

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6576451号

(P6576451)

(45) 発行日 令和1年9月18日(2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日(2019.8.30)

(51) Int.Cl.	F 1
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E
B 3 2 B 7/12 (2006.01)	B 3 2 B 7/12
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-530664 (P2017-530664)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成26年12月12日 (2014.12.12)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2018-500206 (P2018-500206A)		エルシー
(43) 公表日	平成30年1月11日 (2018.1.11)		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/CN2014/093708		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02016/090633		O
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成29年12月5日 (2017.12.5)		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】 多層構造、多層構造を備える積層体、及び積層体を備える物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層構造であって、

結晶化度 C_S を有する配向ポリエチレンを含む、少なくとも 1 つの表皮シーラント層と、前記表皮 シーラント層 に接着される、結晶化度 C_T を有する第 1 のポリエチレンを含むタイ層と、結晶化度 C_B を有する第 2 のポリエチレンを含むバルク層であって、前記タイ層が前記バルク層と前記表皮シーラント層との間に配設される、バルク層と、を備え、 $C_B > C_T > C_S$ であり、前記タイ層の前記第 1 のポリエチレンが、 $95 \sim 115^\circ\text{C}$ の温度を有する画分について 0.18 を超える累積重量分率を有し、

前記表皮シーラント層、前記タイ層、及び前記バルク層が共押出され、前記多層構造が半熔融配向プロセスによって配向される、多層構造。

【請求項 2】

 C_B が、 $42 \sim 63\%$ である、請求項 1 に記載の多層構造。

【請求項 3】

 $C_B - C_S$ が、 3% を超える、請求項 2 に記載の多層構造。

【請求項 4】

前記第 2 のポリエチレンの密度が、前記配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも $0.$

10

20

005 g/cc 高い、請求項 1 に記載の多層構造。

【請求項 5】

二軸配向ポリエチレンテレフタレート、二軸配向ポリプロピレン、及び二軸配向ポリアミドからなる群から選択される基材上に積層される、請求項 1 に記載の多層構造を備える積層体。

【請求項 6】

前記多層構造が、シーラント層である、請求項 5 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記多層構造が、接着剤積層によって前記基材上に積層される、請求項 5 に記載の積層体。

10

【請求項 8】

前記接着剤が、有機系溶媒を含まない、請求項 7 に記載の積層体。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の積層体を備える、包装材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、多層構造、多層構造を備える積層体、及び積層体を備える物品に関する。

【背景技術】

【0002】

20

配向は、ポリマーの物理的強度を向上させる一般的な方法である。ある特定の二軸配向ポリエチレンフィルムが強靱性及び透明度をもたらしするために使用されており、可撓性包装用途におけるダウンゲージングに好ましい。しかしながら、かかる二軸配向ポリエチレンフィルムは、ヒートシール性能、特にヒートシール初期温度に悪影響を及ぼした。したがって、強靱性及び透明度ならびに良好なヒートシール性能をもたらし包装用途で使用するためのさらなる構造が有益であろう。

【発明の概要】

【0003】

本開示は、多層構造、多層構造を備える積層体、及び積層体を備える物品に関する。

【0004】

30

一実施形態では、本開示は、多層構造であって、結晶化度 C_S を有するポリエチレンを含む、少なくとも 1 つの表皮シーラント層と、表皮層に接着される、結晶化度 C_T を有する第 1 のポリエチレンを含むタイ層と、結晶化度 C_B を有する第 2 のポリエチレンを含むバルク層と、を備え、 $C_B > C_T > C_S$ であり、表皮シーラント層、タイ層、及びバルク層が共押出され、多層構造が半熔融配向プロセスによって配向される、多層構造を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0005】

本開示は、多層構造、多層構造を備える積層体、及び積層体を備える物品を提供する。

【0006】

40

「ポリマー」とは、同じ種類か異なる種類かにかかわらず、モノマーを重合させることによって調製されたポリマー化合物を意味する。したがって、ポリマーという一般用語は、ホモポリマーという用語（微量の不純物がポリマー構造に組み込まれ得るという理解のもと、1 種類のみモノマーから調製されたポリマーを指すために用いられる）、及び以下の本明細書で定義されるインターポリマーという用語を包含する。微量の不純物（例えば、触媒残渣）は、ポリマーに、かつ／またはポリマー内に組み込まれ得る。ポリマーは、単一ポリマー、ポリマーブレンド、またはポリマー混合物であり得る。

【0007】

「ポリオレフィン」とは、（ポリマーの重量に基づいて）エチレンまたはプロピレン等の 1 つ以上のオレフィンモノマー由来の 50 重量%を超える単位を含み、任意に、少なく

50

とも1つのモノマーを含有し得るポリマーを意味する。

【0008】

「ポリエチレン」とは、エチレンモノマー由来の50重量%を超える単位を有するポリマーを意味する。

【0009】

「ポリプロピレン」とは、プロピレンモノマー由来の50重量%を超える単位を有するポリマーを意味する。

【0010】

「多層構造」とは、2つ以上の層を有する任意の構造を意味する。例えば、多層構造は、2つ、3つ、4つ、5つ、またはそれ以上の層を有し得る。多層構造は、文字で指定された層を有するとして記載され得る。例えば、コア層Bと2つの外層A及びCとを有する三層構造は、A/B/Cと指定され得る。同様に、2つのコア層B及びCと2つの外層A及びDとを有する構造は、A/B/C/Dと指定される。

10

【0011】

第1の実施形態では、本開示は、多層構造であって、結晶化度 C_S を有するポリエチレンを含む、少なくとも1つの表皮シーラント層と、表皮層に接着される、結晶化度 C_T を有する第1のポリエチレンを含むタイ層と、結晶化度 C_B を有する第2のポリエチレンを含むバルク層であって、タイ層がバルク層と表皮シーラント層との間に配設される、バルク層と、を備え、 $C_B > C_T > C_S$ であり、表皮シーラント層、タイ層、及びバルク層が共押出され、多層構造が半溶融配向プロセスによって配向される、多層構造を提供する。

20

【0012】

表皮層及びタイ層に有用なポリエチレンとしては、エチレンホモポリマー、エチレン/ α -オレフィンコポリマー、エチレン/ α -オレフィン/ジエンインターポリマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、及びエチレンメタクリレートコポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。

【0013】

第2の実施形態では、本開示は、二軸配向ポリエチレンテレフタレート、二軸配向ポリプロピレン、及び二軸配向ポリアミド、及び二軸配向ポリエチレンからなる群から選択される基材上に積層される、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造を備える積層体を提供する。

30

【0014】

第3の実施形態では、本開示は、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による積層体を備える包装材料を提供する。

【0015】

本開示は、 C_B が42~63%であることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。42~63%のすべての個々の値及び部分範囲が本明細書に包含され、本明細書に開示される。例えば、 C_B は、下限42、47、52、59、または61%~上限44、49、54、61、または63%の範囲であり得る。例えば、 C_B は、42~63%、またはあるいは42~52%、またはあるいは52~63%、またはあるいは45~60%であり得る。

40

【0016】

本開示は、 $C_B - C_S$ が3%を超えることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。3%を超えるすべての個々の値が本明細書に包含され、本明細書に開示される。例えば、 $C_B - C_S$ は、3%を超えるか、またはあるいは4%を超えるか、またはあるいは5%を超えるか、またはあるいは6%を超える。

【0017】

本開示は、第2のポリエチレンが0.910~0.940 g/ccの密度を有することを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。0.910~0.940 g/ccのすべての個々の値及び部分範囲が本

50

明細書に包含され、本明細書に開示され、例えば、密度は、下限0.910、0.920、0.930、または0.938 g/cc～上限0.915、0.926、0.937、または0.940 g/ccの範囲であり得る。例えば、第2のポリエチレンの密度は、0.910～0.940 g/cc、またはあるいは0.925～0.940 g/cc、またはあるいは0.910～0.926 g/cc、またはあるいは0.915～0.935 g/ccの密度を有し得る。

【0018】

本開示は、第2のポリエチレンの密度が配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.005 g/cc高いことを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.005 g/cc高いすべての個々の値及び部分範囲が本明細書に包含され、本明細書に開示される。例えば、第2のポリエチレンの密度は、配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.005 g/cc高くあり得るか、またはあるいは配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.005 g/cc高くあり得るか、またはあるいは配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.007 g/cc高くあり得るか、またはあるいは配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.01 g/cc高くあり得る。

10

【0019】

本開示は、多層構造が20～80マイクロメートルの厚さを有することを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。20～80マイクロメートルのすべての個々の値及び部分範囲が本明細書に包含され、本明細書に開示され、例えば、多層構造の厚さは、下限20、30、40、50、60、または70マイクロメートル～上限25、34、45、56、65、74、または80マイクロメートルの範囲であり得る。例えば、多層構造の厚さは、20～80マイクロメートル、またはあるいは40～60マイクロメートル、またはあるいは20～50マイクロメートル、またはあるいは40～80マイクロメートルの範囲であり得る。

20

【0020】

本開示は、多層構造がシーラント層であることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。

【0021】

本開示は、タイ層の第1のポリエチレンが、95～115℃の温度を有する画分について0.18を超える累積重量分率を有することを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による多層構造、積層体、及び包装材料を提供する。0.18を超える累積重量分率のすべての個々の値及び部分範囲が本明細書に包含され、本明細書に開示される。例えば、タイ層の第1のポリエチレンは、95～115℃の温度を有する画分について0.18を超えるか、またはあるいは0.22を超えるか、またはあるいは0.25を超えるか、またはあるいは0.3を超える累積重量分率を有する。

30

【0022】

本開示は、多層構造が押出積層によって基材上に積層されることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による積層体及び包装材料を提供する。

【0023】

本開示は、多層構造が接着剤積層によって基材上に積層されることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による積層体及び包装材料を提供する。

40

【0024】

本開示は、接着剤が溶媒系であることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による積層体及び包装材料を提供する。

【0025】

本開示は、接着剤が溶媒を含まないことを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形態による積層体及び包装材料を提供する。

【0026】

本開示は、接着剤が水系であることを除いて、本明細書に開示されるいずれかの実施形

50

態による積層体及び包装材料を提供する。

【0027】

本明細書に記載されるいずれかの実施形態による包装材料は、任意の目的のために使用され得、かつ任意の種類の製品を収容するために使用され得る。具体的な実施形態では、包装材料は、液体、粉末、または乾燥食料品を収容するために使用される。

【実施例】

【0028】

以下の実施例は、本発明を例証するものであり、本発明の範囲を限定するようには意図されていない。

【0029】

3つの単層または多層構造、比較構造1及び2ならびに発明構造1を調製した。各層の組成を表1に示す。各多層構造の総厚さは、およそ1000マイクロメートルである。比較構造1の3つすべての層が同じ材料から作製されているため、この構造は、特定のシーラント層を有しない単層構造である。ELITE 5220Gを比較構造2におけるシーラント層として共押出する。しかしながら、比較構造2のバルク層及びタイ層は、同じ組成を有する。発明構造1では、バルク層、タイ層、及びシーラント層の組成は異なる。63重量%の13C09R02と、7重量%のLDPE 621iと、30重量%のELITE 5220Gとのブレンド（0.923 g/ccの密度及び47%の結晶化度）をタイ層として用いた。

【0030】

【表1】

表1

	層比	比較構造1	比較構造2	比較構造3	発明構造1
バルク層	70%	90% LLDPE-1 + 10% LDPE 621i	90% LLDPE-1 + 10% LDPE 621i	90% LLDPE-1 + 10% LDPE 621i	90% LLDPE-1 + 10% LDPE 621i
タイ層	15%	90% 1 LLDPE-1 + 10% LDPE 621i	90% LLDPE-1 + 10% LDPE 621i	100% DOWLEX 2047G	63% LLDPE-1 + 7% LDPE 621i + 30% ELITE 5220G
シーラント層	15%	90% LLDPE-1 + 10% LDPE 621i	100% ELITE 5220G	100% ELITE 5220G	100% ELITE 5220G

【0031】

LDPE 620iは、2.3 g/10分のメルトインデックス I_2 及び0.920 g/cm³の密度を有する低密度ポリエチレン（The Dow Chemical Company (Midland, MI, USA) から市販されているである。ELITE 5220Gは、3.5 g/10分のメルトインデックス I_2 及び0.915 g/ccの密度を有するオクテン系LLDPE（The Dow Chemical Company から市販されている）である。DOWLEX 2047Gは、The Dow Chemical Companyから市販されている、2.3 g/10分のメルトインデックス I_2 及び0.917 g/ccの密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンである。

【0032】

LLDPE-1、1.6 g/10分の I_2 及び0.926 g/ccの密度を有するエチレン/1-オクテン系直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）。

【0033】

LLDPEとしては、チーグラ・ナッタ触媒による直鎖状低密度ポリエチレン、シングルサイト触媒（メタロセンを含む）による直鎖状低密度ポリエチレン（m-LLDPE）、及び中密度ポリエチレン（MDPE）（MDPEが0.940 g/cm³以下の密度を有する限り）、ならびに前述のうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。これらのポリエチレン樹脂は、当該技術分野で一般に知られている。本出願での使用に最適なLLD

PE樹脂を以下の3つのパラメータで特徴付けることができる。

【0034】

本発明で使用するためのLLDPEは、 135 kg/mol を超える $MW_{HDF} > 95$ 及び 42 kg/mol を超える $I_{HDF} > 95$ を有する。

【0035】

LLDPEは、好ましくは、 $0.5 \sim 10\text{ g/10分}$ の範囲のメルトインデックス (190°C 、 2.16 kg)を有する。

【0036】

LLDPEは、好ましくは、 $0.91 \sim 0.94\text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。

【0037】

高密度画分の分子量 ($MW_{HDF} > 95$) 及び高密度画分指数 ($I_{HDF} > 95$)

ポリマーの分子量を、形状因子が1であり、かつすべてのビリアル係数がゼロであると仮定して、レイリー・ガンズ・デバイ近似法 (A. M. Striegel and W. W. Yau, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2nd Edition, Page 242 and Page 263, 2009) に従ってLS (90度での光散乱、Precision Detectors) 及び濃度検出器 (IR-4, Polymer Char) から直接決定することができる。ベースラインをLS (90度) 及びIR-4 (測定チャンネル) クロマトグラムから差し引く。全樹脂の場合、積分窓を、すべてのクロマトグラムを $25.5 \sim 118^\circ\text{C}$ の溶出温度範囲 (温度校正は上で特定されている) で積分するように設定する。高密度画分を、CEFにおける 95.0°C を超える溶出温度を有する画分と定義する。 $MW_{HDF} > 95$ 及び $I_{HDF} > 95$ の測定は、以下のステップを含む。

【0038】

(1) 検出器間のオフセットを測定する。このオフセットを、LS検出器とIR-4検出器との間の幾何学的体積オフセットと定義する。これを、IR-4クロマトグラムとLSクロマトグラムとの間のポリマーピークの溶出体積 (mL) の差として計算する。これを、溶出熱速度及び溶出流量を使用して温度オフセットに変換する。高密度ポリエチレン (モノマーなし、 1.0 のメルトインデックス I_2 、およそ 2.6 の多分散性または分子量分布 M_w/M_n (従来のゲル透過クロマトグラフィーによる)) を使用する。以下のパラメータ: 10°C/分 で 140°C から 137°C までの結晶化、 137°C で可溶性画分溶出時間1分間の熱平衡、及び 1°C/分 で 137°C から 142°C までの溶出を除いて、上述のCEF法と同じ実験条件を使用する。結晶化中の流量は、 0.10 mL/分 である。溶出中の流量は、 0.80 mL/分 である。試料濃度は、 1.0 mg/mL である。

(2) LSクロマトグラムにおける各データ点をシフトさせて、積分前の検出器間オフセットを補正する。

(3) 各保持温度での分子量を、ベースラインを差し引いたLS信号/ベースラインを差し引いたIR4信号/MW定数 (K) として計算する。

(4) ベースラインを差し引いたLSクロマトグラムとIR-4クロマトグラムを $95.0 \sim 118.0^\circ\text{C}$ の溶出温度範囲で積分する。

(5) 高密度画分の分子量 ($MW_{HDF} > 95$) を以下に従って計算する。

【0039】

【数1】

$$MW_{HDF>95} = \int_{95}^{118} Mw \cdot C \cdot dT / \int_{95}^{118} C \cdot dT$$

【0040】

式中、 Mw は、溶出温度 T でのポリマー画分の分子量であり、 C は、CEFにおける溶出温度 T でのポリマー画分の重量分率である。

【0041】

【数2】

$$\int_{25}^{118} C \cdot dT = 100\%$$

【0042】

(6) 高密度画分指数 ($I_{HDF>95}$) を以下のように計算する。

【0043】

【数3】

$$I_{HDF>95} = \int_{95}^{118} Mw \cdot C \cdot dT$$

【0044】

式中、中のMwは、CEFにおける溶出温度Tでのポリマー画分の分子量である。

【0045】

CEFのMW定数(K)を、検出器間オフセットの測定と同じ条件で分析されたNIST
Tポリエチレン1484aを使用して計算する。MW定数(K)を、「NIST PE 1
484aの(LSの全積分面積)/NIST PE 1484aのIR-4測定チャンネル
の(全積分面積)/122,000」として計算する。

【0046】

LS検出器(90度)のホワイトノイズレベルを、ポリマー溶出前にLSクロマトグラ
ムから計算する。LSクロマトグラムを、ベースライン補正のために最初に補正して、ベ
ースラインを差し引いた信号を得る。LSのホワイトノイズを、ポリマー溶出前に少なく
とも100個のデータ点を使用してベースラインを差し引いたLS信号の標準偏差として
計算する。LSの典型的なホワイトノイズが0.20~0.35mVである一方で、全ポリ
マーは、高密度ポリエチレン(モノマーなし、1.0の I_2 、およそ2.6の多分散
性 M_w/M_n (検出器間オフセット測定に使用))の場合、典型的には約170mVのベ
ースラインを差し引いたピーク高さを有する。高密度ポリエチレンの場合、少なくとも5
00の信号対雑音比(ホワイトノイズに対する全ポリマーのピーク高さ)をもたらすよう
に注意を払い続けるべきである。

【0047】

比較構造1及び2ならびに発明構造1の各層におけるポリマー配合物の全体密度及び計
算した結晶化度を表2に列記する。

【0048】

【表2】

表2

	比較構造1	比較構造2	比較構造3	発明構造1
バルク層の密度	0.926g/cm ³	0.926g/cm ³	0.926g/cm ³	0.926g/cm ³
バルク層の結晶化度	52.9%	52.9%	52.9%	52.9%
タイ層の密度	0.926g/cm ³	0.926g/cm ³	0.917g/cc	0.923g/cm ³
タイ層の結晶化度	52.9%	52.9%	46.6%	50.8%
シーラント層の密度	0.926g/cm ³	0.915g/cm ³	0.915g/cc	0.915g/cm ³
シーラント層の結晶化度	52.9%	45.1%	45.1%	45.1%

【0049】

比較構造及び発明構造を、118℃の延伸温度及び1秒当たり200%の延伸速度のAccupullの研究室延伸機上で6×6の同時延伸に供した。延伸フィルムを、1.7gsmのコーティング重量で、MOR-FREE MF698A+C79(100:50)(The Dow Chemical Companyから市販されている、40～45℃で加工した有機無溶媒二成分ポリウレタン接着剤系)により、12マイクロメートルの二軸配向ポリエチレンテレフタレート(BOPET)フィルム上に積層した。積層フィルムのシール強度を試験し、ヒートシール強度(N/25mm)の結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

表3

シール温度 (℃)	90	100	110	120	130	140	150	160
比較構造1/ BOPET積 層体	0.16	-0.09	0.06	0.2	1.53	40.6	31.85	10.67
比較構造2/ BOPET積 層体	-0.04	4.64	6.85	7.26	12.75	28.90	31.18	26.65
比較構造3/ BOPET積 層体	0.89	1.09	6.16	6.29	10.97	22.92	17.7	18.50
発明構造1/ BOPET積 層体	-0.09	-0.13	9.79	13.77	19.52	33.92	41.63	39.79

【0051】

コモノマー分布分析を結晶化溶出分別(CEF)で行い、比較構造3及び発明構造1で行った。CEF分析の結果を表4に示す。

【0052】

【表4】

表4

	各温度帯における重量%		
℃	25～35	35～95	95～115
比較構造3	6.1%	79.0%	14.9%
発明構造1	2.9%	64.1%	33.0%

【0053】

試験方法

試験方法は、以下を含む。

ポリマー結晶化度を、示差走査熱量測定及び他の分析方法により測定することができる。エチレンホモポリマーまたはエチレンアルファオレフィンコポリマー、及び本明細書の実施例の場合、結晶化度を、以下の等式によりその密度から計算することができる。

【0054】

【数 4】

$$\text{結晶化度} = \frac{1}{\text{密度}} \left(\frac{\text{密度} - 0.855}{0.145} \right)$$

【0055】

ポリマー密度を、ASTM D792に従って測定する。

【0056】

シール強度：ホットタックテスター（モデル4000、J & B Corp.）を引っ張ることなく「シールのみ」モードで使用して、ヒートシールを行う。シールパラメータは、試料幅＝25mm、シール時間＝0.5秒、シール圧力＝0.275MPaである。その後、シールした標本を制御環境（23±2℃、55±5相対湿度）下で24時間エージングさせた。その後、シール強度を、500mm／分の引っ張り速度の引張機（5943型、INSTRON Corp.）で試験する。最大負荷をシール強度として記録した。

【0057】

CEF法：コモノマー分布分析を、IR-4検出器（Polymer Char, Spain）及び二角度光散乱検出器モデル2040（Precision Detector s、現在のAgilent Technologies）を装備した結晶化溶出分別（CEF）（Polymer Char, Spain）で行う（Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79（2007））。IR-4検出器またはIR-5検出器を使用する。50×4.6mmの10マイクロメートルガードカラム（Polymer Lab、現在のAgilent Technologies）を検出器オープン内のIR-4検出器の少し手前に取り付けた。オルトジクロロベンゼン（ODCB、99%無水グレード）及び2,5-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT、カタログ番号B1378-500G、バッチ番号098K0686）をSigma-Aldrichから購入した。シリカゲル40（粒径0.2～0.5mm、カタログ番号10181-3）をEMD Chemicalsから購入した。シリカゲルを、使用前に真空オープン内にて160℃で約2時間乾燥させた。800ミリigramのBHT及び5igramのシリカゲルを2リットルのODCBに添加した。BHT及びシリカゲルを含有するODCBをこれより「ODCB」と称する。このODCBを使用前に乾燥窒素（N₂）で1時間スパージした。乾燥窒素は、窒素を<90psigでCaCO₃及び5Å分子篩に通すことによって得られるものである。結果として生じた窒素は、およそ-73℃の露点を有するべきである。試料調製を、4mg/mL（別途特定されない限り）でオートサンプラーを用いて160℃で2時間振盪しながら行う。注入体積は、300μLである。CEFの温度プロファイルは、3℃／分で110℃から30℃までの結晶化、30℃で5分間の熱平衡（2分間に設定した可溶性画分溶出時間を含む）、3℃／分で30℃から140℃までの溶出である。結晶化中の流量は、0.052mL／分である。溶出中の流量は、0.50mL／分である。データを1データ点／秒で収集する。

【0058】

CEFカラムには、US2011/0015346 A1に従って1／8インチのステンレス管類を用いてThe Dow Chemical Companyにより125μm±6%のガラスビーズ（MO-SCI Specialty Products）が充填されている。カラム外径（OD）は、1／8インチである。この方法を重複して行うのに必要な臨界パラメータとしては、カラム内径（ID）及びカラム長さ（L）が挙げられる。ID及びLを、直径125μmのガラスビーズを充填する場合、液体内部体積が2.1～2.3mLであるように選択しなければならない。Lが152cmである場合、IDは、0.206cmでなければならない、壁厚さは、0.056cmでなければならない。ガラスビーズの直径が125μmであり、かつ液体内部体積が2.1～2.3mLである限り、異なる値のL及びIDを使用することができる。カラム温度校正を、ODCB中N

I S T標準基準材料直鎖状ポリエチレン1475a (1.0mg/mL)とエイコサン (2mg/mL)との混合物を使用して行う。C E F温度較正は、4つのステップからなる：(1)測定されたエイコサンのピーク溶出温度から30.00℃を差し引いた温度オフセットとして定義される遅延体積を計算するステップ、(2)溶出温度の温度オフセットをC E F生温度データから差し引くステップ(この温度オフセットが、溶出温度、溶出流量等の実験条件の関数であることに留意する)、(3)N I S T直鎖状ポリエチレン1475aが101.0℃のピーク温度を有し、かつエイコサンが30.0℃のピーク温度を有するように、溶出温度を30.00℃~140.00℃の範囲にわたって変換する直鎖状較正線を作成するステップ、(4)30℃で等温測定された可溶性画分の場合、3℃/分の溶出加熱速度を使用して溶出温度を線形外挿する。報告した溶出ピーク温度は、観察されたコモノマー含有量較正曲線がU S 2 0 1 1 / 0 0 1 5 3 4 6 A 1に以前に報告されたものと一致するように得られたものである。

10

【0059】

本発明は、その趣旨及び本質的な属性から逸脱することなく他の形態で具現することができ、それ故に、前述の明細書ではなく本発明の範囲を示す添付の特許請求の範囲を参照すべきである。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項1.

多層構造であって、

結晶化度 C_S を有する配向ポリエチレンを含む、少なくとも1つの表皮シーラント層と、

20

前記表皮層に接着される、結晶化度 C_T を有する第1のポリエチレンを含むタイ層と、

結晶化度 C_B を有する第2のポリエチレンを含むバルク層であって、前記タイ層が前記バルク層と前記表皮シーラント層との間に配設される、バルク層と、を備え、

$C_B > C_T > C_S$ であり、

前記表皮シーラント層、前記タイ層、及び前記バルク層が共押出され、前記多層構造が半熔融配向プロセスによって配向される、多層構造。

項2.

C_B が、42~63%である、項1に記載の多層構造。

30

項3.

$C_B - C_S$ が、3%を超える、項2に記載の多層構造。

項4.

前記第2のポリエチレンが、0.910~0.940g/ccの密度を有する、項1に記載の多層構造。

項5.

前記第2のポリエチレンの密度が、前記配向ポリエチレンの密度よりも少なくとも0.005g/cc高い、項1に記載の多層構造。

項6.

前記多層構造が、20~80マイクロメートルの厚さを有する、項1に記載の多層構造。

40

項7.

前記タイ層の前記第1のポリエチレンが、95~115℃の温度を有する画分について0.18を超える累積重量分率を有する、項1に記載の多層構造。

項8.

二軸配向ポリエチレンテレフタレート、二軸配向ポリプロピレン、及び二軸配向ポリアミドからなる群から選択される基材上に積層される、項1に記載の多層構造を備える積層体。

項9.

前記多層構造が、シーラント層である、項8に記載の積層体。

50

項 1 0 .

前記多層構造が、押出積層によって前記基材上に積層される、項 8 に記載の積層体。

項 1 1 .

前記多層構造が、接着剤積層によって前記基材上に積層される、項 8 に記載の積層体。

項 1 2 .

前記接着剤が、有機溶媒系である、項 1 1 に記載の積層体。

項 1 3 .

前記接着剤が、水系である、項 1 1 に記載の積層体。

項 1 4 .

前記接着剤が、有機系溶媒を含まない、項 1 1 に記載の積層体。

10

項 1 5 .

項 1 1 に記載の積層体を備える、包装材料。

項 1 6 .

前記包装材料 I が、液体、粉末、または乾燥食料品の包装に使用される、項 1 5 に記載の包装材料。

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 シャオ・ビー・ユン

中華人民共和国 ベイジン 100022 チャオヤン・ディストリクト バイツィーワン サウス・ロード 2 ビルディング 3 ユニット 2 ルーム 101 ルチャン・アパートメント

(72)発明者 ジャンピン・パン

中華人民共和国 シャンハイ 201204 プードン ムダン・ロード レーン 418 ナンバー 3 ルーム 501

審査官 清水 晋治

(56)参考文献 特開平10-278196 (JP, A)

特開2008-080543 (JP, A)

特開2009-154317 (JP, A)

米国特許出願公開第2014/0329103 (US, A1)

特開2006-181831 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

B65D 65/00-65/46

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14