニルのコポリマー (このモノマーは一般式: $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ で表される。) である。

【0090】

改質EVAコポリマーでは、エチレン単位は多量存在し、酢酸ビニル単位は少量存在する。酢酸ビニルの典型的な量は約5から約20%の範囲であってよい。本発明の第1の目的によるブレンドのためには、酢酸ビニルの重量パーセントは、6%から15%、好ましくは8%から13%でなければならない。

【0091】

そうした樹脂のメルトフローインデックスは、一般に、2.0から5.5 g / 10 min、好ましくは2.5から4.5 g / 10 min (ASTM D1238により、190、2.16 kgで測定して) の範囲である。

【0092】

そうした樹脂の融点は、87 から100 の範囲に含まれることが好ましい。

【0093】

「改質エチレン - 酢酸ビニルコポリマー」という用語は、その上にグラフト化され、および/またはそれと共重合されおよび/またはそれとブレンドされている、すぐ下で定義するような無水物官能基を有するエチレン - 酢酸ビニルコポリマーを指す。

【0094】

そうした改質ポリマーは、単にそれとブレンドされるのではなく、その上にグラフト化されているまたはそれと重合されている無水物官能基を有することが好ましい。

【0095】

本明細書で使用する「改質」という用語は、化学的誘導体、例えば、ポリマー上にグラフト化されている、ポリマーと共重合されているまたは1つ以上のポリマーとブレンドされている、マレイン酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸等の無水物のような任意の形態の無水物官能基を有するものを指し、これは、酸、エステルおよびそれから誘導される金属塩のようなそうした官能基の誘導体も含む。無水マレイン酸グレードが特に好ましい。

【0096】

例示的な市販の改質EVA樹脂は: DupontによるBynel 3101、DupontによるBynel 30E671、ArkemaによるOrevac 9314である。

【0097】

本発明のブレンドは、0.910から0.920 g / ccの密度を有する少なくとも1つの改質エチレン - オレフィンコポリマーを65重量%から75重量%、ならびに6%から15%、より好ましくは8%から13%の酢酸ビニルの重量割合を有する少なくとも1つの改質されたエチレンおよび酢酸ビニルコポリマーを35重量%から25重量%含むことが好ましい。

【0098】

本発明の第2の目的は、少なくとも:

第1の外側ヒートシール性層(a)、

第1の表面および第2の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)を含む、内側バリヤ層(b)、

内側バリヤ層(b)の第1の表面または第2の表面と直接接着されて配置されている、少なくとも1つのタイ層(c)

を含む多層熱収縮性フィルムであって、

前記タイ層(c)が、本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなることを特徴とする、多層熱収縮性フィルムである。

【0099】

多層フィルムの全厚さは、一般に250ミクロン以下であり、包装される製品や包装過程に応じて選択することができる。フィルムの全厚さは、好ましくは10から150ミク

10

20

30

40

50

ロン、より好ましくは20から120ミクロン、より好ましくは30から100ミクロンである。

【0100】

そうしたフィルムは、少なくとも40%、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも60%の85での全フリー収縮率を有することが好ましい。全フリー収縮率は、ASTM D2732に従ってフィルムの2つの方向、つまり長手方向および横断方向で測定されたフリー収縮率パーセント値の和である。

【0101】

そうしたフィルムは、40%未満、30%未満、好ましくは25%未満、より好ましくは15%未満、最も好ましくは10%未満の収縮後でのヘイズ値を有することが好ましい。

10

【0102】

本発明によるフィルムの層の数は、一般に4から50、好ましくは6から35であり、より一層好ましくは、それは20未満である。好ましい実施例では、本発明によるフィルムの層の数は、6から15、より一層好ましくは7から12である。

【0103】

好ましい実施形態では、バリア層(b)のそれぞれの側の上のタイ層(c)は、本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含む。2つのタイ層(c)の組成は、前記2つのタイ層に隣接する他の層の化学的性質に応じて、同じであっても異なってもよい。好ましい実施例では、PVDcに隣接するタイ層(c)は同じ組成を有する。

20

【0104】

好ましい実施例では、本発明のフィルムは、内側バリア層(b)の前記第1および第2の表面上にそれぞれ直接接着された少なくとも2つのタイ層(c)を含み、前記タイ層は本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含む。

【0105】

タイ層(c)の厚さは、1から15ミクロン、好ましくは2から12ミクロン、より好ましくは3から9ミクロンの範囲内に含まれていてよい。

【0106】

本発明のフィルムは、ポリ塩化ビニリデン(PVDc)を含む内部酸素ガスバリア層(b)を含む。

30

【0107】

PVDc樹脂は、熱安定剤(すなわち、HClスカベンジャー、例えばエポキシ化大豆油)、および例えば1つ以上のアクリレートを含む潤滑性加工助剤を含むことが好ましい。

【0108】

PVDcという用語は、塩化ビニリデンと、塩化ビニリデンと共重合性の少なくとも1つのモノエチレン不飽和モノマーとのコポリマーを含む。このモノエチレン不飽和モノマーは、得られるPVDcの2から40重量%、好ましくは4から35重量%の割合で使用され得る。モノエチレン不飽和モノマーの例には、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリロニトリルが含まれる。塩化ビニリデンコポリマーはターポリマーであってもよい。コモノマーとして、塩化ビニル、またはメチルアクリレート、エチルアクリレートもしくはメチルメタクリレートのような(C₁-C₈)-アルキル(メタ)クリレートとのコポリマーを使用することが特に好ましい。例えば、塩化ビニルとの塩化ビニリデンのコポリマーと、メチルアクリレートと塩化ビニリデンとのコポリマーのブレンドのような異なるPVDcのブレンドを使用することも可能である。PVDcとポリカプロラクトン(特許EP2064056B1、実施例1から7に記載されているようなもの)のブレンドも可能であり、これは、一部のチーズのような食品を呼吸させるために特に有用である。

40

【0109】

50

そうした場合、本発明の目的である多層熱収縮性フィルムは、23、0%相対湿度（ASTM D-3985）で、120から450、より好ましくは180から450 cc/m²・day・atmの範囲の酸素透過速度（OTR）を示すことができる。

【0110】

PVDCは、加工上の理由でおよび/またはその樹脂のガスバリア特性を制御するために添加され得る、当技術分野で公知のような適切な添加剤、すなわち安定剤、酸化防止剤、可塑剤、塩酸スカベンジャー等を含むことができる。特に好ましいPVDCは、Solvinnによって供給されているIXAN PV910、およびDowによるSARAN 806である。

【0111】

ガスバリア層（b）は、少なくとも85%のPVDC、より好ましくは少なくとも90%、より一層好ましくは少なくとも95%のPVDCを含むことが好ましい。最も好ましい実施形態では、バリア層（b）はPVDCからなる。ガスバリア層（b）は、一般に、0.1から30 μm、好ましくは0.2から20 μm、より好ましくは0.5から10 μm、より一層好ましくは1から8 μmの厚さを有する。

【0112】

本発明のフィルムは、一般に、100 cm³/m²・day・atm未満、好ましくは80 cm³/m²・day・atm未満のOTR（ASTM D-3985に従って23および0% R.Hで評価される。）を示す高バリアフィルムであり、これは、新鮮な赤身肉および加工肉を含む肉の包装に特に適している。

【0113】

本発明の第2の目的によるフィルムは、第1の外側ヒートシール性層（a）を含む。

【0114】

ヒートシール可能層（a）のためのポリマーは、一般に、エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）、均質または異種の直鎖状エチレン-オレフィンコポリマー、ポリプロピレンコポリマー（PP）、エチレン-プロピレンコポリマー（EPC）、イオノマーおよびこれらの樹脂の2つ以上のブレンドの中から選択される。

【0115】

本明細書で使用する「EVA」という用語は、エチレンと酢酸ビニルとのコポリマーを指す。酢酸ビニルモノマー単位は一般式： $[CH_3COOCH=CH_2]$ で表すことができる。

【0116】

EVAは、エチレンと酢酸ビニルモノマーから形成されるコポリマーであり、ここで、そのエチレン単位は多量存在し、酢酸ビニル単位は少量存在する。酢酸ビニルの典型的な量は約5から約20%の範囲であってよい。

【0117】

ヒートシール性層（a）のための特に好ましいポリマーは、通常、約0.910 g/cm³から約0.930 g/cm³の範囲の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、通常、約0.930 g/cm³から約0.945 g/cm³の範囲の密度を有する直鎖状中密度ポリエチレン（LMDPE）、ならびに、約0.915 g/cm³未満の密度を有する超低密度およびウルトラ低密度のポリエチレン（VLDPEおよびULDPE）のような異種材料；ならびにExxonから得られるメタロセン触媒作用によるEXACT（商標）およびEXCEED（商標）均質樹脂、Dowから得られるシングルサイトAFFINITY（商標）樹脂、BorealisによるQUEO、Mitsuiから得られるTAFMER（商標）均質エチレン-オレフィンコポリマー樹脂のような均質ポリマーである。これらすべての材料は、一般に、エチレンと、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等のような（C4-C10）-オレフィンから選択される1つ以上のモノマーとのコポリマーを含み、そのコポリマーの分子は、比較的少ない側鎖分枝または架橋構造を有する長鎖を含む。

【0118】

10

20

30

40

50

当業者に周知のように、これらのポリマーを、様々な割合で有利にブレンドして、包装におけるそれらの使用に応じてフィルムのシーリング特性を調製することができる。

【0119】

VLDPEポリマー、例えばDOWによる、AFFINITY PL1281G1、AFFINITY PL1845GまたはQUEO 1007、AFFINITY PL1280Gを含むブレンドが特に好ましい。

【0120】

最も好ましい実施形態では、シーリング層は、2つのVLDPE樹脂のブレンドからなる。

【0121】

一般に、ヒートシール性層(a)のために好ましい樹脂は、110未満のシール開始温度、より好ましくは105未満のシール開始温度、より一層好ましくは100未満のシーリング開始温度を有する。

【0122】

本発明のフィルムのヒートシール可能層(a)は、2から35ミクロン、好ましくは3から30ミクロン、より好ましくは4から26ミクロンの範囲内に含まれる典型的な厚さを有することができる。

【0123】

全フィルム中のヒートシール性層(a)の重量パーセントは、5から35%、より好ましくは7から30%、より一層好ましくは10から25%の範囲であることが好ましい。

【0124】

本発明のフィルムは、ポリエステル、ポリアミドおよびスチレンベースのポリマーならびにそれらのブレンドからなる群から選択される1つ以上の「硬い」樹脂を含む1つ以上の硬い樹脂層(d)をさらに含む。

【0125】

本明細書で使用する「ポリエステル」という用語は、例えばジカルボン酸とグリコールとの縮合重合反応によって生成させ得る、モノマー単位間にエステル結合を有するホモポリマーまたはコポリマーを指す。ジカルボン酸は、直鎖状または脂肪族、すなわちシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などであってよい；または、芳香族またはアルキル置換芳香族、例えばイソフタル酸(すなわち、メタ-フタル酸)およびテレフタル酸(すなわち、パラ-フタル酸)のようなフタル酸(すなわち、オルト-フタル酸)ならびにナフタル酸の種々の異性体であってよい。アルキル置換芳香族酸(本明細書では芳香族ポリエステルとも称される)の具体的な例には、ジメチルイソフタル酸、ジメチルオルトフタル酸、ジメチルテレフタル酸のようなジメチルフタル酸の種々の異性体、ジエチルイソフタル酸、ジエチルオルトフタル酸のようなジエチルフタル酸の種々の異性体、2,6-ジメチルナフタル酸および2,5-ジメチルナフタル酸のようなジメチルナフタル酸の種々の異性体、ならびにジエチルナフタル酸の種々の異性体が含まれる。ジカルボン酸は、代替的に、2,5-フランジカルボン酸(FDCA)であってよい。グリコールは直鎖状であっても分枝状であってもよい。具体的な例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどが含まれる。グリコールには、1,4シクロヘキサジメタノールのような改質グリコールが含まれる。

【0126】

適切なポリエステルには、ポリ(エチレン2,6-ナフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、テレフタル酸とエチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールの非晶性コ-ポリエステルであるPETGのような1つ以上のジカルボン酸と1つ以上のジヒドロキシアルコールとを反応させることによって得られるコポリエステルが含まれる。

【0127】

芳香族ポリエステルを使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0128】

特に好ましいポリエステルは、Arteniusによって供給されるPET、またはIndoramaによるRamapet、またはEastmanポリエステル樹脂である。

【0129】

ポリエステル含有層は、上記ポリエステルのいずれかを単独でまたはブレンドで含むことができる。

【0130】

好ましい実施例では、ポリエステル層は、単一のポリエステル樹脂からなり、特に好ましいのは、IndoramaによるPETのRamapet N180およびRamapet N1またはArteniusによるArtenius PET Globalである。

10

【0131】

全フィルム中のポリエステルの重量パーセントは、少なくとも3%、4%、5%、6%、7%であることが好ましい。

【0132】

全フィルム中のポリエステルの重量パーセントは、3から50%、より好ましくは4から40%、より一層好ましくは5から30%の範囲であることが好ましい。

【0133】

ポリエステルは、フィルムの1つ以上の層中に含まれていてよい。

【0134】

ポリエステル含有層は、本発明の第1の目的によるフィルムの内側層として、または最外層として配置されていてよい。

20

【0135】

好ましい実施形態では、ポリエステル樹脂は、本発明のフィルムの単一層で存在する。

【0136】

最も好ましい実施形態では、ポリエステル含有層はそのフィルムの最外層である。

【0137】

最も好ましい実施形態では、ポリエステルは、フィルムの最外層である単一層で存在する。

【0138】

各ポリエステル含有層中のポリエステルの重量パーセントは、50%、70%、90%、95%超、より好ましくは98%超であり、最も好ましくは、それは実質的にポリエステルからなることが好ましい。

30

【0139】

ポリエステル含有層は、少なくとも1.5、少なくとも2.5、少なくとも3、少なくとも4、少なくとも4.5、少なくとも5ミクロンの典型的な厚さを有し得る。

【0140】

ポリエステル含有層は、1.5から35ミクロン、好ましくは2.5から30ミクロン、より好ましくは3から25ミクロンの典型的な厚さを有し得る。

【0141】

本発明のフィルムは、ポリアミドホモ - および / またはコポリマーを含むポリアミド層を含み得る。

40

【0142】

有用なポリアミドホモポリマーには、ナイロン6 (ポリカプロラクタム)、ナイロン11 (ポリウンデカノラクタム)、ナイロン12 (ポリラウリルラクタム)などが含まれる。他の有用なポリアミドホモポリマーには、ナイロン4, 2 (ポリテトラメチレンエチレンジアミド)、ナイロン4, 6 (ポリテトラメチレンアジパミド)、ナイロン6, 6 (ポリヘキサメチレンアジパミド)、ナイロン6, 9 (ポリヘキサメチレンアゼラミド)、ナイロン6, 10 (ポリヘキサメチレンセバカミド)、ナイロン6, 12 (ポリヘキサメチレンデカンジアミド)、ナイロン7, 7 (ポリヘプタメチレンピメラミド)、ナイロン

50

8, 8 (ポリオクタメチレンスベラミド)、ナイロン9, 9 (ポリノナメチレンアゼラミド)、ナイロン10, 9 (ポリデカメチレンアゼラミド)、ナイロン12, 12 (ポリドデカメチレンドデカンジアミド)なども含まれる。有用なポリアミドコポリマーには、ナイロン6, 6/6コポリマー(ポリヘキサメチレンアジパミド/カプロラクタムコポリマー)、ナイロン6/6, 6コポリマー(ポリカプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミドコポリマー)、ナイロン6, 2/6, 2コポリマー(ポリヘキサメチレンエチレンジアミド/ヘキサメチレンエチレンジアミドコポリマー)、ナイロン6, 6/6, 9/6コポリマー(ポリヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンアゼライアミド/カプロラクタムコポリマー)ならびに他の適切なナイロンが含まれる。追加的なポリアミドには、ナイロン4, I、ナイロン6, I、ナイロン6, 6/6 Iコポリマー、ナイロン6, 6/6 Tコポリマー、MXD6 (ポリ-m-キシリレンアジパミド)、ナイロン6 T/6 Iコポリマー、ナイロン6/MXD T/Iコポリマー、ナイロンMXDI、ポリ-p-キシリレンアジパミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリドデカメチレンテレフタルアミドなどが含まれる。

10

【0143】

特に好ましいポリアミドは、BASFによって供給されているULTRAMID C33 L 01 (PA6/66)、UbeによるTerpallex (PA6/66/12)、Ube 503Xファミリーグレード (PA6/66)、およびEMSによるGrilionおよびGrivory (PA6I/6T)である。

【0144】

ポリアミド層は、脂肪族と芳香族ポリアミドのブレンド、より一層好ましくはPA6/66 (ポリ-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸)とPA6I/6T (ポリ-ヘキサメチレンジアミン/イソフタル酸/テレフタル酸)とのブレンドからなることがさらにより好ましい。脂肪族ポリアミドの含量は、70%から97%、より好ましくは85%から95%であり、芳香族ポリアミドの含量は、3%から30%、より好ましくは5%から15%であることが好ましい。

20

【0145】

ポリアミド含有層中のポリアミドの重量パーセントは50%、70%、90%、95%超、より好ましくは98%超であり、最も好ましくは、その層はポリアミドからなることが好ましい。

30

【0146】

ポリアミド含有層は、一般に、1から35 μm、好ましくは2から30 μm、より好ましくは5から25 μm、より一層好ましくは7から20 μmの厚さを有する。

【0147】

全フィルム中のポリアミドの重量パーセントは、少なくとも20%、30%、35%、40%であることが好ましい。

【0148】

全フィルム中のポリアミドの重量パーセントは、5%から55%、より好ましくは10%から50%、より一層好ましくは15%から47%の範囲であることが好ましい。

【0149】

本発明のフィルムは、スチレンベースのポリマーを含む1つ以上の層を含むことができる。

40

【0150】

本明細書で使用する「スチレンベースのポリマー」という語句は、ポリスチレン、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンコポリマーおよびスチレン-(エチレン-プロピレンゴム)-スチレンコポリマーからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーを指す。本明細書で使用するような、スチレンベースのポリマーの式中での「ダッシュ」(すなわち、「-」)の使用は、ブロックコポリマーとランダムコポリマーの両方を含む。より具体的には、「スチレン

50

ベースのポリマー」という語句は (i) 挙げられたすべてのモノマーがブロックとして存在する、または、(i i) 挙げられたモノマーの任意のサブセットがブロックとして存在しており、残りのモノマーがランダムに配置されている、または、(i i i) 挙げられたすべてのモノマーがランダムに配置されている、いずれのコポリマーも含む。

【 0 1 5 1 】

本明細書で使用する「ポリスチレン」という用語は、-メチル-スチレンおよび例えば環メチル化スチレンのような環置換スチレンを含むスチレンのフィルムグレードのホモポリマーおよびコポリマーならびにその類似体および同族体を指す。この「ポリスチレンポリマー」という用語は、上記したような単一のポリマーまたは異なるポリスチレンポリマーのブレンドを特定するために使用される。

10

【 0 1 5 2 】

特に好ましいポリスチレン樹脂は、単独でまたはブレンドで使用できる、BASFによるStyrolux 684DおよびBASFによるPolystyrol 143Eまたは「Chevron Phillips Chemicals」による「K樹脂KR53」である。

【 0 1 5 3 】

スチレンベースのポリマー層は、本発明の第1の目的によるフィルムの内側層または最外層であってよい。好ましくは、前記層は内側層である。

【 0 1 5 4 】

スチレンベースのポリマー層は、一般に、1から30 μm 、好ましくは2から25 μm 、より好ましくは3から20 μm の厚さを有する。

20

【 0 1 5 5 】

硬い樹脂を含む上記硬い樹脂層 (d) の各1つを、タイ層 (c) によって、シーラント層 (a) に接着させるために使用することもできる。

【 0 1 5 6 】

好ましい実施例では、ポリアミド含有層の少なくとも1つを、本発明の第1の目的によるブレンドを含むタイ層 (c) を使用することによって、シーラント層 (a) に接着させる。

【 0 1 5 7 】

本出願人は、驚くべきことに、そうしたブレンドは、ポリアミド含有層とシーラントの1つ (a) の間に接着をもたらすのに非常に効果的であり、したがって、本発明の説明の実験の部で実証されるように、コンパージングで非常に良好な性能を示す耐酷使性熱収縮性フィルムが提供されることを見出した。

30

【 0 1 5 8 】

好ましい実施形態では、本発明のフィルムは、少なくとも2つのポリアミド含有層を含む。

【 0 1 5 9 】

最も好ましい実施形態では、本発明のフィルムは、それらの1つが、本発明の第1の目的によるブレンドを含むタイ層 (c) によってそれぞれシーラント層 (a) およびPVC層 (b) に接着されている、同じまたは異なる組成を有する少なくとも2つのポリアミド含有層を含む。

40

【 0 1 6 0 】

本発明の第2の目的によるフィルムは、同じまたは異なる組成を有する2つのポリアミド含有層と、好ましくはそのフィルムの第2の外側層である少なくとも1つのポリエステル含有層を含むことが好ましい。

【 0 1 6 1 】

最も好ましい実施形態では、その2つのポリアミド含有層は同じ組成を有する。

【 0 1 6 2 】

全フィルム中のポリアミド含有層とポリエステル含有層の重量パーセントの和は、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%、少なくとも40%、好まし

50

くは多くとも65%、より好ましくは多くとも60%、より一層好ましくは40%から55%である。

【0163】

一実施形態では、前記和は、30%から60%、好ましくは35%から60%、より一層好ましくは40%から55%である。

【0164】

最も好ましい実施形態では、2つのポリアミド含有層はどちらも脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドとのブレンドからなり、より好ましくは、それらはどちらも同じブレンドからなり、最も好ましくは、PA6/66(ポリ-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸)とPA6I/6T(ポリ-ヘキサメチレンジアミン/イソフタル酸/テレフタル酸)とのブレンドからなる。脂肪族ポリアミドの含量は70%から97%、より好ましくは80%から95%であり、芳香族ポリアミドの含量は3%から30%、より好ましくは5%から20%であることが好ましい。

10

【0165】

本発明のフィルムは、アクリレートベースの樹脂、エチレン-酢酸ビニル(EVA)またはポリオレフィンを含む1つ以上の追加の層(e)をさらに含むことができ、これは、上記したように改質された樹脂であってもよい。追加の層(e)は、硬い樹脂含有層に割り当てられた位置に応じて、フィルムの内側層であっても最外層であってもよい。

【0166】

前記層の1つ以上は、高い融点を有する樹脂でできた硬い層(d)のものから、特にポリエステル含有層からガスバリア性PVC層(b)を絶縁させるような仕方で構造物に配置することが好ましい。1つ以上の前記絶縁層(e)の存在は、好ましくは、熱的に不安定なガスバリア性PVC層(b)を取り囲み、それを高融点層から絶縁させる厚い層として、PVC層(c)分解を招くことなく前記層を共押し出すことにおいて有利であることが分かった。

20

【0167】

追加の層(e)は、2、3、4ミクロン超の厚さを有し得ることが好ましい。

【0168】

そうした追加の層(e)は、2から30ミクロン、好ましくは3から20ミクロン、より好ましくは3から15ミクロンの厚さを有することができる。

30

【0169】

その構造物が、好ましくは追加の層(e)によってさらに保護されたバリアPVC層(b)を含む基材と、ポリアミド含有層またはポリエステル含有層(d)(そのポリエステル層は好ましくは最外層である。)を含むコーティングに分けられるので、さらにより有利には、以下でさらに良く説明されるように、ガスバリアPVC層(b)は、構造物の最も高溶解の樹脂(特に芳香族ポリエステル)から分離して押し出される。

【0170】

追加の絶縁層(e)のために有用なポリマーは、上記したような改質された樹脂であってもよい、アクリレートベースのポリマー、エチレン-酢酸ビニル(EVA)またはポリオレフィンである。

40

【0171】

本明細書で使用する「アクリレートベースの樹脂」という語句は、そのポリマーの主鎖を形成する繰り返し単位の少なくとも1つにおいてアクリレート部分を有するホモポリマー、例えばバイポリマー、ターポリマー等を含むコポリマーを指す。一般に、アクリレートベースの樹脂は、ポリアルキルアクリレートとしても公知である。アクリレート樹脂またはポリアルキルアクリレートは、当業者に公知の任意の方法によって調製し得る。本発明で使用するためのこれらの樹脂の適切な例には、エチレン/メタクリレートコポリマー(EMA)、エチレン/ブチルアクリレートコポリマー(EBA)、エチレン/メタクリル酸(EMAA)、エチレン/メチルメタクリレート(EMMA)、イオノマーなどが含まれる。ArkemaによるLOTRYL18MA002(EMA)、DuPontに

50

よる Elvaloy AC3117 (EBA)、Du Pont による Nucrel 1202HC (EMAA)、Du Pont による Surlyn 1061 (イオノマー) などである。

【0172】

本明細書で使用する「EVA」という用語は、エチレンと酢酸ビニルのコポリマーを指す。EVAは、エチレンおよび酢酸ビニルモノマーから形成されるコポリマーであり、そのエチレン単位は多量存在し、酢酸ビニル単位は少量存在する。酢酸ビニルの典型的な量は約5から約20%の範囲であってよい。その例は、Exxonによる Escorene FL0014、Du Pont による ELVAX 3165、Total による EVA 1003VN4 である。そうした EVA は、改質 EVA、例えば Du Pont による BYNEL 3101 または BYNEL 39E660 であってもよい。そうした場合、EVA 層は、絶縁層および接着促進層の二重の機能を有する内側層として使用される。

10

【0173】

追加の層(e)の組成物のために有用な「ポリオレフィン」は、エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマーであり、より好ましくはエチレン-オレフィンコポリマーであり、特に、約0.895から約0.925 g/cm³、より好ましくは約0.900から約0.920 g/cm³の密度を有するものおよびそれらのブレンドである。

【0174】

特に好ましいエチレンポリマーは、Dow によって供給されている Affinity または Attane、Exxon による Exceed および Dex による Exact である。改質された樹脂である、Mitsui Chemical による ADMER NF538E も使用することができ、そうした場合、この層は、絶縁層および接着促進層の二重の機能を有する内側層として使用される。

20

【0175】

本発明の1つの実施形態では、追加の層(e)のための組成物は、本発明の第1の目的によるブレンドである。

【0176】

ポリオレフィンの中で、「ポリプロピレン」(PP)ホモポリマーまたはコポリマーが特に好ましい。PPホモポリマーは、0.890 g/cm³ 超、好ましくは0.895 g/cm³ 超の密度、および/または0.5から15 g/10min (230 および 2.16 kg で)、好ましくは1.0から10 g/10min、より好ましくは2.5から7.0 g/10min のメルトフローインデックス MFI を有するプロピレンのポリマーを指す。

30

【0177】

PPコポリマーは、15%以下、好ましくは10%以下のエチレンまたはブテン含量を有し、0.890 g/cm³ 超、好ましくは0.895 g/cm³ 超の密度を有し、および/または0.5から15 g/10min (230 および 2.16 kg で)、好ましくは1.0から10 g/10min、より好ましくは2.5から7.0 g/10min のメルトフローインデックス MFI を有するプロピレンとエチレンまたはブテンのランダムコポリマー；エチレンとブテンモノマーの全量が18%以下、好ましくは14%以下であり、および/またはブテン/エチレン比が2超、好ましくは4超であり、0.890 g/cm³ 超、好ましくは0.895 g/cm³ 超の密度および/または0.5から15 g/10min (230 および 2.16 kg で)、好ましくは1.0から10 g/10min、より好ましくは2.5から7.0 g/10min のメルトフローインデックス MFI を有するプロピレンとエチレンおよびブテンのランダムターポリマーを指す。

40

【0178】

特に好ましいプロピレンポリマーは、Solvay による ELTEX PKS607、Ineos による ELTEX PKS359 または PKS350 および Moplen Lyondell Basell の HP515M である。

【0179】

50

当技術分野で周知の追加のタイ層を、層間接着を改善するために加えることができる。

【0180】

すべてのフィルム層において、ポリマー成分は、そうした組成物中に通常含まれる適切な量の添加剤を含んでよい。これらの添加剤の一部は、好ましくは、外側層の中、または外側層の1つの中に含まれ、他の一部は、内側層に添加される。これらの添加剤には、タルク、ワックス、シリカなどのようなスリップ剤およびブロッキング防止剤、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、フィラー、顔料および染料、架橋抑制剤、架橋促進剤、紫外線吸収剤、脱臭剤、酸素スカベンジャー、帯電防止剤、防曇剤または防曇組成物、包装フィルムの当業者に公知の添加剤などが含まれる。

【0181】

本発明のフィルムの例示的な非包括的層配列は：

a / c / d / c / b / c / e / d / e / d

であり、配列中で同一文字が2回以上記されている場合、それらの文字は、同じまたは異なる化学組成を有する層を表すことができる。

【0182】

本発明による好ましいフィルムは以下の層配列：

a / c / d / c / b / c / e / d / e / d

を有し、

層 a) は、第1の外側ヒートシール性層であり、

層 b) は、ポリ塩化ビニリデン (P V D C) を含む内側バリア層であり、

層 c) は、本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含むタイ層であり、

内層 d) は、ポリアミドを含む硬い樹脂層であり、

外側層 d) は、ポリエステルを含む第2の外側層であり、

層 e) は、改質エチレン - 酢酸ビニル (E V A) を含む追加の層である。

【0183】

本発明によるフィルムは2軸配向されており、熱収縮性である。そうした場合、それらは、それぞれの方向に、85 で (A S T M D 2 7 3 2 による) 少なくとも10%、好ましくは少なくとも15%、より一層好ましくは85 で少なくとも20%のフリー収縮率%を示し、それらは、少なくとも40%、好ましくは少なくとも50%、より一層好ましくは少なくとも60%の85 での全フリー収縮率を示す。

【0184】

本発明のフィルムは、特に、気泡安定性および品質に関連して、また、均一な厚さ分布および平面性に関連して非常に良好な加工性を示す。さらに、配向される場合、そうしたフィルムは、各方向に約2から約6、好ましくは各方向に約3から約5、より一層好ましくは各方向に3 . 1 から 4 . 5 の配向比のように、両方の方向において高い配向比に耐えることができる。

【0185】

さらに、本発明のフィルムは、当技術分野で公知の印刷法のいずれかで印刷することができる。

【0186】

本発明の第3の目的は、本発明の第2の目的によるフィルムの製造方法である。

【0187】

本発明の第1の目的による多層非対称性熱収縮性フィルムは、ポリマーメルトを薄いフィルムまたはチューブに形成できるようにするフラットまたは円形のフィルムダイスを使用して、共押出によって、好ましくはUS 3 8 9 1 0 0 8 に記載されているような押出コーティングによって製造することができる。

【0188】

好ましくは、本発明によるフィルムは、いわゆる、食品と接触する包装用の熱収縮性フィルムを製造するために一般的に使用されている公知の方法である、いわゆるトラップバブル法 (t r a p p e d - b u b b l e p r o c e s s) によって製造することができ

10

20

30

40

50

る。前記方法によれば、多層フィルムを、好ましくは丸ダイスを通して、共押出して溶融ポリマー材料のチューブを得、これは、引き延ばされることなく、押出後直ちにクエンチされ、次いで、一般に、さらに熱水浴を通過させることによって、これに代えてIRオープンまたは熱空気のトンネルを通過させることによって、使用されるすべての樹脂のTgより高く、使用される樹脂の少なくとも1つの溶融温度より低い温度に加熱され、なおこの温度で、内部空気圧によって引き延ばされて横断方向の配向がもたらされ、得られる「トラップバブル」を保持する異周速のピンチロールによって、長手方向の配向が提供される。

【0189】

本発明のフィルムのための典型的な配向比は、各方向に約2から約6、好ましくは各方向に約3から約5、より一層好ましくは各方向に3.1から4.5に含まれ得る。延伸を行った後、その延伸された寸法を実質的に維持しながらフィルムは急速に冷却されて、そのフィルムの分子は何とかそれらの配向状態にフリーズされ、さらなる加工のためにローリングされる。

【0190】

これに代えて、本発明によるフィルムは、フラット押出（共押出または押出コーティング）、および同時的または逐次的テンターフレーム法による2軸延伸によって得ることができる。

【0191】

好ましい実施形態では、本発明の第1の目的によるフィルムは、いわゆるトラップバブル法によって製造される。押出コーティング製造法が特に好ましい。本発明の多層フィルムの少なくとも一部に、任意選択的に放射線照射して架橋を誘発させ、それによって、フィルムの機械的特性を改善し、より簡単な配向ステップを可能にすることができる。放射線照射の工程において、フィルムを、コロナ放電、プラズマ、火炎、紫外線、X線、ガンマ線、ベータ線および高エネルギー電子処理のような1つ以上のエネルギー放射線処理にかけて、放射線照射された材料の分子間に架橋を誘発させる。ポリマーフィルムの放射線照射は、BORNSTEINらの米国特許第4,064,296号に開示されている。それを参照することによって、その全体において、これを参照により本明細書に組み込む。BORNSTEINらは、フィルム中に存在するポリマーを架橋させるためのイオン化放射線の使用を開示している。

【0192】

架橋を作るために、好ましくは電子加速器を用いて、適切な放射線量の高エネルギー電子を使用する。線量レベルは標準的な線量測定法により決定する。バンデグラーフまたは共振変圧器などの他の加速器を使用することができる。任意の電離放射線を使用できるので、放射線は加速器からの電子とは限定されない。電離放射線を、フィルム中でポリマーを架橋させるために使用することができる。フィルムは、約30kGy（キログレイ）から約207kGy、より好ましくは約30kGyから約140kGyのレベルで照射されることが好ましい。本発明で使用するための好ましいフィルムの説明から分かるように、最も好ましい放射線の量は、フィルムおよびその最終用途に依存する。

【0193】

望むなら、フィルムを、化学的に、または好ましくは放射線照射により架橋させることができる。架橋をもたらすのに典型的なのは、好ましくは電子加速器を使用して、押出物を適切な放射線量の高エネルギー電子で処理し、その線量レベルを標準的な線量測定法により決定することである。所望の特徴に応じて、この照射線量を約20から約200kGy、好ましくは約30から約150kGyで変動させることができる。

【0194】

バンデグラーフ起電機または共振変圧器などの他の加速器を使用することができる。

【0195】

任意の電離放射線を使用できるので、放射線は加速器からの電子とは限定されない。構造中の層の数および化学的性質に応じて、共押出ステップを分けるのが好ましい可能性が

10

20

30

40

50

ある：「基材」チューブを、最初に、好ましくはガスバリア性PVD層（b）を含み、任意選択的に、好ましくはポリアミドまたはポリエステル樹脂、より好ましくはポリアミド樹脂を含む、少なくとも1つの硬い樹脂層（d）を含むチューブの内側上のヒートシール性層（a）で形成させる。タイ層（c）および/または追加の層（e）を、前記層とガスバリア性PVD層（b）の間に挿入することができる。このチューブは急速にクエンチされ、それを配向ステップにかける前に、これは残りの層で押出コーティングされる（「コーティング」）ことになり、再度急速にクエンチされ、任意選択的に架橋し、次いで配向へ送られる。押出コーティングの間、それをチューブの形態に保持し、それが崩壊するのを回避するために、チューブは若干膨らまされることになる。

【0196】

コーティングステップは、それらのすべてが互いに重なり合って、第1の共押出ステップで得られたクエンチされたチューブと同時に接着するように、残りのすべての層と一緒に共押出することによって同時的であってよく、または、このコーティングステップを、付加されることになる層に応じて何回も繰り返すことができる。本出願人は、絶縁層（e）を挿入する、および/または高融点樹脂、例えばポリエステルの大部分をコーティング構造中に配置することによって、もしあれば、熱的に不安定なPVD層（b）を、最も高い融点の樹脂から分離された基材中に保持し、それによって、その基材をより低い温度下で加工し、層間の熱交換を最少にすることが特に有利であることを見出した。

【0197】

驚くべきことに、構造中での最も高融点でより硬い樹脂の非対称性の分布およびそれらの高い含量にもかかわらず、本発明のフィルムのカーリングは、概ね非常に低いまたは存在しない。さらに、本発明の第1の目的によるブレンドを使用することによって、収縮後でも、バリア層とその構造の残りの層との間、いくつかの実施形態では、ポリアミド層とシーラント層との間で良好な接着を得ることができた。

【0198】

さらに、本発明によるフィルムは良好な加工性を有している。

【0199】

部分的にしか架橋していないフィルムが望ましい場合、やはり、押出コーティングステップが明らかに必要である。放射線照射によって、ガスバリア性PVD層（b）が分解/変色し得るので、PVD層の架橋を避けることが望ましい可能性がある。この場合、放射線照射ステップを、押出コーティングの前に、PVDバリア層（b）を含まないコーティング上で実施することができる。

【0200】

好ましい実施例では、本発明の第1の目的によるフィルムは、丸ダイスを通した押出コーティング、続くトラップバブル配向によって製造される。

【0201】

一実施形態では、本発明の第1の目的によるフィルムは放射線照射される。

【0202】

別の実施形態では、本発明の第1の目的によるフィルムは放射線照射されない。

【0203】

本発明の第2の目的によるフィルムを製造するための方法は：

- 少なくとも、

第1の外側ヒートシール性層（a）、

第1の表面および第2の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン（PVD）を含む、内側バリア層（b）；

その内側バリア層の第1の表面上または第2の表面上に配置され、本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなる、少なくとも1つのタイ層（c）；

を含むチューブ状基材を、丸ダイスを通して共押出するステップ、

押出後に、5から15、好ましくは7から10の温度で、そうしたチューブ状基

10

20

30

40

50

材をクエンチするステップ；

その基材を残りのすべての層で押出コーティングし、それによって非配向チューブ状フィルムを得るステップ；

5 から 30 、好ましくは 8 から 25 の温度でそうした非配向チューブ状フィルムをクエンチするステップ；

それらの層を構成するすべてのポリマー樹脂の Tg より高く、使用される樹脂のうちの少なくとも 1 つの熔融温度より低い温度で、チューブ状フィルムを加熱するステップ、

各方向に約 2 から約 6、好ましくは各方向に約 3 から約 5、より一層好ましくは各方向に 3 . 1 から 4 . 5 の配向比で、チューブ状フィルムを 2 軸配向させるステップ、

好ましくは冷風中、4 から 30 、好ましくは 5 から 10 の温度で、配向されたチューブ状フィルムをクエンチするステップ

を含むことが好ましい。

【0204】

本発明の第 2 の目的によるフィルムを製造するための別の好ましい方法は：

少なくとも、

第 1 の外側ヒートシール性層 (a)、

第 1 の表面および第 2 の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン (P V D C) を含む、内側バリア層 (b)；

その少なくとも 1 つのタイ層 (c) が内側バリア層の第 1 の表面上または第 2 の表面上に配置され、本発明の第 1 の目的によるポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなる、少なくとも 1 つのタイ層 (c)；

を含むフラット状基材を、フラットダイスを通して共押しするステップ、

押し後に、5 から 15 、好ましくは 8 から 10 の温度で、そうした基材をクエンチするステップ；

残りのすべての層でその基材を押しコーティングし、それによって非配向フラットテープを得るステップ；

5 から 30 、好ましくは 20 から 30 の温度でそうした非配向テープをクエンチするステップ；

それらの層を構成するすべてのポリマー樹脂の Tg より高く、使用される樹脂のうちの少なくとも 1 つの熔融温度より低い温度でテープを加熱するステップ；

長手方向および横断方向のそれぞれ 1 つにおいて約 2 から約 6、好ましくは 3 から 5、より一層好ましくは 3 . 1 から 4 . 5 の配向比で、逐次的にまたは同時に、好ましくは同時に、テンターフレームによってテープを 2 軸配向させるステップ、

好ましくは冷風中、4 から 30 、好ましくは 5 から 10 の温度で、配向されたフィルムをクエンチするステップ

を含む。

【0205】

基材の共押しは、一般に、250 、240 、230 、200 、180 より低い温度で実施される。

【0206】

基材の共押しは、160 から 240 、好ましくは 170 から 230 で実施されることが好ましい。

【0207】

コーティングステップは、それらのすべてが互いに重なり合って、第 1 の共押しステップで得られたクエンチされたチューブと同時に接着するように、残りのすべての層と一緒に共押しすることによって同時的であってよく、または、このコーティングステップを、付加されることになる層の数に応じて何回も繰り返すことができる。

【0208】

基材のコーティングは、一般に、200 、230 、250 超、最大で 280 、一般に 200 から 270 の温度で、コーティングの樹脂を加熱することによって実施

10

20

30

40

50

される。

【0209】

次いで、任意選択的に架橋されたテープまたはチューブを2軸配向させる。

【0210】

チューブまたはテープの配向加熱温度は、一般に、チューブ中の各樹脂の性質および量、そのチューブの厚さ、当業者に公知のようにして達成される配向比のようないくつかの因子に応じて、例えば70から98の範囲である。

【0211】

延伸されたら、フィルムを、フィルムの分子を何とかそれらの配向状態でフリーズするようにその延伸された寸法を実質的に維持しながら、4から30、好ましくは5から10の温度で、好ましくは冷風によって急速に冷却し、さらなる加工のためにロールさせる。

10

【0212】

好ましい実施形態では、本発明の第1の目的によるフィルムは、押出コーティング、続く配向によって製造される。

【0213】

好ましい実施形態では、本発明の第1の目的によるフィルムは、丸ダイス押出コーティング、続くトラップバブル配向によって製造される。

【0214】

これに代えて、本発明によるフィルムは、フラット押出コーティングおよび同時的または逐次的テンターフレーム法による2軸延伸によって得ることができる。

20

【0215】

本製造法は、構造層（少なくとも第1の外側ヒートシール性層（a）、内側PVDCバリア層（b）および少なくとも1つのタイ層（c））のいくつかの共押出、ならびに、続く少なくともポリエステル層（d）および任意選択的に残りの層を含むコーティングのその上への配置による第1の基材の調製を含む。

【0216】

本発明によるフィルムを製造する方法は：

少なくとも、

第1の外側ヒートシール性層（a）、

30

第1の表面および第2の表面を有し、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）を含む、内側バリア層（b）；

内側バリア層（b）の第1の表面上または第2の表面上に配置され、本発明の第1の目的によるポリマーブレンドを含み、好ましくはそれからなる、少なくとも1つのタイ層（c）；

を含むチューブ状基材を、丸ダイスを通して250、240、230、200、180より低い温度で共押出しするステップ；

押出後に、5から15、好ましくは7から10の温度で、そうしたチューブ状基材をクエンチするステップ；

200、220、230、240、250超の温度で、残りのすべての層でその基材を押出コーティングし（最終フィルム中の第2の外側層（d）に対応する層はポリエステルを含む。）、それによって非配向チューブ状フィルムを得るステップ；

40

5から30、好ましくは8から25の温度でそうした非配向チューブ状フィルムをクエンチするステップ；

それらの層を構成するすべてのポリマー樹脂のT_gより高く、使用される樹脂のうちの少なくとも1つの熔融温度より低い温度で、チューブ状フィルムを加熱するステップと、

各方向に約2から約6、好ましくは各方向に約3から約5、より好ましくは各方向に3.1から4.5の配向比で、チューブ状フィルムを2軸配向させるステップと、

好ましくは冷風中、4から30、好ましくは5から10の温度で、配向されたチューブ状フィルムをクエンチするステップ

50

を含むことが好ましい。

【0217】

好ましい実施形態では、その基材は、本明細書で定義されるような「硬い」樹脂(d)を含む少なくとも1つの層、好ましくはポリアミド含有層を含み、その基材上に塗布されたコーティングは、1つ以上のポリエステルを含む「硬い」樹脂(d)を含む少なくとも別の層を含む。ポリエステル含有層は、フィルムの第2の外側層であることが好ましい。その基材は、少なくとも1つのポリアミド含有層を含み、その基材上に塗布されたコーティングは、1つ以上のポリエステルを含む少なくとも1つの層(好ましくは第2の外側層である。)、および第2のポリアミド含有層を含むことが好ましい。

【0218】

プロセスと層構成のこの組合せは、パリアPVD樹脂の完全性を保持し、カーリングなしで、そのフィルムに高い耐酷使性および優れた収縮特性を付与するのに特に有利であることが分かった。

【0219】

本発明のフィルムは、非常に良好な加工性を示し、高い配向比に耐えることができる。例えば、本発明のフィルムのための配向比は、各方向に約2から約6、好ましくは各方向に約3から約5、より一層好ましくは各方向に3.1から4.5を含むことができる。

【0220】

本発明の第4の目的は、ヒートシール層がそのチューブの最内層であるシームレスチューブの形態で、または第2の目的によるフィルム自体にヒートシールすることによって得られるパウチまたはバッグのようなフレキシブル容器で包装するための物品である。

【0221】

シームレスチューブの形態の物品は、先に定義したような本発明のフィルムの層の丸ダイスによる押出または押出コーティングと、それに続く、上記に定義したような、任意選択的な放射線照射およびトラップバブル配向によって製造することができる。

【0222】

得られるシームレスチューブを直接加工してフレキシブル包装容器を提供するか、それに代えて、ロールに巻きとられるまたはさらに再加工される前にスリットすることによってフラットフィルムに転換させることができる。本発明によるフィルムの自己シーリングを、フィンシールおよび/またはラップシール方式で、好ましくは、ヒートシール性層をそれぞれ自体にヒートシールすることによって、すなわちフィンシール方式で遂行することができる。

【0223】

熱収縮性フレキシブル容器は、末端シールバッグ(ES)、側部(または横断TS)シールバッグまたはパウチの形態であってよい。

【0224】

一実施形態では、フレキシブル容器は、シームレスチュービングにより作製されたレイフラットの末端シールバッグであり、この末端シールバッグは、上部開口部、第1および第2の折り畳まれた側端部、およびバッグの底部全体にわたる末端シールを有する。

【0225】

一実施形態では、フレキシブル容器は、シームレスチュービングにより作製されたレイフラットの側部シールバッグであり、この側部シールバッグは、上部開口部、折り畳まれた底端部および第1および第2の側部シールを有する。

【0226】

一実施形態では、フレキシブル容器は、シームレスチュービングにより作製されたレイフラットのV字形の側部シールバッグであり、この側部シールバッグは、上部開口部、折り畳まれた底端部ならびに第1および第2の側部シールを有する。前記第1および第2の側部シールを、上部開口部に対して完全に曲げ、それによって、三角形またはほぼ三角形のバッグを提供することができる、または、好ましくは、部分的に直線状(すなわち、上部開口部に対して垂直)であって、部分的に曲がっていて、より台形の形状を与えていて

10

20

30

40

50

よい。

【0227】

一実施形態では、フレキシブル容器は、2つのフラットフィルムを互いにヒートシーリングすることによって作製されたレイフラットパウチであり、このパウチは、上部開口部、第1の側部シール、第2の側部シールおよび底部シールを有する。

【0228】

フレキシブル容器は、任意選択的に少なくとも1つの引き裂き開始部を含む。

【0229】

本発明のフィルムは、ロール状で供給され、例えばULMAによって供給されているフローラッパー(HFFS)のような慣用的な水平型機械でパウチとして形成させることができる。この種の包装機械では、製品を、その製品回りで収縮しており、3つのシール：2つの横断方向シールと1つの長手方向シールを有するパウチ中に包装する。

10

【0230】

パウチは、例えば縦型充填シール(VFFS)包装システムによって、充填の直前に形成させることもできる。VFFSプロセスは、当業者に公知であり、例えばUS4589247に記載されている。製品を、中央の垂直充填チューブを通して、その下端として長手方向および横断方向にシールされている、形成されたチューブ状フィルムに導入する。次いで、パウチを、チューブ状セグメントの上端をシーリングし、パウチをその上の方のチューブ状フィルムから切り離すことによって、完成させる。

【0231】

本発明による多層フィルムから入れ物または容器を作製するために、当技術分野で公知の他のバッグおよびパウチの作製方法を容易に適合させ得る。

20

【0232】

本発明の第5の目的は、第3の目的による物品および前記物品中に包装される製品を含むパッケージである。

【0233】

包装において、製品は、本発明のフィルムでできた好ましくは熱収縮性のバッグ中に入れられ、そのバッグは通常排気され、その開口端は、ヒートシーリングすることによってまたは例えば金属のクリップを適用することによって封じられることになる。この工程は、排気、およびクリップまたはヒートシーリングの適用が自動的になされる真空チャンバー内で実施するのが有利である。チャンバーからバッグが取り出された後、熱をかけることによってこれを熱収縮させる。これは、例えば、充填されたバッグを熱水浴中に浸漬させる、またはそれを熱水シャワーもしくは熱空気のトンネルに通過させる、または赤外線照射によって行うことができる。熱処理は、その中に包装された製品の輪郭と密に一致する、ぴったりしたラッピングをもたらすことになる。

30

【0234】

食品や食品以外の製品を包装する一般的な方法は、水平型フォームフィルシール(HFFS)または垂直型フォームフィルシール(VFFS)機械のようなフォームフィルシール機械で作製されたパウチによるものである。水平型または垂直型のFFS機械は、一般に、フィルムのフラットウェブをチューブ構造で形成させるためのフォーマー、チューブ構造のフィルムの重複した長手方向端部をシールするための長手方向シーラー、適切に間隔が置かれた構成で、チューブ状フィルム中へ、次々と製品を供給するためのコンベヤー、または、VFFS機械の場合、供給チューブ、および製品を離散パッケージに分離するために横方向でチューブ状フィルムをシーリングするための横断方向シーラーを備える。

40

【0235】

横断方向シーラーは、先行パウチの底部と、後続パウチの前面を同時にシールし、2つのシールならびに先行パッケージを、前面シールされたチュービングから切り離すように操作することができる。

【0236】

あるいは、HFFSプロセスにおいて、横断方向シールは、後続チューブ部分から先行

50

パッケージを切り離し、前記チューブ部分の前面をシーリングし、それによって次の先行パウチのシールされた底部を作り出すように操作することができる。この仕方で、包装される製品を含む前面パウチは、長手方向シールおよび1つだけの横断方向シールを有する。次いで、これを第2の横断シールの前に真空化し、それを密封することができる。この場合も、本発明の好ましくは配向された熱収縮性の熱可塑性フィルムを包装材料として使用し、次いで、真空化されたパッケージを収縮させて所望の提示/外観を達成することができる。

【0237】

FFSプロセスにおいて、横断方向シールは常にフィンシールであるが、長手方向シールは、フィンシールであってもラップシールであってもよい、すなわち、そのフィルムの最も内側のヒートシール性層が、同じフィルムの最外層にシールされているシールであってよい。

10

【0238】

熱可塑性包装材料のため、特にヒートシーリング層(a)のために使用されるポリマーは、高いシール強度をもたらすような仕方で選択される。実際、これは、偶然的な開放または漏れ口が生じなければ、最終フレキシブル容器が包装された製品を外部環境から適切に保護することを保証するものである。

【0239】

最外層または外層も、やはり、シーリングステップの間のその耐熱性について注意深く選択されなければならない。例えば、この層のために、シーリング温度より高い融点を有するポリマーを選択することが有利である。本発明のフィルムの最外層は、硬い樹脂層(d)であることが好ましい。

20

【0240】

本発明のフィルムからの熱収縮性バッグは、好ましくは、食品、特に食肉、鳥肉、チーズ、加工肉および薫製肉、豚肉ならびにラム肉を包装するために、広範な用途を有している。フィルムの収縮特性は、バッグにしわが寄ることなく、したがって魅力的な包装をもたらすように、製品回りのバッグの比較的完全な収縮を実際保証する。バッグは、充填、排気、シール、封止、熱収縮、箱詰め、出荷、荷下ろしされ、小売スーパーマーケットで貯蔵される過程を耐え抜くための適切な耐酷使性を有し、またその荷積み過程を改善するのにも十分な剛性を有することになる。

30

【実施例】

【0241】

本発明は、以下の実施例を参照することによってさらに理解することができるが、これらは、単なる例示的なものであり、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【0242】

以下の実施例において、以下の表1に示されているポリマーを使用した。

【0243】

【表1】

表1

商標名/供給業者	化学的性質	頭字語	特性およびパラメーター
AFFINITY PL 1845G, DOW	ポリエチレン、超低密度のエチレン/オクテンコポリマー - 直鎖状、シングルサイト;スリップ剤なし	VLDPE1	密度0.91g/cm ³ メルトフローレート(条件 190 °C /0.2.16kg(E))3.5g/10min
AFFINITY PL 1281G1, DOW	ポリエチレン、超低密度のエチレン/オクテンコポリマー - 直鎖状、シングルサイト;スリップ剤なし	VLDPE2	コモノマー含量13%、密度0.90g/cm ³ メルトフローレート(条件 190 °C /0.2.16kg(E))6.0g/10min、融点99°C
ADMER NF 538E, Mitsui Chemical	無水マレイン酸改質ポリエチレン、超低密度	VLDPE-mod	密度0.91g/cm ³ 、メルトフローレート(条件 190 °C /0.2.16kg(E))4.1g/10min、ビカー軟化点85°C
OREVAC 18211, Arkema	無水マレイン酸改質エチレン/酢酸ビニルコポリマー	EVA-mod1	コモノマー含量25%、密度0.95g/cm ³ 、メルトフローレート(条件 190 °C /0.2.16kg(E))3.5g/10min、融点72°C
BYNEL 3101, DuPont	酸/アクリレート改質エチレン/酢酸ビニルコポリマー	EVA-mod2	コモノマー含量18.4%、密度0.943g/cm ³ 、メルトフローレート(条件 190 °C /0.2.16kg(E))3.2g/10min、融点87°C、ビカー軟化点65°C

10

20

30

40

BYNEL DuPont	39E660	無水マレイン酸-改質エチレン/酢酸ビニルコポリマー	EVA-mod3	コモノマー含量11.8% 密度0.943g/cm ³ 、メルトフローレート(条件 190 °C /0.16kg(E))2.50g/10min、融点95°C、ビカー軟化点72°C	
IXAN Solvin	PV910,	塩化ビニリデン/メチルアクリレートコポリマー(安定化されている)	PVDC-MA	バルク(見掛け)密度min0.78g/cm ³ 、コモノマー含量8.1%、密度1.71g/cm ³ 、粘度(相対)min1.44-max1.48、粘度(溶液)1.46mPA.sec	10
ULTRAMID C 33 L01, BASF		ポリアミド-6/66、潤滑化されたポリ(カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸)	PA-6/66	密度1.12g/cm ³ 、融点196°C	20
Grivory Natural, EMS-Grivory	G21	ポリアミド、非晶性-ポリ(ヘキサメチレンジアミン/イソフタル酸/テレフタル酸)	PA-6I/6T	密度1.82g/cm ³ 、ガラス転移温度125°C、メルトフローレート(条件 275 °C /5kg)20g/10min	30
RAMAPET N180, Indorama		ポリエステル、テレフタル酸、イソフタル酸およびモノ-エチレングリコールのコポリマー	PET	密度 1.4g/cm ³ 、固有粘度0.80dl/g、ガラス転移温度78°C、融点245°C	30
ADMER NF518E Mitsui Chemical		無水マレイン酸-改質ポリエチレン、直鎖状低密度-	LLDPE-mod	密度0.91g/cm ³ 、メルトフローレート(条件 190 °C /0.16kg(E))3.1g/10min、融点118°C、揮発分含量:0.2%	40
ADMER NF911E Mitsui Chemical		無水マレイン酸-改質ポリ	LLDPE-mod1	密度0.90g/cm ³ 、メルトフロ	

	エチレン、直鎖状低密度		ーレート(条件 190℃ /02.16kg(E))2.5g/10min、ビカ ー軟化点74℃
--	-------------	--	--

【 0 2 4 4 】

本発明による実施例を表 2 にまとめた。

【 0 2 4 5 】

【表 2】

表2

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
全厚さ	95 μm	80 μm	74.9 μm	90 μm	95 μm
層 1 ヒートシーラ ント(a)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (24.1 μm)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (20.6 μm)	80% LDPE2 20% LDPE1 (11.9 μm)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (25.3 μm)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (25.3 μm)
層 2 (c)	70% VLDPE-mod 30% EVA-mod3 (5.7 μm)	70% VLDPE-mod 30% EVA-mod3 (5.6 μm)	70% LLDPE-mod 30% EVA-mod3 (8.5 μm)	50% VLDPE-mod 50% EVA-mod3 (5.3 μm)	50% LLDPE-mod1 50% EVA-mod3 (5.3 μm)
層 3 (d)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (19.4 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (14 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (11.9 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (19.5 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (19.5 μm)
層 4 (c)	70% VLDPE-mod 30% EVA-mod3 (4.7 μm)	70% VLDPE-mod 30% EVA-mod3 (4.7 μm)	70% LLDPE-mod 30% EVA-mod3 (5.1 μm)	50% VLDPE-mod 50% EVA-mod3 (4.2 μm)	50% LLDPE-mod1 50% EVA-mod3 (4.2 μm)
層 5 (b)	100% PVDC-MA (4.7 μm)	100% PVDC-MA (4.7 μm)	100% PVDC-MA (4.7 μm)	100% PVDC-MA (4.8 μm)	100% PVDC-MA (4.8 μm)
層 6 (c)	70% VLDPE-mod 30% EVA-mod3 (3.3 μm)	70% VLDPE-mod 30% EVA-mod3 (3.3 μm)	70% LLDPE-mod 30% EVA-mod3 (3.4 μm)	50% VLDPE-mod 50% EVA-mod3 (2.6 μm)	50% LLDPE-mod1 50% EVA-mod3 (2.6 μm)
層 7	100% EVA-mod2 (4.3 μm)	100% EVA-mod2	100% EVA-mod2	100% EVA-mod2	100% EVA-mod2

10

20

30

40

(e)		(4.2 μm)	(4.3 μm)	(3.7 μm)	(3.7 μm)
層 8 (d)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (19.4 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (14 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (11.9 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (20.1 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (20.1 μm)
層 9 (e)	100% EVA-mod2 (4.7 μm)	100% EVA-mod2 (4.7 μm)	100% EVA-mod2 (4.7 μm)	100% EVA-mod2 (4.2 μm)	100% EVA-mod2 (4.2 μm)
層 10 (d)	100% PET (4.7 μm)	100% PET (4.2 μm)	100% PET (8.5 μm)	100% PET (5.3 μm)	100% PET (5.3 μm)
ポリエステル (s) ¹	6.5	7	14.6	7.3	7.3
ポリアミド(s) ¹	43	37	32.9	43.9	43.9
シーラント層 ¹	21.5	21.9	13.1	22.5	22.5

10

20

¹ 重量パーセント

【 0 2 4 6 】

比較例を表 2 a にまとめた。

【 0 2 4 7 】

【表 3】

表2a

実施例	比較例 1	比較例 2	比較例 3
全厚さ	90 μm	74.9 μm	89.9 μm
層 1 ヒートシーラント(a)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (13.8 μm)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (11.9 μm)	80% VLDPE2 20% VLDPE1 (12.5 μm)
層 2 (c)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (8.7 μm)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (8.5 μm)	100% EVA-mod2 (6.5 μm)
層 3 (d)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (17.7 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (11.9 μm)	80% PA-6/66 20% PA-6I/6T (17.7 μm)
層 4 (c)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (5.2 μm)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (5.1 μm)	100% EVA-mod2 (4.8 μm)
層 5 (b)	100% PVDC-MA (4.8 μm)	100% PVDC-MA (4.7 μm)	100% PVDC-MA (4.8 μm)
層 6 (c)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (3.5 μm)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (3.4 μm)	100% EVA-mod2 (5.6 μm)
層 7 (e)	100% EVA-mod2 (4.3 μm)	100% EVA-mod2 (4.3 μm)	100% EVA-mod2 (5.2 μm)
層 8 (d)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (17.7 μm)	90% PA-6/66 10% PA-6I/6T (11.9 μm)	80% PA-6/66 20% PA-6I/6T (17.7 μm)
層 9 (e)	100% EVA-mod2 (4.8 μm)	100% EVA-mod2 (4.7 μm)	100% EVA-mod2 (5.6 μm)

10

20

30

40

層 10 (d)	100% PET (9.5 μm)	100% PET (8.5 μm)	100% PET (9.5 μm)
ポリエステル(s) ¹	13.5	14.5	13.5
ポリアミド(s) ¹	40.5	32.7	40.5
シーラント層 ¹	12.6	13.1	11.4

10

1 重量パーセント

【 0 2 4 8 】

表 2 および 2 a の層は、層 1 で示されるシーリング層から第 2 の外側層（最後に挙げている層 1 0）まで、それらの押出の順番で報告されている。

【 0 2 4 9 】

本発明による多層フィルム（実施例 1 - 5）および比較フィルム 1 - 3 を、層 1 - 層 6 からなる基材の丸ダイスを通した押出によって調製した。次いで、得られた押出し多層チューブ状フィルムを、

20

8 での水カスケードでクエンチし、
層 7 - 層 1 0

で押出コーティングした。

【 0 2 5 0 】

比較例の基材チュービングの押出の間、コーンスターチ（Arkem PRS による C 3 0 0 R 平均粒径 1 5 ミクロン）を、パイプシステムを通して加える。そのパイプシステムで、チューブ寸法を調節するために使用される空気も注入する。

【 0 2 5 1 】

次いで得られたチューブを 1 0 で急速にクエンチし、9 4 の温度に保持された熱水浴を通過させることによって 2 軸配向させ、次いで横断配向が得られるように膨張させ、長手方向配向が得られるように延伸させる。その配向比は、長手方向に約 3 . 4 : 1 であり、横断方向に 3 . 1 : 1 であった。

30

【 0 2 5 2 】

次いで、配向されたチューブ状フィルムを 1 0 で、冷風でクエンチした。

【 0 2 5 3 】

本発明のフィルム（実施例 1 - 5）の製造の間、光学特性への悪影響なしで、非常に良好なプロセス安定性、特に高い延伸比に対する抵抗性が観察された。さらに、P V D C 層の分解は認められなかった。

【 0 2 5 4 】

特性評価のために使用した試験方法を、以下の表 3 にまとめる。

40

【 0 2 5 5 】

【表 4】

表3

特性	試験方法
85°Cでのフリー収縮率	ASTM D2732
ヘイズ	ASTM D1003
光沢 60°	ASTM D2457
85°Cで収縮後のヘイズ	ASTM D1003(85°Cで収縮後のサンプルについて測定)
23°Cでの穿刺	内部的方法 以下の説明参照
23°Cでの弾性係数	ASTM D882
23°Cでの引張強度および破断点伸び	ASTM D882
最大および残留収縮張力	内部的方法 以下の説明参照
カーリング効果	内部的方法 以下の説明参照
平行板	内部的方法 以下の説明参照

10

20

30

【0256】

フリー収縮率：選択された加熱にかけた場合のフィルムの10cm×10cm試料における寸法変化パーセントである；これは、ASTM標準試験法D2732に従って、試料を85の加熱水浴に5秒間浸漬させて測定した。この試験の結果を表4および4aに報告する。

【0257】

最大収縮張力(kg/cm²)および残留低温収縮張力(5で)(kg/cm²)を内部的方法により測定した。

40

【0258】

最大収縮張力は、加熱/収縮過程の間に材料によって生じた張力の最大値である。フィルムの試料(2.54cm×14.0cm、そのうちの10cmは試験についてフリーである。)を、フィルムの長手方向(LD)と横断方向(TD)でカットし、2つの爪(jaw)の間に固定し、その1つをロードセルと連結する。2つの爪は試料を、インペラが熱風または冷風を吹き込むチャンネルの中央に保持し、2つの熱電対で温度を測定する。熱電対は、試料にできるだけ近接して(3mm未満)、またその中央に配置する。熱電対(これは試験温度)およびロードセル(これは力)によって供給される信号はコンピューターに送られ、そこで、ソフトウェアがこれらの信号を記録する。インペラは熱風の吹き付けを開始し、サンプルによって発出された力がグラムで記録される。温度は、約3.2

50

/秒の速度で、熱風の吹き付けによって23 から90 へ上昇し、次いで、冷風を吹き付けることにより、0.9 /秒の速度で90 から5 へ低下する。最大収縮張力は、最大力値(kgで)(ピークでの力)を、試料幅(cmで表される。)および試料平均厚さ(cmで表される。)で除すことによって計算され、kg/cm²で表される。残留低温収縮張力は、5 で試料によってかけられる力(kgで)を、試料幅(cmで)および試料平均厚さ(cmで)で除すことによって計算され、kg/cm²で表される。3つの試料を、各フィルムについて各方向で測定した。この試験の結果を表4および4aに報告する。

【0259】

引張強度および破断点伸び(ASTM D882)。

10

引張強度は、それを破断させるのに必要な、試験試料の元の横断面の単位面積当たりの最大引張荷重を表し、kg/cm²で表される。

【0260】

破断点伸びは、破断の瞬間に測定された試料の長さの増大を表し、元の長さのパーセントで表される。測定は、23 および50%RHで、最少で24時間予め貯蔵された試料について、23 にセットされた環境室中で、ロードセルタイプCM(1から50kg)を備えた引張試験機で実施した。張力および伸びの測定値を同時に記録した。その報告結果は平均値である。この試験の結果を表4および4aに報告する。

【0261】

23 での弾性係数：これは、ASTM D882に従って評価した。この試験の結果を表4および4aに報告する。

20

【0262】

ヘイズ：これは、ASTM D1003に従って評価した。この試験の結果を表4および4aに報告する。

【0263】

光沢60°：これは、ASTM D2457に従って評価した。長手方向および横断方向で実施した測定の平均値を報告した。この試験の結果を表4および4aに報告する。

【0264】

85 で収縮後のヘイズ：各材料について少なくとも3つの試験試料を15cm×15cmのサイズに整え、一組の金属製のはさみの間に入れ、85 で5秒間熱水に入れ、冷水浴中で5秒間冷却する収縮工程にかけた。次いで、試料を乾かし、サンプルホルダーに載せ、ヘイズをASTM D1003に従って測定した。この試験の結果を表4および4aに報告する。

30

【0265】

23 での穿刺：穿刺抵抗は、フレキシブルフィルムの表面に対してパンチ(punch)を押し付けたときに生じる抵抗力である。フィルムサンプルを、動力計(Instron引張試験機)上に搭載された圧縮セルに連結されている試料ホルダー中に固定する；動力計が始動したら、パンチ(パンチ用球、5mm径で、プランジャー上にはんだ付けされている。)を、一定速度(30cm/min)でフィルムサンプル(シーラント層)の方へもって行き、サンプルを穿刺するの要する力をグラフで記録する。この試験は、包装フィルムの耐酷使性の代表的なものである。この試験の結果を表4および4aに報告する。

40

【0266】

カーリング効果は、内部的試験方法に従って測定した。

【0267】

カーリングは、一片のフィルムの端部をあらゆる束縛から自然に自由にした場合に起こり得る巻き上がりである。この試験は、23 および50%RHに調整された室内で実施する。試験しようとするフィルムを、試験前に、そうした条件に少なくとも24時間置いた。

【0268】

50

ここに添付した図 1 は、この試験を明確にする助けとなるものである。

【 0 2 6 9 】

2 5 c m × 2 5 c m の寸法を有する各試料を、2 5 c m × 2 5 c m のサイズの金属版およびカッターの助けを得て、フィルムロールから切り出す。長手方向でのカーリングの測定のための 3 つの試料、および横断方向でのカーリングの測定のための 3 つの試料を作製した。

【 0 2 7 0 】

次いで、試料を、テフロン（登録商標）（フィルムと金属製プラットフォームの間の静電気引力を防止する。）でコーティングされた 3 0 × 3 0 c m のサイズのアルミニウムプレート上に置く。アルミニウムプレートは、図 1 に示すように、定規も報告する。

10

【 0 2 7 1 】

試料は：

標識線の間、起こった場合、カーリングが、作業者に面して（すなわち、プラットフォームの方へではなく）起こるような仕方で配置すべきであり；

L D サンプルを試験する場合、長手方向は定規に対して平行でなければならず、T D 測定については、横断方向は定規と平行でなければならない。

【 0 2 7 2 】

次いで、作業者は、フィルムがプラットフォームから持ち上がっている点で測定値を取って、カーリング（距離 f 、以下の図 1 を参照されたい。）を測定する。値「 f 」は、左側と右側の両方で測定され、これらの値の最大値が $c m$ で記録される（ $f m a x$ ）。この値（ $f m a x$ ）から、初期寸法と比較したパーセントが、次の式： $(f m a x / 2 5) \times 1 0 0$ に従って計算される。 $f m a x$ が 2 5 である場合、カーリングは 1 0 0 %、すなわち、その試料は完全に巻いている。

20

【 0 2 7 3 】

測定は、そのフィルムがプラットフォームから持ち上がっている点で行う。作業者は、フィルムのカーリングの方向にも注意する、すなわち、作業者は、試料がそのロールの内側に巻き上がっているかまたは外側に巻き上がっているかを報告する。

【 0 2 7 4 】

図 1 はこの試験（キー：a）フィルムロール（表されていない。）；b）試料（フィルムロールおよびプラットフォーム上での方向で）；c）テーブル上に横たわるテフロンコーティングされたプラットフォーム；d）標識線；e）物差し；f）カーリングを例示している。

30

【 0 2 7 5 】

長手方向および横断方向のそれぞれについての 3 つの試料を、各フィルムで測定し、平均カーリング % 値を表 4 および 4 a に報告した。

【 0 2 7 6 】

平行板

この試験は、それ自体にヒートシールされたフィルム（シーラント層上にシーラント層）のシール強度の間接的測定である。これは、非常に過酷な試験である。

【 0 2 7 7 】

40

バッグを、平行 6 面体（高さ 7 5 c m、長さ 9 0 c m、幅 3 2 c m）の形態であり、周囲温度で保持されているチャンパー中で、2 つの金属平行板の間に閉じ込める。チャンパーには、バッグ中に挿入するための丸首の形態の開口部が備えられている。このバッグは、その 4 0 0 m m の長さが挿入されなければならない、バッグの開口部は最後には丸首を通して引っ張られる。次いでノズルが挿入され、チャンパーが閉じられる。次いで、バッグクランプを駆動して密封し、ノズルを通した空気によってバッグを膨らませる。ゲージ指針は、膨張の間およびバッグの破裂までの圧力上昇を記録する。圧力は I O W（インチでの水）として測定される。水圧のインチは圧力のための非 S I 単位である。これは定義された条件で、1 インチの高さの水のカラムによって加えられる圧力と定義される。例えば、3 9 ° F（4 ）、標準的な重力加速度で、1 I O W は、0 でおおよそ 2 4 9 パスカ（P a

50

)に等しい。

【0278】

各バッグについて、破裂時(もしあれば)のIOW圧力を測定した。この装置で記録可能な最大IOW圧力は270IOWである。

【0279】

フィルムを、バッグ製造機で、シーリングによって、末端シール(湾曲した末端)バッグとして転換させた。

【0280】

元のバッグ寸法は350×800mmであった；この試験を行うためバッグの長さを500mmに縮めた。各実施例について10個のバッグを試験した。

10

【0281】

この試験の結果を表4(実施例)および4a(比較例)に報告する。

【0282】

【表5】

表4

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
全厚さ (μm)		95	80	74.9	90	95
穿孔抵抗 23°C(g)		22710	16830			13700
弾性係数(Kg/cm ²)	LD	7580	7180			10100
	TD	6660	6690			10640
引張強度(Kg/cm ²)	LD	1550	1300			1390
	TD	1390	1240			1380
伸び(%)	LD	220	190			217
	TD	190	144			178
フリー収縮率 85°C(%)	LD	26	26	25	28	29
	TD	40	36	34	39	42
最大収縮張力 (Kg/cm ²)	LD	23	23			
	TD	32	30			
残留収縮張力、 90°C加熱(g)	LD	582	520			
	TD	819	605			
光沢(g.u.)		146	149			
ヘイズ(%)		3	4			
収縮後でのヘイズ(%)		9	12	20		
平行板 ¹		平均 250 ²	平均 250 ²			
カーリング	LD	0	0		0	0
	TD	0	0		0	0

¹ 350×800mmのバッグ、² 7つのバッグについて3つのバッグで破裂なし(270の最大値より高い)

【0283】

10

20

30

【表 6】

表4a

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
全厚さ (μm)		90	75	899
穿刺抵抗 23°C (g)		24187	17657	
弾性係数(Kg/cm ²)	LD	8450	8120	
	TD	8230	8070	
引張強度(Kg/cm ²)	LD	1160	1100	
	TD	1210	1320	
伸び(%)	LD	130	190	
	TD	130	120	
フリー収縮率 85°C(%)	LD	24	25	31
	TD	35	35	40
最大収縮張力 (Kg/cm ²)	LD	27	26	
	TD	36	38	
残留収縮張力、 90°C加熱(g)	LD	658	550	
	TD	875	728	
光沢(g.u.)		134	148	
ヘイズ(%)		12	9	5,3
収縮後でのヘイズ(%)		67	65	72
平行板 ¹		平均 200	平均 200	
カーリング	LD	*** 外側	* 外側	
	TD	0	0	

¹ バッグ350×800mm、***90-100%;**30-90%;*<30%

【0284】

バリア層 (b) の少なくとも1つの側部上の特異的に処方された接着剤 (タイ) 層 (c) を特徴とする本発明のフィルムは、高い収縮特性をなお保ちつつ、比較例より良好な収縮後での光学特性を示した。それぞれ表 4 および 4 a を参照されたい。

【0285】

さらに、平行板試験は、本発明のフィルムは優れたシール性を有しており、したがってより「強靱」であり、コンパacting、および顧客レベルでのバッグの取り扱いの際でのより良好な性能を可能にすることを実証している。

【0286】

さらに、本発明のフィルムは、より高い硬い樹脂の含量にもかかわらず、低いカーリン

10

20

30

40

50

グを示す。

【0287】

最後に、本出願人は、驚くべきことに、タイ層(c)は、ヒートシール性層と、存在する場合、ポリアミド、ポリエステルまたはスチレンベースのポリマー層との間の非常に良好な接着も確実にすることを見出した。

【0288】

結果として、P V D C バリヤ層を含む前記多層フィルム中の層の特異な内容物および適切な配置は、相当な量の硬い樹脂の組み込みを可能にし、無視できるカーリングならびに良好な光学特性、収縮特性および耐酷特性を驚くほど備えた非対称性の硬いフィルムをもたらす。

【0289】

本発明を好ましい実施形態を参照して説明してきたが、当業者が容易に理解するように、本発明の原理および範囲を逸脱することなく、本発明の改変形態および変更形態が存在することを理解されたい。したがって、そうした改変形態は、以下に示す特許請求の範囲に合致するものである。

10

【図1】

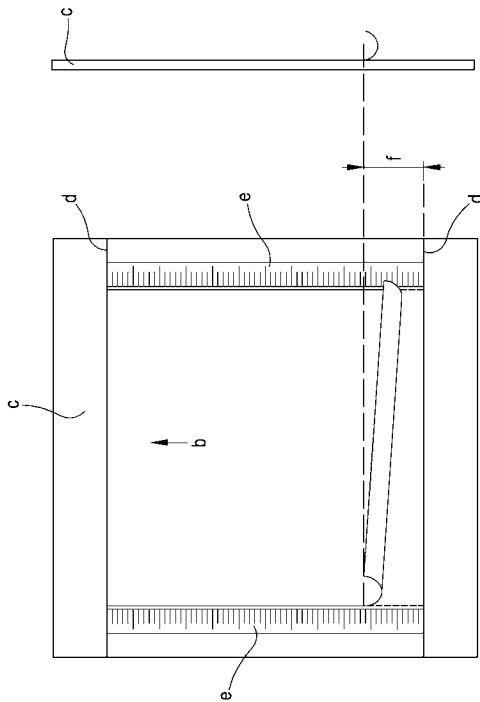


FIG.1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/061911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/08 B32B27/32 B65D75/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L B32B B65D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 030 784 A1 (CRYOVAC INC [US]) 4 March 2009 (2009-03-04) examples 1, 6-11	1-21
A	----- DE 10 2004 042968 A1 (CFS KEMPTEN GMBH [DE]) 9 March 2006 (2006-03-09) example 1 -----	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 July 2015		10/08/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Knutzen-Mies, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/061911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2030784	A1	04-03-2009	AU 2008207514 A1	19-03-2009
			EP 2030784 A1	04-03-2009
			NZ 570687 A	29-01-2010
			US 2009061129 A1	05-03-2009

DE 102004042968	A1	09-03-2006	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 スピガロリ, ロマーノ

イタリア国、20025・レニャーノ(ミラノ)、ピア・カルロ・カッタネーオ・78

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK04A AK04D AK12E AK16C AK25E AK41E AK42E AK46E AK63A
AK63D AK68A AK68D AK68E AK70A AK70D AL05A AL05D AL05E BA03
BA04 BA05 BA07 BA10B BA10C BA10D BA10E EH20 GB15 GB23
JA03 JA04A JA04D JA06A JA06D JA13A JA13D JD03 JK02 JK07
JL12B JN01 JN21 YY00A YY00D YY00E
4J002 BB211 BB212 GF00 GG00 GJ00