

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6671957号

(P6671957)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月6日(2020.3.6)

(51) Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 E
B 2 9 C 51/14 (2006.01) B 3 2 B 27/32 1 O 3
 B 2 9 C 51/14

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-532012 (P2015-532012)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成25年9月11日 (2013.9.11)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2015-529585 (P2015-529585A)		エルシー
(43) 公表日	平成27年10月8日 (2015.10.8)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/059182		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02014/043184		O
(87) 国際公開日	平成26年3月20日 (2014.3.20)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成28年9月5日 (2016.9.5)		弁理士 小林 浩
審判番号	不服2018-12315 (P2018-12315/J1)	(74) 代理人	100095360
審判請求日	平成30年9月13日 (2018.9.13)		弁理士 片山 英二
(31) 優先権主張番号	13/613, 975	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成24年9月13日 (2012.9.13)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100187964
			弁理士 新井 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱成形に適したポリオレフィン系フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. 高密度ポリエチレン (H D P E) および直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) の混合物であるポリマー材料を含む外層であって、前記ポリマー材料が 9 0 以上のピカット軟化温度、 $2 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 未満のメルトインデックス、および 2 5 ~ 4 5 % の範囲内の総結晶化度を有する、前記外層と、

b. 中心核であって、前記中心核は、 $0.925 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の密度および $4.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下のメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) を含む中心核層を備え、前記中心核は、さらに、超低密度ポリエチレン (U L D P E) または m L L D P E を含む少なくとも 1 つの層を備え、前記中心核層は、 $0.912 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の全体密度を有する、前記中心核と、

c. 内層であって、前記内層は、 $0.865 \sim 0.925 \text{ g} / \text{cm}^3$ の密度および $4.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 未満のメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) と、前記内層の最大 3 0 重量 % の高圧低密度ポリエチレン (L D P E) とを含む、前記内層と、

を備えたフィルム構造体であって、

$0.930 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上の密度を有するポリエチレンの総量がフィルム全体の 2 5 重量 % 未満であり、前記フィルム構造体が、前記フィルムの 5 重量 % 未満のポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、および / または環状オレフィンポリマーを含むことを特徴とする、前記フィルム構造体。

10

20

【請求項 2】

前記フィルム構造体が 3 ~ 14 の識別可能な層を含む、請求項 1 に記載のフィルム構造体。

【請求項 3】

前記フィルム構造体が 5 ~ 9 の識別可能な層を含む、請求項 1 に記載のフィルム構造体。

【請求項 4】

前記中心核が 1 ~ 12 の識別可能な層から構成される、請求項 1 に記載のフィルム構造体。

【請求項 5】

前記中心核が、バリア層をさらに備え、前記バリア層が、EVOHを含む、請求項 2 に記載のフィルム構造体。

【請求項 6】

前記中心核が、前記バリア層のいずれかの側に結合層をさらに備え、前記結合層が無水マレイン酸グラフトポリエチレンを含む、請求項 5 に記載のフィルム構造体。

【請求項 7】

前記内層で使用される前記ポリエチレン樹脂の少なくとも一部が、過酸化物、アジドなどのフリーラジカル発生剤、または前記ポリエチレン樹脂の総量の 100 万分の 900 部未満の誘導体の量のアルコキシアミン誘導体と反応させられており、前記ポリエチレン樹脂が前記ポリエチレン樹脂の融解強度を高めるのに十分な条件下にある、請求項 1 に記載のフィルム構造体。

【請求項 8】

前記内層で使用される前記直鎖状低密度ポリエチレンが、前記中心核層で使用される直鎖状低密度ポリエチレンよりも低い密度を有する、請求項 1 に記載のフィルム構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱成形の用途での使用に適したポリオレフィン系多層フィルム構造体に関する。本発明のフィルムは、ポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、および/または環状オレフィンポリマーの使用を必要とせずに、熱成形条件下で比較的高い伸びを有することを特徴とする。

【背景技術】

【0002】

熱成形は、生産の容易さ、低コスト、高速および高性能が理由で、多くの梱包用途において最も頻繁に使用される熱可塑性フィルム形成技術の 1 つである。基本的に、熱成形梱包には、剛性と可撓性の 2 種類がある。剛性の熱成形シートにおいては、主な材料はポリスチレン (PS)、ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート (PET) を含む)、およびポリプロピレン (PP) が使用される。可撓性の熱形成梱包においては、高い熱形成力を可能にする高い熱機械的特性により不可欠であるとして一般的に考えられているポリアミド (PA) またはポリプロピレン (PP) 層の存在によって、構造が複雑になるため、共押出が通常使用される。

【0003】

熱成形に関する品質の問題は、フィルムの構造組成と直接関連がある可能性がある。熱成形プロセスを支持するポリマーが選択されなければならない。これまでに報告されてきたよくある問題は、以下の通りである：熱形成フィルムの厚さの大きなばらつき (壁厚分布) (例えば、Ayhan, Z. a. Z., H., "Wall Thickness Distribution in Thermoformed Food Containers Produced by a Benco Aseptic Packaging Machine", Polymer Engineering and Science, 2000. 40 を参照)、熱形成後のフィルムの断裂 (例えば、N. J. Maca

10

20

30

40

50

uley, E. M. A. H. - l, and W. R. Murphy, "The Influence of Extrusion Parameters on the Mechanical Properties of Polypropylene Sheet", Polymer Engineering and Science, 1998. 38を参照)、および熱形成フィルムの表面におけるむら。

【0004】

本発明は、ポリエチレン(PE)を多く含み、構造組成内にポリアミド、エチレン酢酸ビニル(EVA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステル、ポリ塩化ビニル(PVC)、環状オレフィンポリマーまたはアイオノマーの使用を必要としない、熱成形用途のための可撓性フィルムに関する。

10

【0005】

それにより、1つの態様において、本発明は、少なくとも外層と中心核と内層(またはシーラント層)を含むフィルム構造体である。外層は、プロピレンαオレフィンコポリマー、プロピレンホモポリマー、MDPE、またはそれらの混合物から成る群から選択されるポリマー材料を含む。外層は、85以上、最も好適には90以上のビカット(Vicatt)軟化温度、および25~45%の範囲内の総結晶化度を有するべきである。

【0006】

本発明のフィルムの中心核は、 0.925 g/cm^3 以下の密度、および4.0g/10分以下のメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレンを含む。中心核は、単層、またはより好適には、フィルムの対象とする用途によっては、バリア性、融解強度、または付加的な靱性などの機能を追加するさらなる層と共に、多層を含んでもよい。

20

【0007】

本発明のフィルムの内層(またはシーラント層)は、 $0.900\sim0.926\text{ g/cm}^3$ の密度、および4.0g/10分未満のメルトインデックスを有する非メタロセン直鎖状低密度ポリエチレン、および/または、 $0.865\sim0.926\text{ g/cm}^3$ の密度、4.0g/10分未満のメルトインデックスを有するメタロセン直鎖状密度から成る群から選択されるポリマーを含む。

【0008】

本発明のフィルムは、 0.930 g/cm^3 以上の密度を有するポリエチレンの総量が、フィルム全体の25重量%未満でフィルムを構成することをさらに特徴とする。さらに、本発明のフィルムは、ポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、および/または環状オレフィンポリマーが実質的に存在しないこと(例えば、フィルムの5重量%未満、より好適には、1重量%未満)を特徴とし得る。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】ASTM D5748に従って、穿刺抵抗を判定するために使用される試験装置を表す図である。

【図2】実施例における、100での穿刺抵抗および伸びを示すグラフである。

【図3】発明の実施例とナイロンの比較例とを対比した厚み減少分布を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

「ポリマー」という用語は、本明細書内で使用される場合、同種または異種のモノマーを重合することによって作られる高分子化合物を指す。したがって、総称ポリマーは、通常1つの種類のみのモノマーから作ら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、ならびに2つ以上の異なるモノマーから作られるポリマーを指す「コポリマー」を包含する。

【0011】

「ポリエチレン」は、エチレンモノマーから得られたユニットを50重量%を超えて含むポリマーを意味するものとする。これは、ポリエチレンホモポリマーまたはコポリマー

50

(2つ以上のモノマーから得られるユニットを意味する)を含む。当該技術分野で周知のポリエチレンの一般的形態は、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(ULDPE)、極低密度ポリエチレン(VLDPE)、直鎖状および実質的に直鎖状の低密度樹脂(mLLDPE)双方を含む幾何拘束型触媒された(メタロセンおよびポストメタロセン触媒を含む)直鎖状低密度ポリエチレン、および高密度ポリエチレン(HDPE)を含む。これらのポリエチレン材料は、概して当該技術分野において周知であるが、以下の説明は、いくつかのこれらの異なるポリエチレン樹脂の違いを理解するのに役立ち得る。

【0012】

「LDPE」という用語は、「高圧エチレンポリマー」または「高度分岐ポリエチレン」とも表現され得、ポリマーが、オートクレーブまたは管型反応器において、過酸化剤などの遊離基開始剤を使って、14,500 psi (100 MPa)を上回る圧力で部分的または全体的に単重合されるまたは共重合されることを意味するものと定義される(例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第4,599,392号を参照)。本プロセスによって、分岐上の分岐も含め、多くの長鎖分枝を特徴とするポリマー構造が得られる。LDPE樹脂は、典型的には、0.916~0.940 g/cm³の範囲の密度を有する。

【0013】

「直鎖状ポリエチレン」という用語は、従来のクロムまたはZiegler-Natta触媒システム、ならびにメタロセン(時に「mLLDPE」と呼ばれる)などのシングルサイト触媒の双方を含む総称であり、直鎖状、実質的に直鎖状、または不均一のポリエチレンコポリマーまたはホモポリマーを含む。直鎖状ポリエチレンは、LDPEよりも含まれる長鎖分岐が少なく、米国特許第5,272,236号、米国特許第5,278,272号、米国特許第5,582,923号、および米国特許第5,733,155号においてさらに定義される、実質的に直鎖状のエチレンポリマー、米国特許第3,645,992号にあるものなど、均一に分岐した直鎖状のエチレンポリマー組成物、米国特許第4,076,698号に開示されたプロセスに従って作られるものなど、不均一に分岐したエチレンポリマー、および/または、それらの混合物(米国特許第3,914,342号または米国特許第5,854,045号に開示されたものなど)を含む。直鎖状ポリエチレンは、気相および液相反応器の使用が最も好適であるが、任意の種類の反応器または当該技術分野において周知の反応器形状を使用し、気相、液相、またはスラリーの重合、またはそれらの組み合わせを介して作製される。

【0014】

本発明の目的において、直鎖状ポリエチレンという用語は、以下の分類に細かく分けられる。

【0015】

「LLDPE」は、約0.855~約0.912 g/cm³~約0.925 g/cm³の範囲の密度を有する直鎖状ポリエチレンを指す。「LLDPE」は、クロム、Ziegler-Natta、メタロセン、幾何拘束、またはシングルサイト触媒を使用して作製され得る。「LLDPE」という用語は、znLLDPE、uLLDPE、およびmLLDPEを含む。「znLLDPE」は、Ziegler-Natta、またはクロム触媒を使用して作製される直鎖状ポリエチレンを指し、典型的には、約0.912~約0.925の密度、および約2.5を超える分子量分布(「MWD」)を有し、「uLLDPE」または「超直鎖状低密度ポリエチレン」は、0.912 g/cm³未満の密度を有する直鎖状ポリエチレンを指すが、クロムまたはZiegler-Natta触媒を使用して作製されるために、典型的には、2.5を超える分子量分布(「MWD」)を有する。「mLLDPE」は、メタロセン、幾何拘束、またはシングルサイト触媒を使用して作製されるLLDPEを指す。これらのポリマーは、典型的には、1.5~8.0の範囲の分子量分布(「MWD」)を有する。これらの樹脂は、典型的には、0.855~0.925 g/cm³の範囲の密度を有する。

【 0 0 1 6 】

「MDPE」は、密度が 0.925 g/cm^3 より大きく、約 0.940 g/cm^3 までの範囲の密度)である直鎖状ポリエチレンを指す。「MDPE」は、典型的には、クロムまたはZiegler-Natta触媒を使用して、またはメタロセン、幾何拘束またはシングルサイト触媒を使用して作製され、典型的には、2.5を超える分子量分布(「MWD」)を有する。

【 0 0 1 7 】

「HDPE」は、 0.940 g/cm^3 以上)の密度を有する直鎖状ポリエチレンを指す。「HDPE」は、典型的には、クロムまたはZiegler-Natta触媒を使用して、または、メタロセン、幾何拘束、またはシングルサイト触媒を使用して作製され、典型的には、2.5を超える分子量分布(「MWD」)を有する。

10

【 0 0 1 8 】

「マルチモーダル」とは、分子量分布を示すGPCクロマトグラムにおいて、少なくとも2つの識別可能なピークを有することを特徴とし得る樹脂組成物を意味する。マルチモーダルは、2つのピークを有する樹脂、ならびに2つを上回るピークを有する樹脂を含む。

【 0 0 1 9 】

「ポリプロピレン」は、プロピレンモノマーから得られたユニットを50重量%を超えて含むポリマーを意味するものとする。これは、ホモポリマーポリプロピレン、ランダムコポリマーポリプロピレン、およびインパクトコポリマーポリプロピレンを含む。これらのポリプロピレン材料は、一般的には、当該技術分野において周知である。「ポリプロピレン」は、プロピレン系プラスチックまたはエラストマー(「PBPE」の「PBE」)として知られるポリマーの比較的新しい種類も含む。これらのプロピレン/アルファ オレフィンコポリマーは、さらに、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第6,960,635号および同第6,525,157号に詳細が記載されている。そのようなプロピレン/アルファ オレフィンコポリマーは、VERSIFFY(商標)という商品名でThe Dow Chemical Companyから、VISTAMAXX(商標)という商品名でExxonMobil Chemical Companyから市販されている。

20

【 0 0 2 0 】

本発明においては、以下の分析法が使用される。

密度は、ASTM D792に従って判定される。

30

【 0 0 2 1 】

ポリエチレン樹脂に使用され、「I₂」とも呼ばれる「メルトインデックス」は、ASTM D1238に従って判定される(190、2.16kg)。メルトフローレートは、ポリプロピレン系樹脂に使用され、ASTM D1238に従って判定される(230、2.16kg)。

【 0 0 2 2 】

最大融点は、示差走査熱量測定(DSC)によって判定されるが、そこでフィルムは3分間で230に調整された後、1分間に10度の速度で-40の温度まで冷却される。フィルムが3分間-40に保たれた後、フィルムは1分間に10の速度で200の温度まで加熱される。

40

【 0 0 2 3 】

重量分率結晶化度は、以下の方程式1に従って計算される。

結晶化度(重量%) = $\frac{H - H_o}{H - H_o} \times 100\%$ 、(方程式1)

式中、融解熱(求積H)を、完全なポリマー結晶(求積H_o)の融解熱で割った後、100%を乗じる。エチレン結晶化度については、完全結晶の融解熱が290J/gとみなされる。例えば、エチレン オクテンコポリマーは、そのポリエチレン結晶化度が融解すると、29J/gの融解熱を有するように測定され、付随する結晶化度は10重量%である。プロピレン結晶化度については、完全結晶の融解熱は、165J/gとみなされる。

50

例えば、プロピレン エチレンコポリマーは、そのプロピレン結晶化度が融解すると、 20 J/g の融解熱を有するように測定され、付随する結晶化度は 12.1 重量%である。

【0024】

融解熱は、T A Instruments, Inc. (New Castle, Del.) から出ているモデル番号 Q1000 DSC によって入手される DSC サーマグラムを使用して得られる。ポリマーサンプルは、初期温度 190 (「初期温度」に指定されている) で薄いフィルムへとプレス加工される。約 $5 \sim 8 \text{ mg}$ のサンプルが計量され、DSC パンの中に入れられる。密閉状態を確保するためにパンに蓋をする。DSC パンは、DSC セルの中に入れられた後、約 100 / 分の速度で、サンプルの融解温度を上回る約 60 の温度 (T_o) まで加熱される。サンプルは、約 3 分間この温度で保たれる。次に、サンプルは 10 / 分の速度で、 -40 まで冷却され、3 分間その温度で等温的に保たれる。次に、サンプルは、 10 / 分の速度で完全に融解するまで加熱される。この実験によって生じるエンタルピー曲線は、最大融解温度、開始および最大結晶化温度、融解熱、および結晶加熱、そして関心のある任意の他の DSC 分析のために分析される。

10

【0025】

分子量分布または「MWD」という用語は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比率 (M_w / M_n) と定義される。 M_w および M_n は、従来のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を使用し、当該技術分野において周知の方法に従って判定される。

【0026】

「伸び」または「穿刺抵抗」は、 100 の室温で、ASTM D5748 に従って判定される。図 1 は、穿刺試験の設定を示す図である。

20

[図1] - 穿刺試験設定

【0027】

フィルム構造体

本発明のフィルムは、少なくとも以下の 3 つの層を含む。外層、中心核層、およびシーラントまたは内層。外層は、プロピレン系プラストマーまたはエラストマー、プロピレンホモポリマー、MDPE、HDPE、またはそれらの混合物から成る郡から選択されるポリマー材料を含む。外層は、 90 以上のピカット軟化温度、および $25 \sim 45\%$ の範囲内の総結晶化度を有するべきである。外層に使用される樹脂組成物は、キャストフィルムにおいては、 4 g/10 分未満 、好適には、 $2 \sim 4 \text{ g/10 分}$ 、ブローフィルム押出プロセスにおいては、 2 g/10 分未満 のメルトインデックスを有することが望ましい。エチレンプロピレンコポリマーまたは MDPE は、好適には外層において使用され得る。この層は、熱成型型と接触することになるため、材料が柔らか過ぎる場合には、フィルムが型に付着する可能性があるからである。外層の $1 \sim 100$ 重量%の量のプロピレン系プラストマーおよびエラストマーの使用が望ましい。そのような材料は、耐熱性を強化し、フィルムが熱成型型にくっつくことを防ぐのに役立つことが分かっているからである。そのような材料は、有利に、メタロセン、幾何拘束、またはシングルサイト触媒を使用して生産され、VERSIFFY (商標) ポリマーを含む。これらの材料は、標準 Ziegler Natta ポリプロピレン樹脂と比較して、結晶化度レベルが低いため、これらの材料が望ましい。これらの材料の好適なサブクラスは、コモノマーの $0 \sim 5$ 重量%のプロピレンのコポリマーであり、コモノマーは、エチレンなどの - オレフィン、ブテン、ヘキセン、オクテン、またはデカジエンであることが好適である。外層における MDPE または HDPE の使用が、より高い剛性で構築されたフィルムを提供することに役立つと考えられているが、フィルム全体の構造は、高い熱形成力を維持するためには、HDPE および MDPE (合わせて) の総量がフィルム構造体の約 25% 以下となるように選択されるべきである。少量の他のポリマーもまた、外層に使用されることが理解されるべきである。

30

40

【0028】

本発明のフィルムの中心核は、 0.925 g/cm^3 未満、好適には、 0.912 g/cm^3 未満の密度、 4.0 g/10 分以下 のメルトインデックスを有する LLDPE を含む。LLDPE は、LDPE などの他の材料と混合され得るが、LDPE の総量は中心核

50

構造の 50 重量 % を超えるべきではない。中心核における少なくとも 1 つの層が、50 重量 % ~ 100 重量 % の u L L D P E または m L L D P E を含むことが好適である。

【0029】

中心核は、単層、またはより好適には、フィルムの対象とする用途によっては、バリア性、融解強度、または付加的な靱性などの機能を追加するさらなる層と共に、多層を含んでもよい。例えば、EVOHを含む層が、フィルムにバリア耐性を与えるために追加され得、その後、無水マレイン酸グラフトポリエチレンなどの結合層が、フィルムの構造的完全性を確保できるように、EVOH層と隣接する層の間に使用され得る。

【0030】

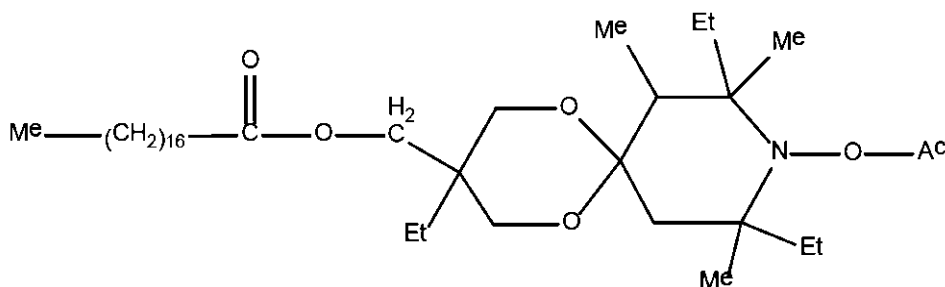
本発明のフィルムの内層（またはシーラント層）は、LLDPEおよびmLLDPEから成る群から選択されるポリマーを含む。樹脂は、4.0 g / 10 分未満のメルトインデックスを有するべきである。付加的な材料は、LLDPEおよび/またはmLLDPEと混合され得る。例えば、押出プロセス中、バブル安定性が必要とされる場合、LDPEが、（融解強度を高めるために）層組成物内において最大30%追加され得る。

【0031】

融解強度を高めるためにLDPEを使用することに加え、LLDPEまたはmLLDPEは、過氧化物、アジドなどのフリーラジカル発生剤、または、全ポリエチレン樹脂の100万分の900部未満の誘導体の量のアルコキシアミン誘導体と反応させることができ、ポリエチレン樹脂は、ポリエチレン樹脂の融解強度を高めるのに十分な条件下にある。このプロセスは、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第2011/0171407号または国際特許第2011/085377号により完全に記載されている。アルコキシアミン誘導体の特に好適な種類は、以下の化学構造を有する、9 - (アセチルオキシ) 3, 8, 10 トリエチル 7, 8, 10 トリメチル 1, 5 ジオキサ 9 アザスピロ[5.5]ウンデス 3 イル]オクタデカン酸メチルである。

【0032】

【化1】



好適には、少なくとも内層において使用されるLLDPEの一部（より好適には、1~90%）が、フリーラジカル発生剤と反応している。

【0033】

融解強度の向上と共に直鎖状ポリエチレンを使用すること、または少量のLDPE（50%未満、好適には40%未満、より好適には25%未満）を混合することは、ブローフィルム押出中の熱成形力およびプロセス安定性を高め、フィルム構造体の中心核層（複数可）にとって有利となり得る。

【0034】

本発明のフィルムは、さらに、0.930 g / cm³以上の密度を有するポリエチレンの総量が全フィルムの25重量%未満でフィルムを構成することの特徴とする。さらに、本発明のフィルムは、ポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、および/または環状オレフィンポリマーの実質的な不在（例えば、フィルムの5重量%未満、より好適には、1重量%未満）を特徴とし得る。

【0035】

本発明のフィルムは、好適には、熱成形前に、30 μm ~ 250 μm、好適には100

$\mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内、より好適には約 $150 \mu\text{m}$ の全厚さを有する。それぞれの層の厚さは、入手可能な層の数、およびフィルムの全厚さによって変わり得る。好適な外層の厚さは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ まで様々であり、以下追加される場合、中心核バリア層の厚さは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ まで様々であり得、中心核結合層の厚さは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ まで様々であり得、シーラント層の厚さは $5 \sim 35 \mu\text{m}$ まで様々であり得る。全ての中心核層は、厚さが $25 \sim 200 \mu\text{m}$ まで様々であり得る。これらのフィルムは、共押出しされ、少なくとも3つの層、好適には $3 \sim 14$ の層、より好適には、 $5 \sim 9$ つの層、さらにより好適には約7つの層を有する。

【0036】

本発明のフィルムは、熱成形用途での使用によく適しているべきである。そのような用途において、フィルムの適用性を予測する1つの方法は、フィルムに対し、 100 の室温で、ASTMD5748に従って判定される「穿刺抵抗」試験を行うことであることが分かっている。フィルムの伸びは、少なくとも 150 mm 、好適には少なくとも 190 mm までプローブ貫入を達成すべきである。

【0037】

実施例

一連のフィルムは、11の異なる材料を使用して生成された(表1)。樹脂1は、Ziegler-Natta触媒によって生成されるLLDPEであり、樹脂2および11は、LDPEであり、樹脂3は、Ziegler-Natta触媒によって生成されるULLDPEであり、樹脂4はHDPEであり、樹脂5は、メタロセン触媒によって生成されるプロピレン系プラストマーまたはエラストマー(PBPE)であり、樹脂6および7は、MDPEであり、樹脂8は、メタロセン触媒によって生成されるLLDPEであり、樹脂9は、無水マレイン酸グラフトポリマー(MAH)ポリオレフィン系であり、樹脂10はEVOH(エチレン含有量 = 38%)である。

【0038】

【表1】

表1 この研究において使用される材料

名前	メルトインデックス(190°C 2.16kg)($\text{g}/10 \text{ 分}$)	密度(g/cm^3)
樹脂1	0.75	0.918
樹脂2	0.30	0.922
樹脂3	0.50	0.905
樹脂4	0.95	0.950
樹脂5	2.00*	0.888
樹脂6	0.50	0.935
樹脂7	0.20	0.937
樹脂8	1.00	0.904
樹脂9	2.00	0.958
樹脂10	1.70	1.170
樹脂11	2.00	0.922

* 230°C および 2.16 kg でのメルトフローレート

【0039】

メタロセン触媒によって生成されるLLDPE、ULLDPEおよびPBPEは、熱成形用途において重要な特性である靱性および伸びを高めるため、構造組成物内に使用された。

【0040】

この研究のために作られた構造体は、表2に示され、全てのサンプルは厚さ $150 \mu\text{m}$ を有する。

【0041】

【表 2】

表 2 フィルム構造体

名前	フィルム構造体						
	A	B	C	D	E	F	G
発明の実施 例 1	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 15%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 15%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 20%
発明の実施 例 2	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 5 (100%) 15%	樹脂 5 (100%) 15%	樹脂 6 (100%) 20%
発明の実施 例 3	樹脂 8 (100%) 20%	樹脂 8 (100%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 5 (100%) 20%
発明の実施 例 4	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 3 (100%) 16%	樹脂 1 (80%) 樹脂 9 (20%) 8%	樹脂 10 (100%) 8%	樹脂 1 (80%) 樹脂 9 (20%) 8%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 20%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 20%
発明の実施 例 5	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 3 (100%) 16%	樹脂 1 (80%) 樹脂 9 (20%) 8%	樹脂 10 (100%) 8%	樹脂 1 (80%) 樹脂 9 (20%) 8%	樹脂 5 (100%) 20%	樹脂 6 (100%) 20%
比較実施例 1	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 15%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 15%	樹脂 6 (100%) 20%
比較実施例 2	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 3 (100%) 10%	樹脂 7 (100%) 10%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 15%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 15%	樹脂 6 (100%) 20%
比較実施例 3	樹脂 1 (80%) 樹脂 2 (20%) 20%	樹脂 3 (100%) 16%	樹脂 1 (80%) 樹脂 9 (20%) 8%	樹脂 10 (100%) 8%	樹脂 1 (80%) 樹脂 9 (20%) 8%	樹脂 1 (70%) 樹脂 4 (30%) 20%	樹脂 6 (100%) 20%
比較実施例 4	樹脂 2 (100%) 15%	樹脂 2 (100%) 15%	樹脂 2 (100%) 15%	樹脂 2 (100%) 10%	樹脂 2 (100%) 15%	樹脂 2 (100%) 15%	樹脂 2 (100%) 15%
比較実施例 5	樹脂 11 (100%) 15%	樹脂 11 (100%) 15%	樹脂 11 (100%) 15%	樹脂 11 (100%) 10%	樹脂 11 (100%) 15%	樹脂 11 (100%) 15%	樹脂 11 (100%) 15%
比較実施例 6	樹脂 4 (100%) 15%	樹脂 4 (100%) 15%	樹脂 4 (100%) 15%	樹脂 4 (100%) 10%	樹脂 4 (100%) 15%	樹脂 4 (100%) 15%	樹脂 4 (100%) 15%

【 0 0 4 2 】

1. フィルム特性

これら全ての構造体を分析および比較するために、熱形成条件をシミュレートする方法が使用される。この試験方法は、標準的な低率単一試験速度 (ASTM D 5748) でのプローブ貫入に対するフィルムの耐性を判定する。原初の試験との唯一の違いは、熱成形条件をシミュレートするために、標準的な条件で実施されなかったこと、サンプルを 100 で加熱するために高温室が使用されたこと、貫入速度が 1000 mm/分であった

10

20

30

40

50

ことである。本試験方法は、熱成形を含め、多くの製品最終用途で見られるストレスの種類を代表する２軸ストレスを与える。最大力、断裂に対する力、貫入距離（「mm」で測定される伸び）、および断裂にかかるエネルギーが判定される。使用された高温室のサイズにより、許容される最大の伸びは１９０mmである。この伸びで、サンプルが断裂しなかった場合、試験は中止され、「１９０」が記録される。

【００４３】

この試験は、高温化において、どのサンプルが、断裂せずに最大の伸びに達することができるのかを示すことができ、これが熱成形フィルムから期待されることである。表３には、全てのサンプルによって達成された最大力および伸びが示されており、表２は、試験結果をグラフで表したものであり、達成された最大力および伸びを示している。最大力は、９０N未満、および好適には５０N未満であるべきである。

【００４４】

【表３】

表３ １００℃における穿刺試験

サンプル	最大力(N)	伸び(mm)
発明の実施例 4	86	≥ 190
発明の実施例 1	82	≥ 190
発明の実施例 5	79	≥ 190
発明の実施例 2	73	≥ 190
発明の実施例 3	43	≥ 190
比較実施例 3	77	156
比較実施例 1	64	148
比較実施例 2	75	144
比較実施例 4	43	97
比較実施例 5	29	90
比較実施例 6	68	61

【００４５】

図１では、５つ全ての発明の実施例が断裂せずに最大の伸びに達すると見ることができ。全ての比較実施例は、これらの条件の下、断裂した。比較実施例１、２および３は、構造組成物中２５％超という、より多くの量のＨＤＰＥおよびＭＤＰＥを有する。これら２つの材料の量が増え、剛性も高まるが、伸びは減少する。そして、この陳述を証明するように、比較実施例６は１００％ＨＤＰＥによって構成されたフィルムであり、伸びの結果が最も悪い。

【００４６】

ＬＤＰＥは、高い値の融解強度を与えられた高分岐の分子構造を有する。いくつかの研究も、ポリプロピレンにおける融解強度と熱形成の関係を示している。しかし、ポリエチレンにおいて、この関係は同様ではない。比較実施例４および５は、異なるメルトインデックス値を持つ１００％ＬＤＰＥを有するフィルムであり、それら双方は穿刺試験において断裂したため、熱形成のためのポリエチレンフィルムは、主として、その高い伸び特性により、ＬＬＤＰＥ含有量に依存することを示している。しかしながら、ＬＤＰＥは、加

工性を助けるために少量の混合組成物として使用され得る。

【 0 0 4 7 】

発明の実施例 3 は、穿刺試験および熱成形検査において、最良の成果をあげた実施例だった。この実施例は、最も低い力で最大の伸びを達成した。

【 0 0 4 8 】

発明の実施例 1、2、および 3 と比較実施例 1 および 2（このサンプルは全てポリエチレン系フィルム）において、熱成形試験が行われた（熱成形温度 95 / 真空発生時間 2 秒）。双方の比較実施例は熱成形されたコーナーが断裂したが、一方で、発明の実施例は断裂しなかったため、穿刺抵抗試験は関連性があり、熱成形性能を予測するための異なる構造体を見分けるのに役立つということを示している。

10

【 0 0 4 9 】

発明の実施例 3 において、熱成形プロセスが行われ、ナイロン系構造を比較された。熱成形試験後、熱成形されたパッケージ（発明およびナイロン）の厚さのバリエーションを比較することができ、厚さの減少（横方向において測定された）が図 3 に示されている。エッジでの減少は、基本的には同じ（50%）であり、熱形成されたコーナーにおける厚さは双方のサンプルで 74% 減少しており、ナイロン系フィルムと比較した際、この種類のポリエチレンフィルムの性能は同程度であることを示している。

なお、本発明には、以下の態様が含まれることを付記する。

[1]

a . プロピレン a オレフィンコポリマー、プロピレンホモポリマー、MDPE、HDPE、またはそれらの混合物から成る群から選択されるポリマー材料を含む外層であって、前記ポリマー材料が 90 以上のピカット軟化温度、および 25 ~ 45 % の範囲内の総結晶化度を有する、外層と、

20

b . 0 . 9 2 5 g / c m ³ 以下の密度、および 4 . 0 g / 1 0 分以下のメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を含む、中心核層と、

c . 0 . 8 6 5 ~ 0 . 9 2 5 g / c m ³ の密度、および 4 . 0 g / 1 0 分未満のメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を含む、内層と、を備え、

0 . 9 3 0 g / c m ³ 以上の密度を有するポリエチレンの総量がフィルム全体の 25 重量% 未満であり、前記フィルム構造体が、前記フィルムの 5 重量% 未満のポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、および / または環状オレフィンポリマーを含むことを特徴とする、フィルム構造体。

30

[2]

前記フィルムが、ASTM D 5 7 4 8 に従って 1 0 0 において少なくとも 1 9 0 m m のプローブ貫入を有することを特徴とする、[1] に記載のフィルム構造体。

[3]

前記フィルム構造体が 3 ~ 1 4 の識別可能な層を含む、[1] に記載のフィルム構造体。

[4]

前記フィルム構造体が 5 ~ 9 の識別可能な層を含む、[1] に記載のフィルム構造体。

40

[5]

前記中心核層が 1 ~ 1 2 の識別可能な層から構成される、[1] に記載のフィルム構造体。

[6]

前記中心核層が、超低密度ポリエチレンまたは m L L D P E を含む少なくとも 1 つの層を含む、[5] に記載のフィルム構造体。

[7]

前記中心核層が、LLDPE を含む層をさらに含み、前記中心核層が 0 . 9 1 2 g / c m ³ 未満の全体密度を有する、[6] に記載のフィルム構造体。

[8]

50

前記内層が、前記内層の最大30重量%の高圧低密度ポリエチレンをさらに含む、[1]に記載のフィルム構造体。

[9]

前記中心核層が、バリア層をさらに備え、前記バリア層が、EVOHを含む、[3]に記載のフィルム構造体。

[10]

前記中心核層が、前記バリア層のいずれかの側に結合層をさらに備え、前記結合層が無水マレイン酸グラフトポリエチレンを含む、[9]に記載のフィルム構造体。

[11]

前記内層で使用する前記ポリエチレン樹脂の少なくとも一部が、過酸化物、アジドなどのフリーラジカル発生剤、または前記ポリエチレン樹脂の総量の100万分の900部未満の誘導体の量のアルコキシアミン誘導体と反応させられており、前記ポリエチレン樹脂が前記ポリエチレン樹脂の融解強度を高めるのに十分な条件下にある、[1]に記載のフィルム構造体。

10

[12]

前記内層が、0.865~0.912g/cm³の密度、および4.0g/10分未満のメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレンを含む、[1]に記載のフィルム構造体。

[13]

前記内層で使用する前記直鎖状低密度ポリエチレンが、前記中心核層で使用する直鎖状低密度ポリエチレンよりも低い密度を有する、[1]に記載のフィルム構造体。

20

[14]

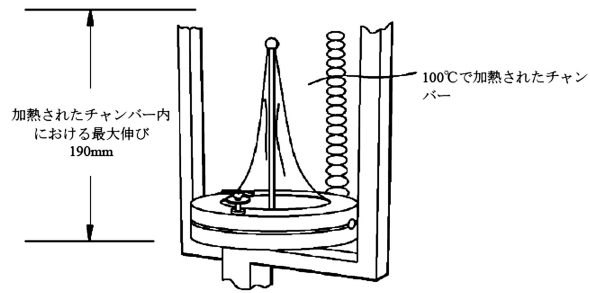
フィルムであって、前記フィルムの5重量%未満のポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、および/または環状オレフィンポリマーを備えることを特徴とし、かつ、ASTM D5748に従って100において少なくとも190mmのプローブ貫入を有することを特徴とする、前記フィルム。

[15]

250μm未満の全厚さを有する[14]に記載のフィルム。

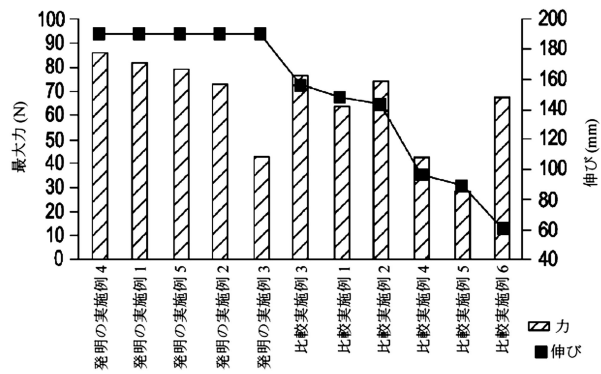
【図 1】

高温変形およびフィルムのドローダウンをシミュレートするために実施される 100℃での穿刺試験



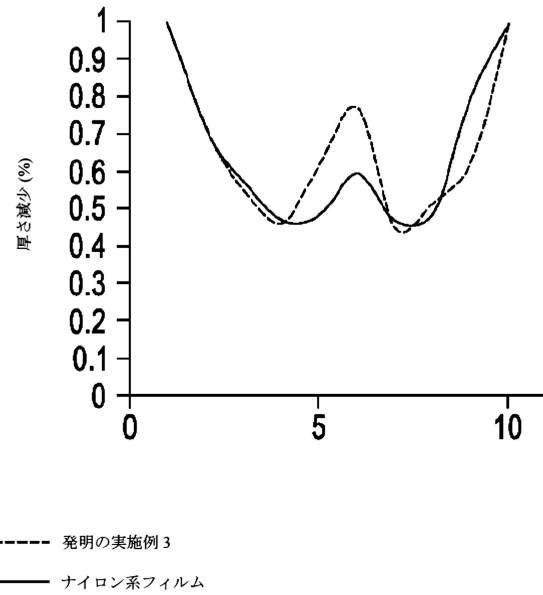
【図 2】

100℃での穿刺抵抗および伸び



【図 3】

熱成形後の厚さ減少分布



フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ジョアン・ガルガラカ

ブラジル連邦共和国 サンパウロ 03187-060 ルア・グアレイ 160 アパートメン
ト 93

(72)発明者 フェリペ・マルチネス・バレネチェ

アメリカ合衆国 テキサス州 77082 ヒューストン ロボロリー・パインズ・ウェイ 32
06

(72)発明者 ジョージ・カミネロ・ゴメス

ブラジル共和国 サンパウロ 04601040 ルア・ジウ・エアネス 315 アパートメン
ト 73

(72)発明者 ニコラス・シー・マッツォーラ

ブラジル共和国 ジュンディアイ 13209-460 ルア・アウロラ・ゲルマノ・デ・レモス
333 アpartment 94

合議体

審判長 高山 芳之

審判官 井上 茂夫

審判官 杉山 悟史

(56)参考文献 特表2011-500390(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 27/32

B29C 51/14