

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4908398号
(P4908398)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 15/08	(2006.01) B 32 B 15/08 1 O 1
B 29 C 47/02	(2006.01) B 29 C 47/02
B 65 D 30/02	(2006.01) B 65 D 30/02
B 65 D 65/40	(2006.01) B 65 D 65/40 D
B 29 K 23/00	(2006.01) B 29 K 23:00

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-508481 (P2007-508481)
(86) (22) 出願日	平成17年4月12日 (2005.4.12)
(65) 公表番号	特表2007-532358 (P2007-532358A)
(43) 公表日	平成19年11月15日 (2007.11.15)
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/012459
(87) 國際公開番号	W02005/100015
(87) 國際公開日	平成17年10月27日 (2005.10.27)
審査請求日	平成20年4月14日 (2008.4.14)
(31) 優先権主張番号	60/561,636
(32) 優先日	平成16年4月13日 (2004.4.13)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンコポリマーを含む組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の層、第2の層、第3の層および任意に第4の層を含む多層構造またはそれらの層から製造された多層構造であって、前記第2の層が前記第1の層及び前記第3の層の両方に接觸しており；前記第1の層がフォイルを含み、前記第2の層がエチレン／メチルアクリレートコポリマーを含み、前記第3の層がポリオレフィン、ポリエステルまたはその両方である熱可塑性組成物を含み、前記ポリオレフィンがポリエチレン、ポリプロピレンまたはその両方であり、前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはその両方であり、前記エチレン／メチルアクリレートコポリマーが管状反応器内で製造され、前記エチレン／メチルアクリレートコポリマーが約1～約40重量%のポリオレフィンを任意に含んでもよい、上記多層構造。 10

【請求項 2】

前記熱可塑性組成物は少なくとも1種のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはそれらの2つ以上の組み合わせを含み、多層構造が紙、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン／アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、酸無水物変性エチレンホモポリマー、酸無水物変性エチレンコポリマーまたはそれらの2つ以上の組み合わせを含むか、または紙、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン／アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、酸無水物変性エチレンホモポリマー、酸無水

物変性エチレンコポリマーまたはそれらの2つ以上の組み合わせから製造されている第4の層を更に含む、請求項1に記載の多層構造。

【請求項3】

多層構造を含むか、または多層構造から製造された包装であって、前記多層構造が請求項1に記載されたものであり、パウチの形態であってもよい包装。

【請求項4】

フォイルの層と熱可塑性組成物の層との間にエチレン／メチルアクリレートコポリマー組成物を押し出すことを含む多層構造体を製造する方法であって、前記熱可塑性組成物は請求項1～3のいずれか1項に記載されたものと同じである多層構造体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンコポリマーを含む熱可塑性組成物を含む多層構造、こうした多層構造を含む包装および熱可塑性組成物へのフォイルの接着性を提供するためにエチレンコポリマーを用いる積層方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウムフォイル(A1)は、水分バリアおよびガスバリアとして食品包装産業において広く用いられている。フォイルの劣った曲げ割れ抵抗性、気密封止の形成不能およびコストのゆえに、フォイルは、多層構造の中で紙、ポリエチレン(P E)、配向ポリブロピレン(O P P)およびポリエチレンテレフタレート(P E T)などのポリエステルなどの他の材料と典型的に組み合わされる。従って、熱可塑性組成物に接着させたフォイル層を含む多層構造は包装フィルムの技術上周知されている。用途には、粉末ドリンクミックスパウチなどの多くの乾燥食品包装および非包装用途が挙げられる。幾つかの一般的構造には、紙／L D P E／A1／L D P E、O P P／プライマ／L D P E／A1／L D P E、P E T／プライマ／L D P E／A1／L D P EおよびP E T／プリント／プライマ／L D P E／A1／L D P Eが挙げられる。

20

【0003】

他の機能の中で特に、紙、O P PまたはP E Tは印刷のための剛性および表面を提供する。プライマは、低密度ポリエチレン(L D P E)がO P P基材またはP E T基材に接着することを可能にする。内部L D P E層はアルミニウムフォイルへの接着性を提供し、外部L D P E層はシール層として機能する。

30

【0004】

これらの構造は、基材が冷ロールに接触することになるにつれて高速で移動する基材の間にポリマーの溶融カーテンを降ろすことを含む押出被覆または押出積層によって製造することが可能である。フォイルへのポリエチレンの接着性は、ポリエチレンの一部が酸化するように高い被覆温度(300～330)で加工することにより達成することが可能である。L D P Eの酸化は、アルミニウムフォイルへの中程度の接着性を提供する極性化学種をもたらす。多くの用途において、シーラントとして被覆L D P E層を用いるのではなく、L D P EフィルムまたはL L D P Eフィルム、例えば、紙／L D P E／A1／L D P E／P Eフィルムが用いられる。P EフィルムはL D P EまたはL L D P Eであってもよい。

40

【0005】

アルミニウムフォイルにP Eフィルムを押出積層するためにL D P Eを用いることに関わる問題は、アルミニウムフォイルへのL D P Eの接着性が時間とともに「経時変化により低下する」ことである。アルミニウムフォイルへのL D P Eの接着性は初めは僅かにのみ適切であるが、1週間～数週間を超えると、接着強度は用途のためにもう機能的でないレベルに低下することが多い。1つの説明は、経時変化がL D P Eの二次結晶化に付随することである。積層プロセス中に、L D P Eは非常に迅速に冷却され、一次結晶化は殆ど起き得ない。経時的に小さい「二次」結晶が生じうる。P Eが結晶化するにつれてP Eは

50

収縮する。収縮は接着に応力を加え、剥離強度を落とす。LDPE-A1の接着は構造において接着の中で最も弱い(PEフィルムへのLDPEの接着は典型的には分離不能である)。

【0006】

ポリエチレンなどの非極性ポリマー組成物にフォイルを接着させる際に、接着剤層または「繋ぎ」層として追加の高分子組成物を使用することは有益であり得る。しかし、フォイルにうまく接着する極性ポリマーは非極性ポリマーにうまく接着しない場合がある。従って、繋ぎ層は、繋ぎ層がフォイルと非極性ポリマーの両方に接着することを可能にする特性のバランスを提供しなければならない。

【0007】

化学プライマは熱可塑性基材への接着性を促進するために時により用いられるが、これはコストを増やし、溶媒系システムに関わる環境問題を引き起こす。従って、プライマを用いずにPETのような基材を接着させる組成物を開発することが望ましい。一例は米国特許出願第2004/0001960号明細書で開示されている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、第1の層、第2の層、第3の層および任意の第4の層を含む多層構造またはそれらの層から製造された多層構造であって、前記第1の層が少なくとも1層を含み、前記第2の層がエチレンコポリマーの少なくとも1層を含み、前記第3の層が熱可塑性ポリオレフィンまたは熱可塑性ポリエステルの少なくとも1層を含み、前記任意の第4の層が紙、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン／アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、酸無水物変性エチレンホモポリマー、酸無水物変性エチレンコポリマーまたはそれらの2つ以上の組み合わせから選択された材料を含むか、または紙、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン／アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、酸無水物変性エチレンホモポリマー、酸無水物変性エチレンコポリマーまたはそれらの2つ以上の組み合わせから選択された材料から製造される多層構造を含む。

【0009】

本発明はフォイルの層と熱可塑性組成物の層との間にエチレンコポリマーを押し出すことを含む積層方法も含む。

【0010】

本発明は、フォイルの層と熱可塑性ポリオレフィン組成物または熱可塑性ポリエステル組成物の層との間にエチレンコポリマーを押し出すことを含む方法も含む。

【0011】

本発明は多層構造を含むか、または多層構造から製造された包装を更に含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

熱可塑性組成物は、圧力下で加熱された時に流れることが可能である高分子材料である。メルトイントデックス(MI)は温度および圧力の制御された条件下で規定された毛細管を通したポリマーの流れの質量速度である。メルトイントデックスは、2160gの分銅を用いて190でASTM1238に準拠して決定される。MIの値はg/10分で報告される。

【0013】

本明細書において用いられる「フォイル」という用語は、金属、特にアルミニウムの薄い柔軟なフィルムまたはシートを意味する。フォイルは、多層構造の少なくとも1面がアルミニウムの層であることを条件として、アルミニウムの少なくとも1層が他の材料の追加の層に接着されている多層構造も意味する。

【0014】

10

20

30

40

50

「エチレンコポリマー」という用語は、エチレンと(メタ)アクリル酸、そのエステル、アルキルアクリル酸、そのエステルまたはそれらの2つ以上の組み合わせなどの極性コモノマーから誘導された反復単位を含むコポリマーを包含する。しばしば用いられたコモノマーはメチルアクリレートである。

【0015】

エチレンコポリマーに導入されるコモノマーの相対量は、原則として、全コポリマーの約0.01、約2、または約5から40重量%(wt%)ほどに至るまで、またはそれ以上であることが可能である。エチレンコポリマー中に存在するコモノマーの相対量は、どういう風におよびどの程度までエチレンコポリマーが極性ポリマー組成物であるかを確立することが可能である。好ましくは、組成物は、5~30、9~25または9~20重量%の濃度範囲を有する。

10

【0016】

エチレンコポリマーは、オートクレーブを用いて当業者に周知された方法によって調製することが可能である。例えば、米国特許第5,028,674号明細書および同第2,879,183号明細書参照。この方法が当業者に周知されているので、その説明を簡略化のために本明細書では省略する。

【0017】

エチレンコポリマーは、当業者に周知されているように管状反応器を用いて調製することも可能である。類似のエチレンコポリマーは、コモノマーの切り換えを反応物コモノマーの多ゾーン導入によって達成する一連のオートクレーブ反応器内で製造することも可能である。例えば、米国特許第3,350,372号明細書、同第3,756,996号明細書および同第5,532,066号明細書参照。「管状反応器で製造された」エチレンコポリマーとは、それぞれのエチレンおよびメチルアクリレートコモノマーに関する異なる反応動力学の本質的な帰結が管状反応器内の反応流路に沿ったモノマーの意図的な導入によって緩和されるか、または部分的に補償される管状反応器などの中で高温高圧で製造されたエチレンコポリマーを意味する。当該技術分野で一般的に認識されているように、こうした管状反応器重合技術はポリマー主鎖に沿ってより大きい相対的不均一度を有するコポリマーを製造し(コポリマーのより塊状的な分布)、長鎖分岐の存在を減らす傾向があり、高压攪拌オートクレーブ反応器内で同じコモノマー比で製造されたコポリマーより高い融点によって特徴付けられるコポリマーをもたらす。管状反応器で製造されたエチレンコポリマーは、オートクレーブで製造されたエチレン/メチルアクリレートコポリマーより一般に堅く弾性である。

20

【0018】

オートクレーブで製造された従来のコポリマーを基準として管状反応器で製造されたエチレンコポリマーを更に例示し、特徴付けるために、関連した融点データと合わせた市販されているエチレン/メチルアクリレート(EMA)コポリマーの以下のリストは、ポリマー鎖に沿って非常に異なるMA分布のゆえに管状反応器で製造されたEMA樹脂がオートクレーブによるEMAに対して随分より高い融点を有することを示している。

30

【0019】

オートクレーブで製造されたコポリマー

40

N.J.のExxonMobil: EMA(MA 21.5重量%)mp = 76

N.J.のExxonMobil: EMA(MA 24重量%)mp = 69

FranceのAtofina: EMA(MA 20重量%)mp = 80

FranceのAtofina: EMA(MA 24重量%)mp = 73

管状反応器で製造されたコポリマー

DuPont: EMA(MA 25重量%)mp = 88

DuPont: EMA(MA 20重量%)mp = 95

【0020】

管状反応器で製造されたエチレンコポリマーとオートクレーブで製造されたエチレンコポリマーとの間の差に関する議論は、Richard T. Chou, Mimi Y. K

50

eating および Lester J. Hughes 著「High Flexibility EMA made from High Pressure Tubular Process」、Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2002)、第60号(第2巻)、1832-1836において示されている。管状反応器で製造されたこの種のエチレン/メチルアクリレートコポリマーは、以下の表で示したように、E.I.DuPont de Nemours and Company、Wilmington、Delaware (DuPont) から市販されている。

【0021】

エチレンメチル アクリレートコポリマー	メチルアクリレート 重量%	メルトフロー (g / 10分)	
EMA-1	25	0.4	
EMA-2	25	0.6	
EMA-3	9	2	
EMA-4	14	2	
EMA-5	18	2	
EMA-6	24	2	
EMA-7	9	6	
EMA-8	20	8	
EMA-9	13	9	20

【0022】

エチレン/メチルアクリレートコポリマーは、表Aで示したメルトイインデックスの範囲によって示されたように分子量が異なることが可能である。ポリマーのMIグレードの選択は、押出積層におけるEMAの加工性をフォイルと熱可塑性組成物との間の接着性に関する必要性と釣り合わせることによることが可能である。約2～約12g/10分または約4～約10g/10分のMIを有するエチレン/メチルアクリレートコポリマーは好ましい。

【0023】

EMA組成物は、熱安定剤および紫外線(UV)安定剤、UV吸収剤、帯電防止剤、加工助剤、蛍光増白剤、顔料、潤滑剤などの添加剤を任意に更に含んでもよい。これらの従来の原料は、一般に0.01～20または0.1～15重量%である量で本発明において用いられる組成物中に存在してもよい。

【0024】

EMA組成物は、約1～約40または5～25あるいは10～20重量%の少なくとも1種の他の熱可塑性樹脂を任意に更に含んでもよい。例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのポリオレフィンに接着させるためにEMA組成物を用いる時、ポリオレフィン基材との相溶性を改善するため、および/またはコストを削減するために、ポリオレフィンの一部をEMA組成物に添加してもよい。こうした従来の原料を組成物に任意に導入するのは既知のいずれかのプロセスによって行うことが可能である。この導入は、例えば、ドライブレンドによって、種々の構成成分の混合物を押し出すことによって、または従来のマスターバッチ技術などによって行うことが可能である。任意の追加の熱可塑性樹脂もリサイクルプロセスの一部として導入してもよい。

【0025】

本発明において用いるために適するポリオレフィンには、ポリプロピレンポリマーまたはポリエチレンポリマーおよびエチレンまたはプロピレンを含むコポリマーが挙げられる。ポリエチレン(PE)は、周知されたチーグラーナッタ触媒重合(例えば、米国特許第4,076,698号明細書および米国特許第3,645,992号明細書参照)、メタロセン触媒重合(例えば、米国特許第5,198,401号明細書および米国特許第5,

10

20

30

40

50

405, 922号明細書参照)を含む多様な方法およびラジカル重合によって調製することが可能である。本明細書において有用なポリエチレンポリマーには、高密度ポリエチレン(HDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、極低密度ポリエチレンまたは超低密度ポリエチレン(VLDPEまたはULDPE)などの線状ポリエチレンならびに低密度ポリエチレン(LDPE)などの分岐ポリエチレンを挙げることが可能である。本発明において用いるために適するポリエチレンの密度は0.865g/cc~0.970g/ccの範囲であることが可能である。本明細書において用いるための線状ポリエチレンは、そのように記載された密度範囲内で密度を下げるためにブテン、ヘキセンまたはオクテンなどの-オレフィンコモノマーを導入することが可能である。「ポリエチレン」という用語はエチレンを含むポリマーのいずれか、またはすべてを意味する。

10

【0026】

ポリプロピレン(PP)ポリマーには、プロピレンのホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーおよびターポリマーが挙げられる。プロピレンのコポリマーには、エチレン、1-ブテン、2-ブテンおよび種々のペンテン異性体などの他のオレフィンとプロピレンのコポリマー、ならびに好ましくはプロピレンとエチレンのコポリマーが挙げられる。プロピレンのターポリマーには、プロピレンとエチレンと他の1種のオレフィンのコポリマーが挙げられる。統計的コポリマーとしても知られているランダムコポリマーは、プロピレン対コモノマーのフィード比に対応する比でプロピレンおよびコモノマーが高分子鎖全体を通して無秩序に分配されているポリマーである。ブロックコポリマーは、プロピレンホモポリマーからなる鎖セグメントおよび例えばプロピレンとエチレンのランダムコポリマーからなる鎖セグメントから構成される。「ポリプロピレン」という用語はプロピレンを含むポリマーのいずれか、またはすべてを意味する。

20

【0027】

ホモポリマーおよびランダムコポリマーは既知のいずれかのプロセスによって製造することが可能である。例えば、ポリプロピレンポリマーは、有機金属化合物に基づくとともに三塩化チタンを含有する固体に基づくチーグラーナッタとして知られているタイプの触媒系の存在下で、またはメタロセン触媒により調製することが可能である。

【0028】

ブロックコポリマーは、プロピレンを第1の段階で一般に最初に単独で重合させ、次に、第1の段階中に得られたポリマーの存在下でプロピレンとエチレンなどの追加のコモノマーを第2の段階で重合させることを除き、似たように製造することが可能である。これらの段階の各々は、例えば、同じ反応器または別個の反応器内で、連続または不連続で、炭化水素希釈剤中の懸濁液中で、液体プロピレン中の懸濁液中で、またはさもないと気相中で行うことが可能である。

30

【0029】

ブロックコポリマーおよびブロックコポリマーの製造に関する追加の情報は、D.C. AllportおよびW.H.Janesによって編集され、1973年にAppled Science Publishers Ltdによって刊行されたthe work Block Copolymersの章4.4および4.7において特に見られる。

40

【0030】

ポリエステルはジオールと二酸の縮合から誘導されたポリマー(またはジエステルなどのその誘導体)である。ポリエステルは、ジオールの単一種と二酸の単一種の縮合から誘導されたホモポリマーであってもよい。ポリエステルは、ポリエステルに改質された特性を与えるために追加のジオール成分、二酸成分またはヒドロキシ酸成分が添加されるコポリマーであってもよい。ポリエステルの例には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはその両方が挙げられる。本発明において用いるために適するポリエステルフィルムは、Mylar(登録商標)またはMelinex(登録商標)という商品名でDuPont Teijin Filmsから市販されている。

【0031】

押出被覆または押出積層などの多層構造を調製する方法は、基材が冷ロール(チルロー

50

ル)に接触することになるにつれて高速(例えば約100~1000または約300~800フィート/分)で移動するフォイル基材と熱可塑性フィルム基材との間にエチレンコポリマー組成物の溶融カーテンを降ろすことを含むことが可能である。溶融カーテンは、フラットダイを通してエチレンコポリマー組成物を押し出すことにより形成される。エチレンコポリマーがダイを出る時のエチレンコポリマーの温度は、好ましくは約300~340の間、または約310~330の間である。ダイ出口と冷ロールとの間の空隙は、典型的には約3~15インチ、または約5~約10インチである。より高い温度は、ポリマーの熱安定性の制約を条件として、より高い接着力値を一般に与える。より低いライン速度およびより長い空隙も接着力を与える。空隙にある時間(TIAG、ライン速度で除された空隙として定義される)は、押出積層における最適接着力のために約50~100メートル・秒の間であることが可能である。V. AntonovおよびA. Soutar、1991 TAPPI PLC Conference Proceedings、頁553を参照すること。積層物は冷ロール上で冷却され、約100~1000フィート/分の間、または約300~800フィート/分の間のライン速度で搬送される。

【0032】

好ましいプロセスは以下を含む。

【0033】

好ましいプロセス1

熱可塑性組成物が少なくとも1種のポリオレフィンを含む積層プロセス。

好ましいプロセス2

ポリオレフィンがポリエチレンおよびポリプロピレンからなる群から選択される好ましいプロセス1の積層プロセス。

好ましいプロセス3

ポリオレフィンがポリエチレンである好ましいプロセス2の積層プロセス。

好ましいプロセス4

エチレン/メチルアクリレートコポリマー組成物が約1~約40重量%のポリオレフィンを含む好ましいプロセス3の積層プロセス。

好ましいプロセス5

熱可塑性組成物が少なくとも1種のポリエステルを含む積層プロセス。

好ましいプロセス6

ポリエステルがポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートからなる群から選択される好ましいプロセス5の積層プロセス。

好ましいプロセス7

ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである好ましいプロセス6の積層プロセス。

好ましいプロセス8

エチレン/メチルアクリレートコポリマー組成物が約1~約40重量%のポリオレフィンを含む好ましいプロセス7の積層プロセス。

好ましいプロセス9

エチレン/メチルアクリレートコポリマーが管状反応器内で調製される上のプロセスのいずれかの積層プロセス。

【0034】

本発明の積層プロセスにおいて有用なフィルム基材は、当業者に知られているフィルム形成のための実質的にいかなる方法によっても製造することが可能である。フィルムは、単一層高分子フィルムまたは多層高分子フィルムのいずれかであることが可能である。従って、種々の方法(例えば、プローフィルムまたは機械的延伸など)による配向(一軸または二軸のいずれか)を含め、フィルムおよびフィルム基材を典型的にはキャスティングし、押し出し、共押し出し、積層するなどが可能である。酸化防止剤および熱安定剤、紫外(UV)線安定剤、顔料および染料、充填剤、艶消剤、滑り防止剤、可塑剤、粘着防止剤および他の加工助剤などの種々の添加剤は、それぞれのフィルム層の中に存在することが可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

フィルムの製造は既知のいずれかの方法により行うことが可能である。例えば、いわゆる「プローフィルム」法または「フラットダイ」法を用いて組成物を押し出すことにより一次フィルムを製造することが可能である。プローフィルムは、環状ダイを通して高分子組成物を押し出し、得られた管状フィルムを気流により膨張させてプローフィルムを提供することにより調製される。キャストフラットフィルムは、フラットダイを通して組成物を押し出すことにより調製される。ダイから出たフィルムは、キャストフィルムを提供するために内部循環流体を含む少なくとも1つのロール（チルロール）によって、または水浴によって冷却される。有用なフィルムは、例えば約60cm(2フィート)の幅を有してもよいが、より広いことがしばしば可能である。フィルムは更なる加工のために所望の幅に切り取ることが可能である。

10

【 0 0 3 6 】

フィルムはフィルムの即時冷却または即時キャスティング後に更に配向させることが可能である。そのプロセスは、溶融ポリマーの層流を押し出す工程、押出物を冷却する工程、必要に応じて再加熱して正確な配向温度に到達させる工程および冷却された押出物を少なくとも1つの方向に配向させる工程を含む。「冷却された」は、固体フィルム材料を得るために融点より下に実質的に冷却された押出物を表す。

【 0 0 3 7 】

フィルムは配向させないか、一軸方向（例えば機械方向）に配向させるか、または二軸方向（例えば、機械方向および横方向）に配向させることができる。

20

【 0 0 3 8 】

フィルムは、機械的特性と物理的特性の満足な組み合わせを達成するために、フィルムの平面に相互に垂直の2方向に引っ張ることにより二軸配向させることができる。

【 0 0 3 9 】

一軸延伸フィルムまたは二軸延伸フィルムに対する配向および延伸の装置は技術上知られており、本発明のフィルムを製造するために当業者によって適応させてもよい。こうした装置およびプロセスの例には、例えば、米国特許第3,278,663号明細書、同第3,337,665号明細書、同第3,456,044号明細書、同第4,590,106号明細書、同第4,760,116号明細書、同第4,769,421号明細書、同第4,797,235号明細書および同第4,886,634号明細書で開示されたものが挙げられる。

30

【 0 0 4 0 】

本発明において有用なプローフィルムはダブルバブル押出法を用いて配向させてもよい。ダブルバブル押出法においては、一次チューブを押し出し、それを後で冷却し、再加熱し、その後、内部ガス圧によって膨張させて横配向を誘発させ、そして縦配向を誘発し得る速度で差速ニップロールまたは差速搬送ロールによって引っ張ることにより同時二軸配向を生じさせることができる。

【 0 0 4 1 】

配向されたプローフィルムを得るための加工はダブルバブル技術（例えば米国特許第3,456,044号明細書）として技術上知られている。より詳しくは、一次チューブを環状ダイから溶融押出する。押し出したこの一次チューブを迅速に冷却して結晶化を最少にする。その後、一次チューブを（例えば水浴によって）その配向温度に加熱する。フィルム二次加工装置の配向ゾーン内で、二次チューブをインフレーションによって形成し、よってフィルムは横方向に放射状に膨張し、好ましくは同時に膨張が両方向で発生するような温度で機械方向に引っ張るか、または延伸する。チューブの膨張はドローポイントでの厚さの急激な突然の減少を伴う。その後、ニップロールを通して管状フィルムを再び平坦にする。フィルムを再びインフレーションすることが可能であり、その工程の間に収縮特性を調節するためにフィルムをもう一度加熱するアニール工程（熱固定）に通すことができる。

40

【 0 0 4 2 】

50

一実施形態において、フィルム中のポリマー鎖を一般に押出方向に整列させる押出プロセスによってフィルムを形成する。線状ポリマーは、一軸で高度に配向された後、配向方向で相当な強度を保持するが、横方向においてより低い強度を有する。この整列は押出方向でフィルムに強度を付加することが可能である。

【0043】

産業における標準であるコロナ放電、オゾンまたは他の手段によってフィルムを処理してもよい。但し、処理はEMA接着剤層への良好な接着性のために必須ではない。フィルムは、多層構造を提供するために接着剤層としてEMA組成物を用いてフォイルなどの基材に積層される。多層構造の接着性は、EMA層の厚さを増すことにより改善することが可能である。EMA層の厚さは、約10～40μmの間または約15～30μmの間であることが可能である。10

【0044】

多層構造は、フォイルの層と熱可塑性ポリオレフィン組成物または熱可塑性ポリエステル組成物の層との間にエチレンコポリマー組成物を押し出すことにより調製することが可能である。

【0045】

好ましい多層構造は、上で開示された好ましいプロセス（好ましいプロセス1～9）を用いて調製された構造を含む。

【0046】

開示されたように、多層構造は、紙、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート）、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン／アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデンまたは酸無水物変性エチレンホモポリマーか酸無水物変性エチレンコポリマーを含む少なくとも1層の追加の層（d）を更に含んでもよい。20

【0047】

これらの多層構造は、フォイルとポリオレフィンまたはポリエステルとの間の接着剤層としてEMAコポリマー組成物を用いてポリオレフィンまたはポリエステルを含むフィルムにフォイル含有基材（例えば積層または押出被覆によって調製されたもの）を接着させる上で開示された通りに調製することが可能である。フォイル含有基材は単層構造または多層構造であってもよく、および／またはポリオレフィンまたはポリエステルを含むフィルムは単層構造または多層構造であってもよい。30

【0048】

配向されたポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート）を含む層、エチレン／メチルアクリレートコポリマー組成物を含む層およびアルミニウムフォイルを含む層を含む多層構造は注目すべきである。

【0049】

フォイルを含む層、エチレン／メチルアクリレートコポリマー組成物を含む層およびポリエチレンを含む層を含む多層構造も注目すべきである。

【0050】

フォイルを含む層、エチレン／メチルアクリレートコポリマー組成物を含む層およびポリプロピレンを含む層を含む多層構造も注目すべきである。40

【0051】

フォイルを含む層、エチレン／メチルアクリレートコポリマー組成物を含む少なくとも1層、ポリエステルを含む層およびポリオレフィン（例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン）を含む層を含む多層構造も注目すべきである。

【0052】

多層構造は包装フィルムなどの包装材料として多様な包装用途において有用であることが可能である。多層構造は工業フィルム（例えば、絶縁シート中の構造成分として）としても用いてよい。

【0053】

50

包装材料は、例えば、包装材料の中の製品に関する消費者への情報を提供するため、および／または魅力的な包装外観を提供するための包装材料を提供するために制約なしに例えば印刷、エンボスおよび／または着色によって更に加工してもよい。場合によって、ポリエステル基材またはポリオレフィン基材は本発明による積層の前に裏面印刷（多層構造の内部上にある面上への印刷）してもよい。

【0054】

包装材料は技術上周知されている標準方法によってパウチなどの包装に成形してもよい。典型的には、多層構造は所望の形状例えばパウチに成形され、その後、例えば熱シールによって接着させて包装を提供する。従って、本発明は、上述したように多層構造を含む包装を提供する。

10

【0055】

以下の実施例は単なる例示であり、本発明の範囲を限定すると解釈されるべきではない。

【実施例】

【0056】

積層物を調製するために用いられる一般手順

押出積層プロセスを用いて積層物を調製した。接着剤層Bを用いて基材Aを基材Cと組み合わせた。

【0057】

基材A

20

実施例1～8において、基材Aは配向されたポリエステル(O P E T)とアルミニウムフォイルの積層物、すなわち厚さ13マイクロメートルのO P E T／厚さ19マイクロメートルのエチレン／アクリル酸(A A)7重量%のアクリル酸(E / A A)コポリマー／厚さ9μmのアルミニウムフォイルの積層物であった。O P E TはDuPontTeijinFilmsによって供給されたMelinex(登録商標)7100であった。アルミニウムフォイルはクラスA湿潤性を有する(すなわち水が表面を濡らす)。(E / A A)コポリマーはDuPontによって製造されたA A 7%のコポリマーであるNucrēl(登録商標)30707であった。フォイル層とO P E T層との間に降ろされた厚さ19μmの層を形成するために321および背圧500psiで運転される空隙30ミルを有する幅40インチの(内部で29インチに幅を決められた)Cloerenエッジビード減少ダイを有するER-WE-PAフィードブロックを通して直径4.5インチ、長さ126インチの一軸スクリュー押出機(出口温度321)を用いてE / A Aコポリマーを押し出すことにより基材Aを調製した。ダイプラグおよびダイブレードの設定は、それぞれ2.25インチおよび1.5インチであった。押出物はニップ内でフォイルおよびO P E Tフィルムに接触し、ニップにおいて、チルロール(10で運転)とゴムニップロールとの間でアセンブリを後で一緒に圧搾した。チルロールはアセンブリのフォイル側に接触していた。ダイ出口とニップとの間の空隙は8インチであった。ライン速度は500フィート／分であった。

30

【0058】

接着剤層B

40

実施例において積層接着剤層Bのために用いられた樹脂を表1にリストしている。ここで、MAはメチルアクリレートを表し、AAはアクリル酸を表す。樹脂b、c、dおよびeは、多層構造を調製するために積層プロセスにおいて用いられたEMA樹脂である。樹脂aは、本発明により用いられるEMA / PE組成物を形成するためにEMA樹脂とブレンドすることができる(または比較例において接着剤組成物として用いられた)ポリエチレン組成物である。表1にリストした他の樹脂は比較例の調製のために用いられている。

【0059】

表1

樹脂	MI (g/10分)	コモノマー	重量 %	モル %	オートクレーブ または管状*	注釈
a	7	なし	0	0	A	0.918 g/cc, LDPE
b	8	MA	20	7.5	T	EMA-8
c	9	MA	13	4.6	T	EMA-9
d	6	MA	9	3.1	T	EMA-7
e	6	MA	22	8.3	A	
f	7	AA	7	2.8	A	
g	11	AA	3	1.2	A	

10

* ; A はオートクレーブで製造されたことを意味し、T は管状反応器で製造されたことを意味する。

【0060】

基材 C

基材 C はブテン LLDPE (Nova) によって製造された Sclair (登録商標) 11 E1) 80 % および高圧 LDPE (Nova) によって製造された Novapol (登録商標) LF - 0219A) 20 % から製造された厚さ 50 μm のポリエチレンプローフィルムであった。直径 8 インチの Victor ダイを有する Walex プローフィルムライ 20 ン上でフィルムを調製した。引取速度は 38 フィート / 分であり、凍結線高さは 26 インチであり、プローアップ比は 2.7 であり、レイフラットは 34 インチであった。ダイギヤップはインチの 1000 分の 15 であった。加工温度は 410 °F であった。

【0061】

直径 4.5 インチ、長さ 126 インチの一軸スクリュー押出機を用いて接着剤ポリマー B を押し出すことにより構造 A / B / C の試験積層物を調製した。押出機からの押出物は空隙 30 ミル、1.5 インチで設定されたブレードおよび 2.25 インチで設定されたプラグを有する幅 40 インチの（内部で 29 インチに幅を決められた）Cloeren エッジビード減少ダイを有する ER - WE - PA フィードブロックを通して流れた。接着剤層 B が基材 A のフォイル層に接触するように接着剤層 B を基材 A と C との間に降ろした。層 C はチルロールを横切り、層 A はニップ領域内でニップロールに接触する。他の運転条件 30 を以下の実施例で記載する。

【0062】

実施例で用いた試験

剥離強度

幅 1 インチの細片を積層物の中心付近から機械方向で切り出した。特に注記がない限り層を A - B 界面で分離し、12 インチ / 分の分離速度で「T - 剥離」構成において室温で引張試験機内で引っ張った。表 2 ~ 5 で示されたように、幅で除した層を分離するために要した平均力が剥離強度である。典型的には、5 つの分離決定を所定の平均値のために平均した（値を切り上げて 5 で終わる状態で表の値を 10 の位で四捨五入した）。標準偏差 (Std) も示している。ASTM F904 参照。未処理剥離強度を構造の製造から 4 時間以内に測定した。相対湿度 50 %、23 の制御された環境で 1 週間、4 週間および 6 週間にわたり貯蔵した後、同じサンプルに関する剥離強度を典型的に再び測定した。 40

【0063】

表で示した破壊の形式を以下の説明によって特徴付ける。

P = 基材から明確に剥離して離れる。

L S = B / C フィルム層裂け

E = 剥離アームを基材から引き離すにつれての剥離アームの伸び。

D = C 層は B 層から剥離する一方で、B は層 A に留まっている。

F T = フォイルの引裂

【0064】

50

実施例 1 および比較例 C 1 ~ C 3

610 °F の押出機出口温度、8インチの空隙、500フィート/分のライン速度、50 °F のチルロール温度、0.6インチの引込および60 psig のニップ圧力を用いて積層物 A / B / C を調製した。幅 740 mm を横切るニップロール - チルロールの接触は約 13 mm ~ 約 15 mm であった。層 B の厚さは約 0.6 ~ 約 0.8 ミルであった。

【0065】

表 2

実 施 例	層 B	フォイルに対する剥離強度 g/in												10
		未処理			1週間			4週間			6週間			
		平均	Std	形式	平均	Std	形式	平均	Std	形式	平均	Std	形式	
1	b	1340	90	E/P/D	1380	90	E/P/D	1480	60	E/P/D	1500	100	E/P/D	
C1	a	310	20	P	220	10	P	240	10	P	240	10	P	
C2	f	720	120	P	660	200	P	750	230	P	590	110	P	
C3	g	1070	380	LS, P, D	630	220	P, P/D	1060	340	P, EP, PD	910	520	**	

** : E / LS、P、E / P

【0066】

実施例 2 ~ 5 および比較例 C 4 ~ C 5

610 °F の押出機出口温度、8インチの空隙、500フィート/分のライン速度、50 °F のチルロール温度、0.5インチの引込および60 psig のニップ圧力を用いて積層物 A / B / C を調製した。幅 740 mm を横切るニップロール - チルロールの接触は約 13 mm ~ 約 15 mm であった。層 B の厚さは約 0.6 ~ 約 0.8 ミルであった。

【0067】

表 3 *

実 施 例	層 B	フォイルに対する剥離強度 g/in												30
		未処理			1週間			4週間			6週間			
		平均	Std	形式	平均	Std	形式	平均	Std	形式	平均	Std	形式	
2	b	1210	80	P, P/LS	1480	40	E/P, E/L/S	1510	130	S, P/D, P	1420	90	LS, P	
3	c	760	90	P, D, LS	730	120	P/D, LS	830	140	P/D, LS	1160	220	D, E/P	
4	d	530	50	P	510	40	P	510	40	P	690	200	P	
5	e	640	30	P	590	30	P	610	10	P	710	160	E/P	
C4	a	260	10	P	230	10	P	230	10	P	230	10	P	
C5	f*	740	160	P/LS	370	10	P	310	60	**	130	10	**	

* : 540 °F の押出出口およびダイ

** 繋ぎ層からの PE

【0068】

実施例 6 ~ 9 : 押出温度の効果

層 B のための樹脂 b、8インチの空隙、500フィート/分のライン速度、50 °F のチルロール温度、0.5インチの引込および60 psig のニップ圧力を用いて積層物 A / B / C を調製した。幅 740 mm を横切るニップロール - チルロールの接触は約 13 mm ~ 約 15 mm であった。層 B の厚さは約 0.6 ~ 約 0.8 ミルであった。押出温度を約 545 から約 618 °F まで変えた。

【0069】

表 4

20

40

実 施 度 (°F) 例	フォイルに対する剥離強度 g/in											
	未処理			1週間			4週間			6週間		
	平均	Std	形式	平均	Std	形式	平均	Std	形式	平均	Std	形式
6 545	500	30	P	230	30	P	240	30	P	300	30	P
7 578	810	60	P	810	80	P	930	200	P	940	200	P
8 597	860	20	P	1090	180	P, E/P	1360	120	P	1360	140	E/P
9 618	840	60	P	930	80	P	1420	100	E/P	1130	140	P, E/P

【0070】

10

表1～4の剥離強度の検査によると、ポリオレフィンへのフォイルの積層において接着剤層としてエチレン／メチルアクリレートコポリマーを使用すると、大幅により良好な接着性を提供し、この接着性が経時的に維持されたことが示されている。

【0071】

実施例10

実施例10において、接着剤層としてエチレンメチルアクリレートコポリマーを用いて厚さ13マイクロメートルのO P E T / エチレンメチルアクリレートコポリマー / 厚さ50マイクロメートルのアルミニウムフォイルを押出被覆することにより、配向されたポリエステル(O P E T)およびアルミニウムフォイルの積層物を含む多層構造を調製した。O P E TはDuPont Teijin Filmsによって供給されたMylar(登録商標)48LBであった。アルミニウムフォイルはクラスA湿潤性(すなわち水が表面を濡らす)を有していた。フォイル層とO P E T層との間に降ろされた層を形成するために615°Fおよび背圧500psigで運転される空隙30ミルを有する幅40インチの(内部で29インチに幅を決められた)Cloerenエッジビード減少ダイを有するER-WE-PAフィードブロックを通して直径4.5インチ、長さ126インチの一軸スクリュー押出機(出口温度610°F)を用いて(表1の)EMAコポリマー樹脂bを押し出すことにより積層物を調製した。ダイプラグおよびダイブレードの設定は、それぞれ2.25インチおよび1.5インチであった。他の運転パラメータは、8インチの空隙、500フィート/分のライン速度、50°Fのチルロール温度、0.6インチの引込および60psigのニップ圧力を含む。幅740mmを横切るニップロール・チルロールの接触は約13mm～約15mmであった。EMA接着剤層の厚さは約0.6～約0.8ミルであった。チルロールはアセンブリのフォイル側に接触した。

20

【0072】

実施例11

フォイルが厚さ9マイクロメートルであったことを除き、実施例10に記載された方法によりこの実施例を調製した。

30

【0073】

実施例12

実施例12において、接着剤層としてエチレン／メチルアクリレートコポリマーを用いて押出被覆することにより、実施例11のポリエチレン(基材C)と多層O P E T / EMA / フォイル構造の積層物を含む多層構造を調製した。実施例11のフォイル層とP E T基材Cとの間に降ろされた層を形成するために615°Fおよび背圧500psigで運転される空隙30ミルを有する幅40インチの(内部で29インチに幅を決められた)Cloerenエッジビード減少ダイを有するER-WE-PAフィードブロックを通して直径4.5インチ、長さ126インチの一軸スクリュー押出機(出口温度610°F)を用いて(表1の)EMAコポリマー樹脂bを押し出すことにより積層物を調製した。ダイプラグおよびダイブレードの設定は、それぞれ2.25インチおよび1.5インチであった。他の運転パラメータは、8インチの空隙、500フィート/分のライン速度、50°Fのチルロール温度、0.6インチの引込および60psigのニップ圧力を含んでいた。幅740mmを横切るニップロール・チルロールの接触は約13mm～約15mmであ

40

50

った。EMA接着剤層の厚さは約0.6～約0.8ミルであった。チルロールはアセンブリのPE(基材C)側に接触した。

【0074】

実施例13～15

実施例13～15において、接着剤層としてエチレンメチルアクリレートコポリマーを用いて厚さ23マイクロメートルのOPE/T/エチレンメチルアクリレートコポリマー/厚さ50マイクロメートルのアルミニウムフォイルを押出被覆することにより、配向されたポリエステル(OPE/T)およびアルミニウムフォイルの積層物を含む多層構造を調製した。OPE/TはDuPont Teijin Filmsによって供給されたMylar(登録商標)92LBであった。OPE/Tは両側が処理されずに供給された。OPE/Tフィルムを3.5kWの設定でインラインでコロナ処理した。アルミニウムフォイルはクラスA湿潤性(すなわち水が表面を濡らす)を有していた。フォイル層とOPE/T層との間に降ろされた層を形成するために615°Fより背圧500psiで運転される空隙30ミルを有する幅40インチの(内部で29インチに幅を決められた)Cloerenエッジビード減少ダイを有するER-WE-PAフィードブロックを通して直径4.5インチ、長さ126インチの一軸スクリュー押出機(出口温度625°F)を用いて(表1の)EMAコポリマー樹脂bを押し出すことにより積層物を調製した。ダイプラグおよびダイブレードの設定は、それぞれ2.25インチおよび1.5インチであった。他の運転パラメータは、8インチの空隙、500フィート/分のライン速度、50°Fのチルロール温度、0.6インチの引込および60psiのニップ圧力を含む。幅740mmを横切るニップロール-チルロールの接触は約13mm～約15mmであった。EMA接着剤層の厚さを約0.5から1ミルまで変えた。チルロールはアセンブリのフォイル側に接触した。

表5は実施例13～15の結果を示している。

【0075】

表5

実施例	EMA厚さ (ミル)	フォイルに対する剥離強度 g/in					
		未処理			1週間		
		平均	Std	形式	平均	Std	形式
13	0.4-0.5	390	20	P	460	10	P
14	0.7-0.8	580	40	P	660	20	P
15	1.0-1.1	770	50	P	820	50	P

【0076】

剥離強度を測定するためにOPE/T層をEMA層から分離することができなかった。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 第1の層、第2の層、第3の層および任意の第4の層を含む多層構造またはそれらの層から製造された多層構造であって、前記第1の層がフォイルを含み、前記第2の層がエチレン/メチルアクリレートコポリマーを含み、前記第3の層がポリオレフィン、ポリエステルまたはその両方である熱可塑性組成物を含み、前記ポリオレフィンが好ましくはポリエチレン、ポリプロピレンまたはその両方であり、前記ポリエステルが好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはその両方である多層構造。
2. 前記熱可塑性組成物は少なくとも1種のポリエチレン、ポリプロピレンまたはその両方を含む、上記1に記載の多層構造。

3. 前記熱可塑性組成物は少なくとも1種のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートまたはその両方を含む、上記1に記載の多層構造。
4. 前記エチレン/メチルアクリレートコポリマーは約1～約40重量%のポリオレフィンを含む、上記1～3のいずれか1項に記載の多層構造。
5. 前記エチレン/メチルアクリレートコポリマーは管状反応器内で製造される、上記1

10

20

30

40

50

~ 4 のいずれか 1 項に記載の多層構造。

6. 紙、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン / アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、酸無水物変性エチレンホモポリマー、酸無水物変性エチレンコポリマーまたはそれらの 2 つ以上の組み合わせを含むか、または紙、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンビニルアルコール、ポリエチレン酢酸ビニル、エチレン / アクリル酸コポリマーまたはそのイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、酸無水物変性エチレンホモポリマー、酸無水物変性エチレンコポリマーまたはそれらの 2 つ以上の組み合わせから製造される第 4 の層を更に含む、上記 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多層構造。

7. 上記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多層構造を含むか、または前記多層構造から製造された包装。 10

8. パウチである、上記 7 に記載の包装。

9. フォイルの層と熱可塑性組成物の層との間にエチレン / メチルアクリレートコポリマー組成物を押し出すことを含む方法。

10. 前記熱可塑性組成物は上記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載されたものと同じである、上記 9 に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 33/04 (2006.01) B 2 9 K 33:04
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二

(72)発明者 モリス バリー アラン
アメリカ合衆国 デラウェア州 19808 ウィルミントン ワットフォード ロード 110

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開平2-265741(JP,A)
特開平7-207074(JP,A)
特開昭63-13744(JP,A)
米国特許第4387126(US,A)
国際公開第03/051630(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
B29C 47/00-47/96
B29K 23/00
B29K 33/00-33/20
B29L 9/00
B65D 30/00-30/28
B65D 65/00-65/46