

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6615772号
(P6615772)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 27/28 (2006.01)	B 3 2 B 27/28 1 0 2
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 1 0 1
C 0 8 F 255/02 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 1 0 3
C 0 8 L 23/26 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 E
	C 0 8 F 255/02

請求項の数 5 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-559267 (P2016-559267)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月1日(2015.4.1)
 (65) 公表番号 特表2017-518896 (P2017-518896A)
 (43) 公表日 平成29年7月13日(2017.7.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/023925
 (87) 国際公開番号 W02015/153794
 (87) 国際公開日 平成27年10月8日(2015.10.8)
 審査請求日 平成30年3月19日(2018.3.19)
 (31) 優先権主張番号 61/973,448
 (32) 優先日 平成26年4月1日(2014.4.1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
 , ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
 0
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100187964
 弁理士 新井 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルム及びそれらから作製される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層フィルムであって、

(1) 第1の層であって、

75 ~ 200 の範囲のコモノマー分布定数 (CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比 (ZSVR)、0.865 ~ 0.930 g/cm³ の範囲の密度、0.1 ~ 5 g/10分の範囲の熔融指数 (I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01 ~ 3個の長鎖分岐 (LCB) の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する、前記フィルム組成物の総重量に基づいて、前記第1の層の0超 ~ 100重量パーセントのエチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物 (LLDPE) を含む、前記第1の層と、

(2) 第2の層であって、

0.855 ~ 0.900 g/cm³ の範囲の密度を有し、200 g/10分超の熔融指数 (190 / 2.16 kg) を有する、前記第2の層の5 ~ 40重量パーセントの無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ -オレフィンインターポリマー、ならびに前記第2の層の60 ~ 95重量パーセントのEVOHを含む前記第2の層とを備える前記多層フィルム。

【請求項 2】

前記第1の層が、前記フィルム組成物の総重量に基づいて、25 ~ 95重量パーセントのプロピレン/ -オレフィンインターポリマー組成物をさらに含み、前記プロピレン/

- オレフィンインターポリマー組成物が、プロピレン/ - オレフィンコポリマーまたはプロピレン/エチレン/ブテンターポリマーを含み、前記プロピレン/ - オレフィンインターポリマーが、1重量パーセント～30重量パーセントの範囲の結晶度、2ジュール/グラム～50ジュール/グラムの範囲の融解熱、及び25～110の範囲のDSC融解点を有する、請求項1に記載の多層フィルム。

【請求項3】

前記第1の層と第2の層との間に少なくとも1つの接合層及び2つの表面薄層をさらに備え、前記2つの表面薄層のうちの少なくとも1つが、エチレン系ポリマーを含み、前記2つの表面薄層のうちの少なくとも1つが、75～200の範囲のコモノマー分布定数(CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比(ZSVR)、0.865～0.930g/cm³の範囲の密度、0.1～5g/10分の範囲の熔融指数(I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01～3個の長鎖分岐(LCB)の範囲の長鎖分岐発生頻度を有するエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物を含む、請求項1に記載の多層フィルム。

10

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の多層フィルムを備える、物品であって、延伸フード、延伸スリーブ、及び柔軟性のある梱包からなる群から選択される、物品。

【請求項5】

多層フィルムであって、

(1)第1の層であって、

75～200の範囲のコモノマー分布定数(CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比(ZSVR)、0.865～0.930g/cm³の範囲の密度、0.1～5g/10分の範囲の熔融指数(I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01～3個の長鎖分岐(LCB)の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する、前記フィルム組成物の総重量に基づいて、前記第1の層の0超～100重量パーセントのエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物(LLDPE)を含む、前記第1の層と、

20

(2)第2の層であって、

0.5～2%の結合無水マレイン酸及び200～1000g/10分の熔融指数を有する、前記第2の層の5～10重量パーセントの極低粘度無水マレイン酸グラフト化極低密度エチレン/ - オレフィン、ならびに前記第2の層の90～95重量パーセントのEVOHを含む、前記第2の層とを備える前記多層フィルム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層フィルム及びそれらから作製される物品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート(PET)液体ボトルなどの、様々な用途で使用される梱包材料は、良好なCO₂及び/または蒸気障壁特性を必要とする。障壁特性を改善する1つの様態は、より厚みのある材料の使用を伴う。しかし、より厚みのある梱包材料は、梱包及び運搬費用を引き上げる。

40

【0003】

延伸スリーブが梱包材料上、及び特にボトル上で頻繁に使用される。障壁特性を維持しながら梱包寸法が低減され得るように、気体障壁特性を提供するような延伸スリーブを使用することが望ましいであろう。

【0004】

優れた気体障壁のためにエチレンビニルアルコール(EVOH)で作製された袋、フーパック、ピローパウチ、及びスタンディングパウチなどの他の柔軟性のある障壁梱包材

50

料及び形式は、EVOHの脆弱性に起因して耐乱用性の減少を有する。EVOHが連続層である多層フィルムは、優れた障壁特性を有することが知られている。しかし、フィルムが伸長されると、EVOHはひび割れして、酸素及び他の揮発性構成成分の著しい放出の通過を許容する傾向にある。

【0005】

障壁樹脂としてのEVOHの使用は、柔軟性のある食品梱包から自動車用のプラスチックガソリタンク中の炭化水素障壁、サイレージ包装の酸素障壁、及び農業用フィルム中の化学障壁などのいくつかの用途に拡大してきた。EVOHがこれらの柔軟性のある用途において優れた障壁特性を提供する一方、EVOHは、繰り返し曲げられると容易にひび割れして、物品の障壁特性において著しい劣化をもたらす、最終的には梱包の内容物の早期劣化を引き起こす。

10

【0006】

飼料の分野において、保存用/貯蔵用サイロバッグ/サイレージベールは、増加する役割を果たし、他の「食品」用途と同様に、品質維持期間及び保存可能期間が、生産性及び費用に関して重要な要因となる。25ミクロンの延伸フィルムで包装するサイレージベールの現在のシステムは、経済的ではあるが、フィルムの本質及び技術に起因して酸素に対する障壁能力は非常に限られている。具体的に、薄いポリエチレンフィルムを通る包装層間の移行及び小さな穿孔孔を通る移行は、貯蔵中の梱包された動物用飼料の品質に悪影響を与える。

【0007】

良好な柔軟性と優れた障壁特性との組み合わせを有する柔軟性のある梱包材料を有することが望ましいであろう。

20

【発明の概要】

【0008】

本発明は、多層フィルム及びそれらから作製される物品である。

【0009】

一実施形態において、本発明は、(1)第1の層であって、75~200の範囲のコモノマー分布定数(CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比(ZSVR)、0.865~0.930g/cm³の範囲の密度、0.1~5g/10分の範囲の溶融指数(I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01~3個の長鎖分岐(LCB)の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する、フィルム組成物の総重量に基づいて第1の層の0超~100重量パーセントのエチレン/オレフィンインターポリマー組成物(LLDPE)を含む、第1の層と、(2)第2の層であって、(a)0.855~0.900g/cm³の範囲の密度を有し、200g/10分超の溶融指数(190/2.16kg)を有する、第2の層の少なくとも5重量パーセントの無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/オレフィンインターポリマー、ならびに(b)第2の層の少なくとも60重量パーセントのエチレンビニルアルコール(EVOH)を含む、第2の層と、を備える多層フィルムを提供する。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、多層フィルム及びそれらから作製される物品である。

40

【0011】

本明細書で使用される場合、用語「組成物」には、組成物を含む材料の混合物、ならびに組成物の材料から形成された反応生成物及び分解生成物が含まれる。

【0012】

本明細書で使用される場合、用語「ポリマー」は、同じ種類かまたは異なる種類かにかかわらず、モノマーを重合することにより調製されたポリマー化合物を指す。よって、総称ポリマーは、本明細書のこれ以降で定義されるような、用語ホモポリマー(微量の不純物がポリマー構造に組み込まれ得ると理解した上で、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)、コポリマー、及びインターポリマーを包含する。

50

【0013】

本明細書で使用される場合、用語「インターポリマー」は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合により調製されたポリマーを指す。よって、総称インターポリマーには、コポリマー（2つの異なる種類の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2つを超える異なる種類のモノマーから調製されたポリマーが含まれる。

【0014】

本明細書で使用される場合、用語「エチレン系ポリマー」は、重合された形態で（ポリマーの重量に基づいて）過半量のエチレンモノマーを含み、1つ以上のコモノマーを任意に含み得るポリマーを指す。

【0015】

本明細書で使用される場合、用語「エチレン/ -オレフィンインターポリマー」は、重合された形態で（インターポリマーの重量に基づいて）過半量のエチレンモノマー、及び1つ以上の追加の -オレフィンモノマーを含むインターポリマーを指す。用語「エチレン/ -オレフィンインターポリマー」には、エチレン/ -オレフィンコポリマー、ならびに複数のモノマー由来のターポリマー及び他のポリマーが含まれる。

【0016】

本明細書で使用される場合、用語「エチレン/ -オレフィンコポリマー」は、重合された形態で、2種類のみモノマーとして（コポリマーの重量に基づいて）過半量のエチレンモノマー及び -オレフィンを含むコポリマーを指す。

【0017】

本明細書で使用される場合、用語「EVOH」は、エチレン及びビニルアルコールの繰り返し単位を含むポリマーを指す。当技術分野で一般に知られているように、エチレン対ビニルアルコールの重量比は、 O_2 及び CO_2 などの気体に対する障壁特性を規定する。かかるポリマー及びそれらの製造方法は、当技術分野で一般に知られている。

【0018】

本明細書で使用される場合、用語「フィルム」は、長さ及び横幅寸法を有し、間に厚みを有する2つの主要表面を有するシート、ラミネート、ウェブなど、またはそれらの組み合わせを指す。フィルムは、（1つのみの層を有する）単一層フィルムまたは（2つ以上の層を有する）多層フィルムであり得る。多くの場合、フィルムは、最大約20ミル（ $5 \times 10^{-4} m$ ）の厚みを有する。用語「多層フィルム」は、2つ以上の層を有するフィルムを意味する。多層フィルムは、好ましくは少なくとも2つの異なる組成物から構成された1つを超える層から構成され、有利には、フィルムの長さ及び横幅寸法を実質的に延ばす。多層フィルムの層は、以下の方法のうちの1つ以上により通常一つに結合される：共押し出し、押し出しコーティング、蒸着コーティング、溶媒コーティング、乳剤コーティング、または懸濁コーティング。多くの場合、フィルムは、最大約30～35ミル（ $7.5 \sim 8 \times 10^{-4} m$ ）の厚みを有する。

【0019】

用語「接合層」または「接着層」または「結合層」は、例えば中間層とガラスとの間で、直接的な隣接層または連続層に対する中間層の接着力を提供するという主な目的を有する内側層を意味する。接合層は、それが一部である複数構成成分構造に他の特質も追加し得る。

【0020】

用語「を含む（comprising）」、「を含む（including）」、「を有する（having）」、及びそれらの派生語は、任意の追加の構成成分、ステップ、または手順が具体的に開示されているか否かにかかわらず、それらの存在を排除することを意図しない。一切の疑念を避けるために、用語「を含む（comprising）」の使用により主張された全ての組成物には、否定の記述がなされない限り、ポリマー系かまたはそれ以外かにかかわらず、一切の追加の添加剤、補助剤、または化合物が含まれ得る。対照的に、用語「本質的に～からなる（consisting essentially of）」は、任意の連続的な列挙の範囲から、実施性に本質的でないものを除いて一

10

20

30

40

50

切の他の構成成分、ステップ、または手順を排除する。用語「～からなる (c o n s i s t i n g o f) 」は、具体的に描写または列挙されていない一切の構成成分、ステップ、または手順を排除する。

【 0 0 2 1 】

本発明による多層フィルムは、(1) 第 1 の層であって、75 ~ 200 の範囲のコモマー分布定数 (C D C)、少なくとも 2 のゼロせん断粘度比 (Z S V R)、 $0.865 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度、 $0.1 \sim 5 \text{ g/10分}$ の範囲の熔融指数 (I_2)、総不飽和単位 120 個未満 / 炭素 1,000,000 個、及び炭素 1000 個当たり 0.01 ~ 3 個の長鎖分岐 (L C B) の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する、第 1 の層の 0 超 ~ 100 重量パーセントのエチレン / - オレフィンインターポリマー組成物を含む、第 1 10
 の層と、(2) 第 2 の層であって、(a) $0.855 \sim 0.900 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有し、 200 g/10分 超の熔融指数 ($190 / 2.16 \text{ kg}$) を有する、第 2 の層の少なくとも 5 重量パーセントの無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマー、ならびに (b) 第 2 の層の少なくとも 60 重量パーセントのエチレンビニルアルコール (E V O H) を含む、第 2 の層と、を備える。

【 0 0 2 2 】

また別の実施形態において、本発明は、EVOH 中に 5 重量% ~ 10 重量% の極低粘度無水マレイン酸 - (M A H) グラフト化極低密度ポリマーである添加剤を調合することにより作製された EVOH 系樹脂を含む層を包含するフィルムを提供する。極低粘度無水マレイン酸結合極低密度ポリマーは、 1250 g/10分 (粘度からの計算値) の熔融指数 20
 及び 0.870 g/cc の密度を有するエチレン / 1 - オクテンコポリマーの無水マレイン酸 (M A H) 結合により生成されて、 $200 \sim 1000 \text{ g/10分}$ の熔融指数、名目上 1.1 % の結合 M A H、及び 600 g/10分 の熔融指数を有する、 $0.5 \sim 2\%$ の結合無水マレイン酸を有するグラフト化ポリマーが生成される。 $5 \sim 10$ 重量% の添加剤の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば添加剤の量は、下限 5、6、7、8、または 9 重量% から、上限 6、7、8、9、または 10 重量% の範囲であり得る。例えば、添加剤の量は、 $5 \sim 10$ 重量%、または代替的に $5 \sim 7$ 重量%、または代替的に $7 \sim 10$ 重量%、または代替的に $6 \sim 9$ 重量% であり得る。 $0.5 \sim 2\%$ の結合 M A H の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば結合 M A H の量は、下限 0.5、1、1.1、1.5、または 1.7 % 30
 から、上限 1、1.2、1.8、または 2 重量% の範囲であり得る。特定の実施形態において、添加剤は、1.1 % の結合 M A H を有する。 $200 \sim 1000 \text{ g/10分}$ の熔融指数の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書で開示され、本明細書に含まれ、例えば添加剤は、下限 200、400、600、または 800 g/10分 から、上限 300、500、700、900、または 1000 g/10分 の範囲である熔融指数を有し得る。特定の実施形態において、添加剤は、 600 g/10分 の熔融指数を有する。

【 0 0 2 3 】

また別の実施形態において、本開示は、本明細書に記載される任意の実施形態によるステッチ (s t e t c h) フードフィルムを提供し、かかる延伸フードフィルムは、飼料梱包、貯蔵サイロ梱包、及び / またはサイレージベール梱包において追加の層として使用され 40
 る。かかる梱包において、包装層間の間隙を通る酸素進入に対処するために、ベールの 4 つの側面 (または円形ベールに関しては円柱表面) が、発明のフィルムの 2 つの硬質層により包まれ、底側及び上側がそれぞれ、本発明のフィルムの実施形態の 1 つの層により包まれるようにするために、かかるベールが、本発明のフィルムの実施形態で覆われ、反転されて、本発明のフィルムの実施形態で他の側から覆われる場合、二重のフード方法が用いられ得る。

【 0 0 2 4 】

エチレン / - オレフィンインターポリマー組成物

第 1 の層は、0 超 ~ 100 重量パーセントのエチレン系インターポリマー組成物を含む。0 超 ~ 100 重量パーセントのエチレン / - オレフィンインターポリマー組成物の全 50

ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばフィルム組成物中のエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、下限 0.5、1、5、15、25、35、45、55、65、75、85、または95重量パーセントから、上限2、10、20、30、40、50、60、70、80、90、または100重量パーセントであり得る。例えば、フィルム組成物中のエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、0超~100重量パーセントの範囲であり得るか、または代替的に、フィルム組成物中のエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、25~75重量パーセントの範囲であり得るか、または代替的に、フィルム組成物中のエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、15~65重量パーセントの範囲であり得るか、または代替的に、フィルム組成物中のエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、40~70重量パーセントの範囲であり得るか、または代替的に、フィルム組成物中のエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、5~65重量パーセントの範囲であり得る。

10

【0025】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物（線状低密度ポリエチレン（LLDPE））は、（a）100パーセント以下、例えば少なくとも70重量パーセント、または少なくとも80重量パーセント、または少なくとも90重量パーセントのエチレン由来の単位、及び（b）30重量パーセント未満、例えば25パーセント未満、または20重量パーセント未満、または10重量パーセント未満の1つ以上の - オレフィンモノマー由来の単位を含む。用語「エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物」は、（重合性モノマーの総量に基づいて）50モルパーセント超の重合エチレンモノマーを含有し、少なくとも1つのモノマーを任意に含有し得るポリマーを指す。

20

【0026】

- オレフィンモノマーは典型的に、20個以下の炭素原子を有する。例えば、 - オレフィンモノマーは、好ましくは3~10個の炭素原子、及びより好ましくは3~8個の炭素原子を有し得る。典型的な - オレフィンモノマーには、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、及び4-メチル-1-ペンテンが含まれるが、これらに限定されない。1つ以上の - オレフィンモノマーは、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンからなる群、または代替的に1-ヘキセン及び1-オクテンからなる群から選択され得る。

30

【0027】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、75超~200の範囲のモノマー分布定数（CDC）を有することを特徴とする。75~200の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書で開示され、本明細書に含まれ、例えばCDCは、下限75、95、115、135、155、175、または195から、上限80、100、120、140、160、180、または200であり得る。例えば、CDCは、75~200の範囲であり得るか、または代替的に、CDCは、85~150の範囲であり得るか、または代替的に、CDCは、85~125の範囲であり得るか、または代替的に、CDCは、75~175の範囲であり得る。

40

【0028】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、少なくとも2のゼロせん断粘度比（ZSVR）を有することを特徴とする。少なくとも2の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばZSVRは、下限2から、または代替的に下限5から、または代替的に下限8から、または代替的に下限10からであり得る。また代替的な実施形態において、ZSVRは、50以下である。全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばZSVRは、上限50から、または代替的に上限40から、または代替的に上限30から、または代替的に上限20からである。また代替的な実施形態において、ZSVRは、2~50、または代替的に2~20、または代替的に2~10、または代替的に2~6、または代替的に2.5~4の範

50

囲であり得る。

【0029】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、 $0.865 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。 $0.865 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばエチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物の密度は、下限 0.865 、 0.875 、 0.885 、 0.895 、 0.905 、 0.915 、または 0.925 g/cm^3 から、上限 0.87 、 0.88 、 0.89 、 0.9 、 0.91 、 0.92 、または 0.93 g/cm^3 であり得る。例えば、密度は、 $0.865 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり得るか、または代替的に、密度は、 $0.903 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり得るか、または代替的に、密度は、 $0.865 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり得るか、または代替的に、密度は、 $0.89 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の範囲であり得る。

10

【0030】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、 $0.1 \sim 5 \text{ g/10分}$ の溶融指数 (I_2) を有する。 $0.1 \sim 5 \text{ g/10分}$ の全ての個々の値及び範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば I_2 は、下限 0.1 、 1 、 1.5 、 2 、 2.5 、 3 、 3.5 、 4 、または 4.5 g/10分 から、上限 0.5 、 1.2 、 1.7 、 2.2 、 2.7 、 3.2 、 3.7 、 4.2 、 4.7 、または 5 g/10分 であり得る。例えば溶融指数 (I_2) は、 $0.1 \sim 5 \text{ g/10分}$ の範囲であり得るか、または代替的に、溶融指数 (I_2) は、 $0.9 \sim 2.5 \text{ g/10分}$ の範囲であり得るか、または代替的に、溶融指数 (I_2) は、 $2.5 \sim 5 \text{ g/10分}$ の範囲であり得るか、または代替的に、溶融指数 (I_2) は、 $1.4 \sim 3.4 \text{ g/10分}$ の範囲であり得るか、または代替的に、溶融指数 (I_2) は、 $1.75 \sim 3.75 \text{ g/10分}$ の範囲であり得るか、または代替的に。

20

【0031】

代替的な実施形態において、エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、 $1.8 \sim 6$ の範囲の分子量分布 (M_w/M_n) を有する。例えば、分子量分布 (M_w/M_n) は、下限 1.8 、 2.2 、 3.4 、 4.6 、 5.8 から、上限 2.5 、 3.7 、 4.8 、 5.6 、または 6 であり得る。

【0032】

代替的な実施形態において、エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、 $50,000 \sim 250,000$ ダルトンの範囲の分子量 (M_w) を有する。例えば、分子量 (M_w) は、下限 $50,000$ 、 $60,000$ 、 $70,000$ ダルトンから、上限 $150,000$ 、 $180,000$ 、 $200,000$ 、または $250,000$ ダルトンであり得る。

30

【0033】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、エチレン系ポリマー組成物中に存在する総不飽和単位 120 個未満/炭素 $1,000,000$ 個を有する。全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば炭素 100 万個当たりの総不飽和単位は、上限 120 、 110 、 100 、 90 、または 80 個の単位であり得る。代替的な実施形態において、エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、総不飽和単位 120 個未満/炭素 $1,000,000$ 個を有する、下限 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 、 70 、または 79 個の単位を有する。

40

【0034】

エチレン/ - オレフィンインターポリマー組成物は、炭素 1000 個当たり $0.01 \sim 3$ 個の長鎖分岐 (LCB) の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する。炭素 1000 個当たり $0.1 \sim 3$ 個の LCB の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば長鎖分岐発生頻度は、炭素 1000 個当たり下限 0.01 、 0.1 、 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、または 2.5 個の LCB から、炭素 1000 個当たり上限 0.06 、 0.5 、 1.4 、 1.9 、 2 、 2.4 、 2.9 、または 3 個の LCB であり得る。例えば、長鎖分岐発生頻度は、炭素 1000 個当たり $0.01 \sim 3$ 個の長鎖分岐 (LCB)

50

の範囲であり得るか、または代替的に、長鎖分岐発生頻度は、炭素1000個当たり1.5~3個の長鎖分岐(LCB)の範囲であり得るか、または代替的に、長鎖分岐発生頻度は、炭素1000個当たり0.01~1.5個の長鎖分岐(LCB)の範囲であり得るか、または代替的に、長鎖分岐発生頻度は、炭素1000個当たり1~2個の長鎖分岐(LCB)の範囲であり得るか、または代替的に、長鎖分岐発生頻度は、炭素1000個当たり0.5~2.5個の長鎖分岐(LCB)の範囲であり得る。

【0035】

エチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物は、1つ以上の他のポリマー及び/または1つ以上の添加剤などの追加の構成成分をさらに含み得る。かかる添加剤には、帯電防止剤、増色剤、染料、潤滑剤、TiO₂またはCaCO₃などの充填剤、乳白剤、核剤、処理助剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、処理助剤、UV安定剤、抗遮断剤、スリップ剤、粘着付与剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、臭低減剤、抗真菌薬、及びそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。エチレン系ポリマー組成物は、かかる添加剤を含むエチレン系ポリマー組成物の重量に基づいて、合計約0.1~約10重量パーセントのかかる添加剤を含有し得る。

【0036】

一実施形態において、エチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物は、パーズを除いて、35 ~ 120 の温度範囲で単峰性分布または二峰性分布を含むコモノマー分布プロファイルを有する。

【0037】

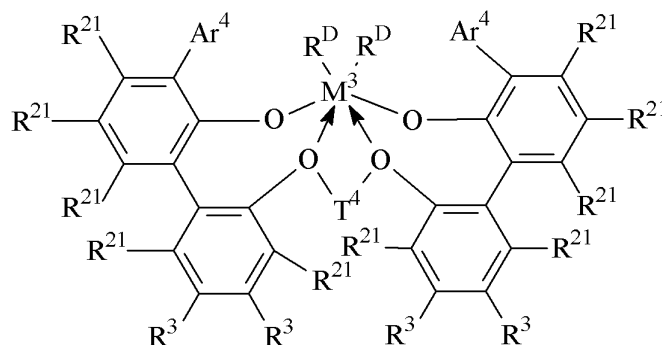
任意の従来型のエチレン(共)重合反応プロセスが、エチレン系ポリマー組成物を生成するために用いられ得る。かかる従来型のエチレン(共)重合反応プロセスには、平行して、連続して、及び/またはそれらの任意の組み合わせで、気相重合法、スラリー相重合法、液相重合法、及び1つ以上の従来型反応器、例えば流動床気相反応器、ループ反応器、攪拌槽反応器、バッチ反応器を使用するそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。

【0038】

一実施形態において、エチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物は、(a)第1の触媒の存在下でエチレン及び任意に1つ以上の -オレフィンを重合して、第1の反応器または複数部分からなる反応器の第1の部分内で準結晶性エチレン系ポリマーを形成するステップと、(b)有機金属系触媒を含む第2の触媒の存在下で新たに供給されたエチレンと任意に1つ以上の -オレフィンとを反応させて、それにより少なくとも1つの他の反応器または複数部分からなる反応器の後方部分内でエチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物を形成するステップと、を含む方法により調製され、ステップ(a)または(b)の触媒システムのうちの少なくとも1つが、以下の式に対応する多価アリーロキシエーテルの金属錯体を含み、

【0039】

【化1】



【0040】

式中、M³が、Ti、Hf、またはZr、好ましくはZrであり、

Ar^4 が各出現において独立して、置換 C_{9-20} アリール基であり、置換基が各出現において独立して、アルキル、シクロアルキル、及びアリール基、ならびにそれらのハロ -、トリヒドロカルビルシリル -、及びハロヒドロカルビル - 置換誘導体からなる群から選択されるが、少なくとも 1 つの置換基が、それが結合するアリール基との共平面性に欠けていることを条件とし、

T^4 が各出現において独立して、 C_{2-20} アルキレン、シクロアルキレン、もしくはシクロアルケニレン基、またはそれらの不活性な置換誘導体であり、

R^{21} が各出現において独立して、水素であるか、水素を数えずに最大 50 個の原子のハロ、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはジ(ヒドロカルビル)アミノ基であり、

R^3 が各出現において独立して、水素であるか、水素を数えずに最大 50 個の原子のハロ、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであるか、あるいは同じアリーレン環上にある 2 つの R^3 基が共に、または同じかもしくは異なるアリーレン環上にある R^3 及び R^{21} 基が共に、2 つの位置でアリーレン基に結合する二価のリガンド基を形成するか、または 2 つの異なるアリーレン環をつなげており、

R^D が各出現において独立して、水素を数えずに最大 20 個の原子のハロもしくはヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリルであるか、または 2 つの R^D 基が共に、ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、ジエン、もしくはポリ(ヒドロカルビル)シレン基である。

【0041】

エチレン / - オレフィンインターポリマー組成物は、以下の典型的な方法による溶液重合により生成され得る。

【0042】

全ての原料(エチレン、1-オクテン)及び処理溶媒(ISO PAR Eの商標で Exxon Mobil Corporationから市販される沸点範囲の狭い高純度イソパラフィン系溶媒)は、反応環境に導入される前に、分子ふるいで精製される。水素は、高純度級として加圧円筒で供給され、それ以上精製されない。反応器モノマー供給物(エチレン)の流れは、機械的圧縮機により、反応圧力を上回る、およそ 750 psig である圧力へと加圧される。溶媒及びコモノマー(1-オクテン)供給物は、機械的容積式ポンプにより、反応圧力を上回る、およそ 750 psig である圧力へと加圧される。個々の触媒構成成分は、手動で、精製された溶媒(ISO PAR E)で、指定された構成成分濃度へバッチ希釈され、反応圧力を上回る、およそ 750 psig である圧力へと加圧される。全ての反応供給物流は、質量流量計で測定され、コンピューター自動化された弁制御システムで独立して制御される。

【0043】

連続溶液重合反応器システムは、2つの液体充填、非断熱式、等温性、循環式、及び独立制御型の、直列配置で運転されるループからなり得る。各反応器は、全ての新鮮な溶媒、モノマー、コモノマー、水素、及び触媒構成成分の供給物の独立制御を有する。各反応器への溶媒、モノマー、コモノマー、及び水素を合わせた供給物は、供給の流れを熱交換器に通過させることにより、独立して、5 ~ 50 の間のいずれか、典型的には 40 に温度制御される。重合反応器への新鮮なコモノマーの供給物は、手動で調整されて、コモノマーを、第1の反応器か、第2の反応器か、または共通の溶媒へ添加し、次いで分けられた溶媒の供給物に比例して両方の反応器間で分ける、という3つの選択肢のうちの1つで添加し得る。各重合反応器への全ての新鮮な供給物は、各注入位置間で反応器の体積がほぼ等しくなるように、反応器当たり2つの位置で、反応器中へ注入される。新鮮な供給物は典型的に、新鮮な供給物の総質量流の半分を受ける各注入器で制御される。触媒構成成分は、特別に設計された注入スティングーを通して重合反応器中へと注入され、反応器前の接触時間は無いままに、各々が反応器中の同じ相対位置に別々に注入される。主な触媒構成成分の供給物は、反応器モノマー濃度を指定された目標値に維持するようにコン

10

20

30

40

50

ピューター制御される。2つの共触媒構成成分は、主な触媒構成成分に対して計算された、指定されたモル比に基づいて供給される。各新鮮な注入位置（供給物または触媒のいずれか）の直後に、供給物の流れは、静的混合要素で、循環式重合反応器の内容物と混合される。各反応器の内容物は、反応熱の大部分を除去する任を持つ熱交換器を通り、指定された温度での等温反応環境を維持する任を持つ冷媒側の温度で、連続的に循環される。各反応器ループ周辺の循環は、スクリュープンプにより提供される。第1の重合反応器からの（溶媒、モノマー、コモノマー、水素、触媒構成成分、及び溶融ポリマーを含有する）流出物は、第1の反応器ループを出て、（第1の反応器の圧力を指定された目標値に維持する任を持つ）制御弁を通過し、類似した設計の第2の重合反応器中へと注入される。その流れが反応器を出ると、例えば水等の失活剤と接触されて、反応が停止する。加えて、抗酸化剤等の様々な添加剤は、この時点で添加され得る。次いで、流れは別の静的混合要素のセットを通過し、触媒失活剤及び添加剤を均一に分散させる。

10

【0044】

添加剤の添加後、（溶媒、モノマー、コモノマー、水素、触媒構成成分、及び溶融ポリマーを含有する）流出物は、ポリマーを他の低沸点反応構成成分から分離するための準備において、熱交換器を通過して、流れの温度を上昇させる。次いで、流れは、二段階の分離及び液化システムへ入り、ここでポリマーは、溶媒、水素、ならびに未反応のモノマー及びコモノマーから除去される。再循環される流れは、再び反応器に入る前に精製される。分離され、液化されたポリマー溶融物は、水中造粒のために特別に設計されたダイにポンプで通され、均一な固体ペレットへと切断され、乾燥され、ホッパーへと移送される。

20

【0045】

プロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物

実施形態において、第1の層は、フィルム組成物の総重量に基づいて25～95重量パーセントのプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物をさらに含む。25～95重量パーセントの全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばフィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、下限25、35、45、55、65、75、85、または90重量パーセントから、上限30、40、50、60、70、80、90、または95重量パーセントの範囲であり得る。例えば、フィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、25～95重量パーセントであり得、または代替的に、フィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、25～75重量パーセントであり得、または代替的に、フィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、25～50重量パーセントであり得、または代替的に、フィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、30～60重量パーセントであり得、または代替的に、フィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、20～70重量パーセントであり得、または代替的に、フィルム組成物中のプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物の量は、25～80重量パーセントであり得る。

30

【0046】

特定の実施形態において、第1の層は、0超～95重量パーセントのプロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物をさらに含む。

40

【0047】

プロピレンノ - オレフィンインターポリマー組成物は、プロピレンノアルファ - オレフィンコポリマー及び/またはプロピレンノエチレンノブテンターポリマーを含み、1つ以上のポリマー、例えばランダムコポリマーポリプロピレン(RCP)を任意にさらに含む得る。1つの特定の実施形態において、プロピレンノ - オレフィンコポリマーは、実質的にアイソタクチックプロピレン配列を有することを特徴とする。「実質的にアイソタクチックプロピレン配列」は、配列が $^1\text{ }^3\text{C}$ NMRにより測定された約0.85超、代替的に約0.90超、別の代替において約0.92超、及び別の代替において約0.93超のアイソタクチックトリアド(mm)を有することを意味する。アイソタクチックトリ

50

アドは、当技術分野で周知であり、例えば、 ^{13}C NMRスペクトルによって決定されたコポリマー分子鎖中のトリアド単位の観点からアイソタクチック配列に言及する米国特許第5,504,172号及び国際公開第WO 00/01745号に記載される。

【0048】

プロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、1~40重量パーセントの1つ以上の α -オレフィンモノマーを含む。1~40重量パーセントの全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばモノマー含有量は、下限1重量パーセント、3重量パーセント、4重量パーセント、5重量パーセント、7重量パーセント、または9重量パーセントから、上限40重量パーセント、35重量パーセント、30重量パーセント、27重量パーセント、20重量パーセント、15重量パーセント、12重量パーセント、または9重量パーセントであり得る。例えば、プロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、1~35重量パーセントの1つ以上の α -オレフィンモノマーを含むか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、1~30重量パーセントの1つ以上の α -オレフィンモノマーを含むか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、3~27重量パーセントの1つ以上の α -オレフィンモノマーを含むか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、3~20重量パーセントの1つ以上の α -オレフィンモノマーを含むか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、3~15重量パーセントの1つ以上の α -オレフィンモノマーを含む。

【0049】

プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーは、1重量パーセント~30重量パーセントの範囲の結晶度を有する。1~30重量パーセントの全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば結晶度は、下限1、5、15、20、または25重量パーセントから、上限2、6、16、26、または30重量パーセントの範囲であり得る。例えば、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの結晶度は、1~30重量パーセントであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの結晶度は、1~15重量パーセントであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの結晶度は、15~30重量パーセントであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの結晶度は、10~20重量パーセントであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの結晶度は、5~25重量パーセントであり得る。

【0050】

プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーは、2ジュール/グラム~50ジュール/グラムの範囲の融解熱を有する。2~50ジュール/グラムの全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば融解熱は、下限2、10、20、30、40、または45ジュール/グラムから、上限5、15、25、35、45、または50ジュール/グラムの範囲であり得る。例えば、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの融解熱は、2~50ジュール/グラムであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの融解熱は、2~25ジュール/グラムであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの融解熱は、2~30ジュール/グラムであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの融解熱は、12~25ジュール/グラムであり得るか、または代替的に、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーの融解熱は、15~30ジュール/グラムであり得る。

【0051】

プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーは、25~110 $^{\circ}\text{C}$ の範囲のDSC融解点を有する。25~110 $^{\circ}\text{C}$ の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えばDSC融解点は、下限25、35、45、55、65、75、85、95、または105 $^{\circ}\text{C}$ から、上限30、40、50、60、70、80、90、100、または110 $^{\circ}\text{C}$ の範囲であり得る。例えば、DSC融解点は、25~110 $^{\circ}\text{C}$ であり

10

20

30

40

50

得るか、または代替的に、DSC融解点は、50～110 であり得るか、または代替的に、DSC融解点は、25～60 であり得るか、または代替的に、DSC融解点は、45～90 であり得るか、または代替的に、DSC融解点は、35～105 であり得るか、または代替的に、DSC融解点は、45～75 であり得る。

【0052】

代替的な実施形態において、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、ASTM D-1238 (230 / 2.16 kgにおける)に従って測定された0.1～500 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得る。0.1～500 g / 10分の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば溶融物流量は、下限0.1 g / 10分、0.2 g / 10分、または0.5 g / 10分から、上限500 g / 10分、200 g / 10分、100 g / 10分、または25 g / 10分であり得る。例えば、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、0.1～200 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得るか、または代替的に、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、0.2～100 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得るか、または代替的に、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、0.2～50 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得るか、または代替的に、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、0.5～50 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得るか、または代替的に、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、1～50 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得るか、または代替的に、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、1～40 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得るか、または代替的に、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、1～15 g / 10分の範囲の溶融物流量を有し得る。

【0053】

プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、3.5以下、代替的に3.0以下、または別の代替において1.8～3.0の数平均分子量 (M_w / M_n) で除算される重量平均分子量として定義される分子量分布 (MWD) を有する。

【0054】

フィルム組成物の実施形態において有用なプロピレン/ -オレフィンインターポリマーは、米国特許第6,960,635号及び同第6,525,157号にさらに詳細に記載され、参照により本明細書に組み込まれる。かかるプロピレン/ -オレフィンコポリマーは、VERSIFYの商標でThe Dow Chemical Companyからか、またはVISTAMAXXの商標でExxonMobil Chemical Companyから市販される。

【0055】

一実施形態において、プロピレン/ -オレフィンコポリマーは、(A)60～100未満、好ましくは80～99、及びより好ましくは85～99重量パーセントのプロピレン由来の単位と、(B)ゼロ超～40、好ましくは1～20、より好ましくは4～16、及びさらにより好ましくは4～15重量パーセントのエチレン及び/またはC₄₋₁₀-オレフィンのうちの少なくとも1つを由来とする単位と、を含み、平均少なくとも0.001個、好ましくは平均少なくとも0.005個、及びより好ましくは平均少なくとも0.01個の長鎖分岐/総炭素1000個を含有することをさらに特徴とする。プロピレン/ -オレフィンコポリマー中の長鎖分岐の最大数は、重要ではないが、典型的にそれは、3個の長鎖分岐/総炭素1000個を超えない。用語、長鎖分岐は、プロピレン/ -オレフィンコポリマーに関して本明細書で使用される場合、短鎖分岐よりも多い、少なくとも1個の炭素の鎖長を指し、短鎖分岐は、プロピレン/ -オレフィンコポリマーに関して本明細書で使用される場合、モノマー中の炭素の数より少ない2個の炭素の鎖長を指す。例えば、プロピレン/1-オクテンインターポリマーは、長さにおいて少なくとも7個の炭素の長鎖分岐を持つ主鎖を有するが、これらの主鎖はまた、長さにおいてわずか6個の炭素の短鎖分岐も有する。かかるプロピレン/ -オレフィンコポリマーは、米国仮特許出願第60/988,999号及び国際特許出願第PCT/US08/082599号にさらに詳細に記載され、それらの各々は参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 5 6 】

プロピレン / - オレフィンインターポリマー組成物は、1つ以上の添加剤をさらに含み得る。かかる添加剤には、帯電防止剤、増色剤、染料、潤滑剤、充填剤、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、処理助剤、UV安定剤、及びそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。プロピレン / - オレフィンインターポリマー組成物は、任意の量の添加剤を含有し得る。プロピレン / - オレフィン組成物は、プロピレン / - オレフィンインターポリマー組成物及び1つ以上の添加剤の重量に基づいて、合計約0～約20重量パーセントのかかる添加剤を損ない (c o m p r o m i s e) 得る。

【 0 0 5 7 】

無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマー
第2の層は、 $0.855 \sim 0.900 \text{ g / cm}^3$ の範囲の密度を有し、 200 g / 10
分超の溶融指数 ($190 / 2.16 \text{ kg}$) を有する、第2の層の5～40重量パーセン
トの無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーを
含む。5～40重量パーセントの全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本
明細書で開示され、例えば第2の層中の無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン /
- オレフィンインターポリマーの量は、下限5、15、25、または35重量パーセン
トから、上限10、20、30、または40重量パーセントの範囲であり得る。例えば、
第2の層中の無水物及び / もしくはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインター
ポリマーの量は、5～40重量パーセントであり得るか、または代替的に、第2の層中の
無水物及び / もしくはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーの量
は、5～25重量パーセントであり得るか、または代替的に、第2の層中の無水物及び /
もしくはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーの量は、25～4
0重量パーセントであり得るか、または代替的に、第2の層中の無水物及び / もしくはカ
ルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーの量は、15～30重量パー
セントであり得る。

【 0 0 5 8 】

無水物及び / またはカルボン酸の官能化は、当技術分野で一般に知られているように、
無水物またはカルボン酸の官能価を有する任意の材料であり得る。一実施形態において、
無水マレイン酸は、エチレン / - オレフィンインターポリマーを官能化するために使用
される。

【 0 0 5 9 】

無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーのエ
チレン / - オレフィンインターポリマー構成成分は、エチレン / - オレフィンインター
ポリマー組成物と名付けられた上の節において考察されるような任意のエチレン / -
オレフィンインターポリマーであり得る。

【 0 0 6 0 】

無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーは、
 $0.855 \sim 0.900 \text{ g / cm}^3$ の範囲の密度を有する。 $0.855 \sim 0.900 \text{ g /}$
 cm^3 の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例え
ば密度は、下限0.855、0.86、0.865、0.87、0.875、0.88、
0.885、0.89、または0.895 g / cm^3 から、上限0.86、0.865、
0.87、0.875、0.88、0.885、0.89、0.895、または0.90
0 g / cm^3 の範囲であり得る。例えば、無水物及び / もしくはカルボン酸官能化エチレ
ン / - オレフィンインターポリマーの密度は、 $0.855 \sim 0.900 \text{ g / cm}^3$ であ
り得るか、または代替的に、無水物及び / もしくはカルボン酸官能化エチレン / - オレ
フィンインターポリマーの密度は、 $0.855 \sim 0.875 \text{ g / cm}^3$ であり得るか、ま
たは代替的に、無水物及び / もしくはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインター
ポリマーの密度は、 $0.875 \sim 0.900 \text{ g / cm}^3$ であり得るか、または代替的に
、無水物及び / もしくはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーの
密度は、 $0.865 \sim 0.895 \text{ g / cm}^3$ であり得る。

【0061】

無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、200g/10分以上の溶融指数 I_2 (190 / 2.16kg)を有する。200g/10分以上の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示される。例えば、無水物及び/もしくはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、200g/10分以上の溶融指数(190 / 2.16kg)を有し得るか、または代替的に、無水物及び/もしくはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、300g/10分以上の溶融指数(190 / 2.16kg)を有し得るか、または代替的に、無水物及び/もしくはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、400g/10分以上の溶融指数(190 / 2.16kg)を有し得るか、または代替的に、無水物及び/もしくはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、500g/10分以上の溶融指数(190 / 2.16kg)を有し得るか、または代替的に、無水物及び/もしくはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、600g/10分以上の溶融指数(190 / 2.16kg)を有し得る。一実施形態において、無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ - オレフィンインターポリマーは、1500g/10分以下、さらに1200g/10分以下、及びよりさらに1000g/10分以下の溶融指数(I_2)、または推定溶融指数(I_2)を有する。

10

【0062】

エチレンビニルアルコール

20

第2の層は、60~95重量パーセントのエチレンビニルアルコールポリマー(EVOH)を含む。60~95重量パーセントの全ての値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば第2の層中のEVOHの量は、下限60、65、70、75、80、85、または90重量パーセントから、上限65、70、75、80、85、90、または95重量パーセントであり得る。例えば、第2の層は、60~95重量パーセントのEVOHを含み得るか、または代替的に、第2の層は、60~80重量パーセントのEVOHを含み得るか、または代替的に、第2の層は、80~95重量パーセントのEVOHを含み得るか、または代替的に、第2の層は、75~85重量パーセントのEVOHを含み得る。

【0063】

30

EVOHは、約28%、またはおよそ少なくとも以下の値のいずれか：20%、25%、30%、及び38重量%のエチレン含有量を有し得る。EVOHは、およそ最大で以下の値のいずれか：50%、48%、40%、35%、及び33重量%のエチレン含有量を有し得る。EVOHには、およそ少なくとも以下の値のいずれか：50%及び85%の加水分解度を有するものなどの、けん化または加水分解化エチレン/ビニルアセテートコポリマーが含まれ得る。29、32、35、38、及び44モルパーセントのエチレン含有量を有する典型的なEVOHは、Evalca Corporationから市販される。当技術分野で一般に知られているように、EVOHポリマー中のより低いエチレン含有量は、改善された障壁特性に対応する。選択が、所望される最終の目標障壁特性により決定され、それにより、より低いエチレン含有EVOHポリマーが改善された障壁特性を保持することが周知されているため、当業者にとって、EVOHポリマー中のエチレンの特定のレベルの選択は、本発明にとって特異なことではない。

40

【0064】

本明細書で記載されるような2つ以上の異なるEVOHポリマーが、第2の層中で使用され得ることも企図される。

【0065】

接合層

1つ以上の接合層は、本発明の多層構造の任意の層間で、特に、接合層がない状態で所望されるよりも低い互いへの接着性を有する任意の層間で任意に使用される。接合層は、当業者が備えている技能の範囲内である。それらの組成物は、接合層が直に隣接する各層

50

に接着するように直に隣接する層の組成物により決定される。無水マレイン酸グラフト化(MAH)ポリマーの官能ポリマーは、EVOHまたはポリアミドに隣接するポリオレフィンの接合層中で使用される。エチレン/ビニルアセテートコポリマー(EVA)を含むポリマーもまた、ポリ塩化ビニリデンに隣接する接合層中で使用される。ビニルアセテート由来単位は、接合層用途に関しては約12~35重量パーセントの量で存在し得る。接合層にとって好適なポリマーのいくつかの非限定的な例には、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、エチレン/メチルアクリレートコポリマー、エチレン/ブチルアクリレートコポリマー、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、極低密度ポリエチレン(ULDPE)、TAFMER樹脂(Mitsui Chemical Companyから市販される)、ならびに低密度のメタロセン触媒化エチレン/ - オレフィンコポリマーが含まれる。

10

【0066】

当業者は、特定の実施形態において、当業者が備えている技能の範囲内である1つ以上の他の層、例えば、強化層、バルク層、硬化層など、またはそれらの組み合わせが、本発明の多層フィルム中に任意に含まれることを認識するであろう。

【0067】

添加剤

第1の層もしくは第2の層、またはそれらの任意の構成成分のうちのいずれかは、鉱油または他の可塑剤などの1つ以上の添加剤を任意に含有し得る。当技術分野で一般的に既知である他の添加剤には、無機充填剤、伝導性充填剤、顔料、核剤、清澄剤、抗酸化剤、酸捕捉剤、脱酸素剤、難燃剤、紫外線吸収剤、ステアリン酸亜鉛などの処理助剤、押出助剤、スリップ添加剤、透過率改質剤、帯電防止剤、抗遮断剤、及び他の熱可塑性ポリマーなどの材料が含まれる。脱酸素剤がフィルムの酸素障壁特性を増進し得るため、かかる材料の使用が特に好まれ得る。

20

【0068】

フィルム及び物品

本発明の多層フィルムの特定の実施形態において、第2の層は、多層フィルムの総厚の2~15%に相当する。2~15%の全ての個々の値及び部分範囲が、本明細書に含まれ、本明細書で開示され、例えば第2の層は、下限2、4、6、8、10、12、または14%から、上限3、5、7、9、11、13、または15%の多層フィルムの総厚の厚みの割合に相当し得る。例えば、第2の層は、フィルムの総厚の2~15%、または代替的に2~10%、または代替的に5~15%、または代替的に4~15%、または代替的に6~9%、または代替的に4~12%であり得る。

30

【0069】

本発明のフィルムは、2つ以上の追加の層を備える多層フィルムである。かかる追加の層が存在するとき、それは、当技術分野で一般的に既知であるような追加の機能を提供するために選択され得る。フィルムが3つ以上の層を備えるとき、障壁層(第2の層)がフィルムの内部(核層)を備えることが概して好ましい。

【0070】

追加の層は、プロピレン系プラスチックもしくはエラストマー、プロピレンホモポリマー、MDPE、HDPE、LLDPE、LDPE、エチレン系プラスチックもしくはエラストマー、またはそれらの配合物からなる群から選択されるポリマー材料を有利に含み得る。

40

【0071】

本発明の多層フィルムは、好ましくは、10 μ m~400 μ m、より好ましくは15 μ m~250 μ m、より好ましくは25 μ m~200 μ m、さらにより好ましくは50~100 μ mの範囲の総厚を有する。

【0072】

フィルムは、個々の層が共押し出しされ得る、吹込みフィルム及び流延フィルムを含む当技術分野で一般的に既知である任意の方法を使用して形成され得る。

50

【0073】

いくつかの用途の特定の利益に関して、フィルムが、フィルム形成ステップの後に、縦方向もしくは横方向、または縦方向及び横方向の両方に配向され得る。

【0074】

一実施形態において、多層フィルムは、2つの外部表面薄層をさらに備えて、三層構造を形成する。三層構造、A/C/Eは、以下の構造を有するであろう：層Aは、本明細書に記載されるような第1の層であり、本構造においては外部層であり、層Cは、本明細書に記載されるような第2の層であり、層Eは、第2の外部層である。

【0075】

具体的な実施形態において、表面薄層は、エチレン系ポリマーを含む。別の実施形態において、表面薄層は、75～200の範囲のコモノマー分布定数(CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比(ZSVR)、0.865～0.930 g/cm³の範囲の密度、0.1～5 g/10分の範囲の熔融指数(I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01～3個の長鎖分岐(LCB)の範囲の長鎖分岐発生頻度を有するエチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物を含む。

10

【0076】

また別の実施形態において、多層フィルムは、2つの外部層及び2つの接合層をさらに含む。具体的な実施形態において、接合層は、The Dow Chemical Companyから入手可能なAMPLIFY樹脂またはLyondellBasellから入手可能な競争力のあるPLEXAR樹脂のような無水マレイン酸グラフト化ポリエチレンを含み、五層構造を形成する。五層構造、A/B/C/D/Eは、以下の構造を有するであろう：層Aは、本明細書に記載されるような第1の層であり、本構造においては外部層であり、層B及びDは、接合層であり、層Cは、本明細書に記載されるような第2の層であり、層Eは、第2の外部層である。

20

【0077】

本明細書で開示されるフィルムは、弾性及び障壁特性の調和を提供する。当技術分野で周知であるように、弾性特性の改善は概して、障壁特性の劣化をもたらし、逆もまた同様である。しかし、本発明のフィルムは、障壁特性を劣化させることなく弾性特性の改善を提供する。

30

【0078】

別の実施形態において、本発明は、本明細書で開示される実施形態のいずれかによる多層フィルムを備える物品を提供する。一実施形態において、物品は、延伸フードである。代替的な実施形態において、物品は、延伸スリーブである。別の実施形態において、物品は、袋、フローパック、ならびに四つ角のピローパウチ及びスタンディングパウチなどの柔軟性のある障壁梱包材料及び形式である。本発明の物品は、飲料、食品、化粧品、及び医薬品などの液体、固体、及び/または微粒子の梱包のために使用され得る。

【実施例】

【0079】

本発明の有効性を示すために、一連の多層フィルムを作製した。まず、EVOH級、改質剤級、及び処理条件の範囲を使用して、無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ -オレフィンインターポリマーをEVOH中に調合することにより、目標の構造を調製する。いくつかの事例において、無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ -オレフィンインターポリマーを、EVOHと乾式配合する。3つの異なる種類のEVOHポリマーを考察する。EVOH1は、32mol%のエチレンを含有し、EVOH2は、38mol%のエチレンを含有し、EVOH3は、44mol%のエチレンを含有する。この研究において(以下の表を参照)、全てのEVOHポリマーは、Kuraray America, Incにより供給され、EVAL*ポリマーの商標で販売される。実施例で使用される無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ -オレフィンインターポリマー(存在する場合)を以下の通り調製する。

40

50

【0080】

反応性改質剤の合成：

以下の材料を使用して、実施例で使用される反応性改質剤を作製する。

基材樹脂：低分子量のエチレン - オクテンコポリマー、名目上 1250 g / 10 分の M I、0.87 g / cc の密度のエチレン - オクテンコポリマー。

無水マレイン酸 (MAH)；

Evonik - DeGussa 市販されるか、または同等物である、DHBP (2, 5 ジメチル - 2, 5 ジ - tert ブチルペルオキシ) ヘキサン。

HYDROBRITE 380: Ruger Chemical Company から市販される、必要に応じて過酸化物を希釈するための水素処理パラフィン系油 (過酸化物 : 油が 1 : 1 の比)。

過酸化物: Arkema, Inc から市販される LUPEROX 101 - 2, 5 - ピス (tert - ブチルペルオキシ) - 2, 5 - ジメチルヘキサン (290.44 g / mol)。

【0081】

無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーを、「92 mm」の共回転二軸押し出し機 (TSE) を使用して作製する。工程を以下のステップで要約する: (a) 基材樹脂ポリマーペレットを、所望されるポリマー供給速度で、重量測定的に制御されたオーガー式供給機により押し出し機の押し出し機ホッパー中に供給し、(b) 溶融 MAH を樽中に注入し、(c) 過酸化物を、MAH から下流に、目標の供給速で 1 : 1 の鉱油溶液により添加し、樽中に注入し、(d) ブロックを混練し、反応性成分を分配し、ポリマー溶融物を機械的エネルギー消散により加熱し、反応が過酸化物開始剤の熱分解後に発生し、(e) 揮発性未反応構成成分及び副産物を真空孔で除去し、(f) 最終樽区域内で溶融物を冷却し、歯車ポンプに供給し、(g) 歯車ポンプは、ダイに供給し、そこから溶融物が水中造粒機に進む。60 秒超の滞留時間を達成するために、十分な長さのラインを冷却するペレットスラリーを使用して、ペレットを 25 未満に冷却する。造粒された生成物を乾燥させて収集する。

【0082】

無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / - オレフィンインターポリマーが作製されると、混合スクリュウ設計を使用する、9 つの樽を有する大規模な Century - ZSK - 40 37.12 L / D 押し出し機を使用して、反応性改質剤と調合された一連の EVOH 樹脂を調製する。水中切替弁部品には 6 つの穴 (3.175 mm の穴直径) の水中ダイが備え付けられている。造粒機は、4 つの羽根ハブを有する。この実行は、押し出し機の樽 4 内に窒素を有する。第 1 の樽区域は 25 に設定される一方、残りの樽領域は 25 ~ 225 に設定される。スクリュウ速度を 220 rpm に設定し、材料を 68 kg / 時間で供給する。これは、220 ~ 229 の溶融温度をもたらす。Gala 水中造粒機を使用して、材料を水中造粒する。

【0083】

調合後、ポリマーを防湿袋内で保管し、さらにそれらを吹込みフィルム製作ステップの前に乾燥させる。EVOH に関して推奨される乾燥温度を使用する熱気再循環オーブンを使用して、試料を乾燥させる。

【0084】

共押し出しされた 5 層のフィルム試料を、Alpine の 7 つの層の吹込みフィルムの上で生成する。個々の供給物ラインは、全て 50 mm の 30 : 1 の L / D の溝が付けられた供給押し出し機であり、そこで各押し出し機が 4 つの構成要素の配合機から供給された。自動プロファイル空気環システム及び IBC を使用して、フィルム厚を維持する。

【0085】

比較例 1 及び発明の実施例 1 ~ 3 :

34 ミクロン厚の目標構造を有する、Hosokawa Alpine Corporation の Alpine ラインを使用して、表 1 で示される構造を有する 5 層のフィル

10

20

30

40

50

ムを生成する。層「C」は、表2で示されるように、比較例1の100%のEVOH2かまたは本発明の実施例の10重量%の無水物及び/もしくはカルボン酸官能化エチレン/オレフィンインターポリマーと残りをEVOHとする化合物かのいずれかである。単軸調合ラインを使用して、化合物の全てを調製した。

【0086】

【表1】

表1

層	構造
A	20.4%のポリエチレン(0.917の密度、0.8のMI)
B	6.6%のPE系接合層(0.920の密度、1のMI)
C	5.5%のEVOH(純粋または反応性改質剤と調合済)
D	6.6%のPE系接合層(0.920の密度、1のMI)
E	20.4%のポリエチレン(0.917の密度、0.8のMI)

10

【0087】

表2は、比較例1と発明の実施例1~3との間の選択された物理的特性の比較を提供する。MDエルメンドルフ引き裂き強度は、665から1289グラムへと二倍近くになり、面衝撃性能において15%の改善(292~340グラム)を生み出す。

20

【0088】

【表2】

表2

特性	ASTM法	発明の実施例2 (層C=90%のEVOH2)	発明の実施例3 (層C=90%のEVOH3)	発明の実施例1 (層C=90%のEVOH1)	比較例1 (層C=100%のEVOH2)
面衝撃性能、グラム(g)	D 1709	340	322	247	292
1%の正割弾性率 CD、psi	D 882	50566	50263	52662	57332
1%の正割弾性率 MD、psi	D 882	46363	45791	50767	51789
エルメンドルフ引き裂き 強度CD、グラム(g)	D 1922	1795	1564	2064	1607
エルメンドルフ引き裂き 強度MD、グラム(g)	D 1922	1289	1147	1228	665

30

【0089】

表3は、比較フィルムの実施例1及び発明のフィルムの実施例2に関する酸素透過率の結果を示す。表3から見る事ができるように、層C中に無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/アルファ-オレフィンインターポリマーを含有せず、100%のEVOH2を含有した比較フィルムの実施例1は、100%の引張後に酸素透過率において大幅な増加を示した。対照的に、層C中に10%の無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/アルファ-オレフィンインターポリマー、ならびに90%のEVOH2を含有した発明のフィルムの実施例2は、100%の引張後に酸素透過率において著しい増加を示さなかった。

40

【0090】

【表3】

表3

フィルムの実施例	酸素透過OTR[cc-ミル/(100in ² 日)]	
	最初	100%の引張
比較フィルムの実施例1	1.75	5.0
発明のフィルムの実施例2	2.60	2.85

【0091】

10

発明のフィルムの実施例4～5及び比較フィルムの実施例2

109ミクロン(4.3ミル)厚の目標構造を有する、Alpineラインを使用して、発明のフィルムの実施例4～5及び比較フィルムの実施例2の5層のフィルムを生成する。表4を参照されたい。比較フィルムの実施例2は、層C中に100%のEVOH1を有する。発明のフィルムの実施例4～5の各々の層Cは、それぞれ10重量%及び5重量%の無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/オレフィンインターポリマーを有し、残りはEVOH1である。層C中の反応性改質剤を、調合(発明のフィルムの実施例4)または乾式配合(発明のフィルムの実施例5)のいずれかを行った。

【0092】

【表4】

20

表4

			比較フィルムの実施例2	発明のフィルムの実施例4	発明のフィルムの実施例5
層	量	厚み (ミクロン)	改質剤無し	10%の改質剤 (予備調合された層C)	5%の改質剤 (乾式配合された層C)
A	10.0%	10.9	ポリエチレンA	ポリエチレンA	ポリエチレンA
B	8.0%	8.7	PE系接合樹脂A	PE系接合樹脂A	PE系接合樹脂A
C	4.0%	4.4	100%のEVOH1	90%のEVOH1+ 10%の反応性改質剤	95%のEVOH1+ 5%の反応性改質剤
D	8.0%	8.7	PE系接合樹脂A	PE系接合樹脂A	PE系接合樹脂A
E	70.0%	76.2	ポリエチレンB	ポリエチレンB	ポリエチレンB

30

【0093】

ポリエチレンAは、0.92g/ccの密度及び1.0g/10分のI₂を有する線状低密度ポリエチレンである。

【0094】

ポリエチレンBは、0.907g/ccの密度及び0.85g/10分のI₂を有する線状低密度エチレン-オクテンコポリマーである。

【0095】

40

PE系接合樹脂Aは、0.910g/ccの密度及び1.7g/10分のI₂を有する無水マレイン酸グラフト化(MAH)ポリマーである。

【0096】

表5から見るように、比較フィルムの実施例2は、55%及び60%の両方の引張に対して、最も低い弾性回復を示した。対照的に、発明のフィルムの実施例4～5は、反応性改質剤の含有量が高いほど、弾性回復がより高くなることを示した。

【0097】

【表5】

表5

フィルムの実施例	弾性回復(%)	
	55%の引張時	60%の引張時
比較フィルムの実施例2	74.88	72.65
発明のフィルムの実施例4	77.28	75.74
発明のフィルムの実施例5	75.99	73.60

10

【0098】

発明のフィルムの実施例6～8及び比較フィルムの実施例3

Alpineラインを使用して、5層の構造を生成する。発明のフィルムの実施例6～8の各々に関して、層Cは、EVOH3と乾式配合された10重量%の無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/オレフィンインターポリマーを含有する。比較フィルムの実施例3は、層C中に100%のEVOH3を有する。表6～9を参照されたい。

【0099】

ポリオレフィンプラスチックAは、0.902g/ccの密度及び1.0g/10分のI₂を有し、

20

ポリエチレンCは、0.912g/ccの密度及び0.8g/10分のI₂を有し、

ポリエチレンDは、0.905g/ccの密度及び0.8g/10分のI₂を有する。

【0100】

PE系接合樹脂Bは、0.875g/ccの密度及び1.3g/10分のI₂を有する無水マレイン酸グラフト化(MAH)ポリマーである。

【0101】

EVOH1は、32モル%のエチレンを含有するEVOH系樹脂であり、EVAL F 171の名前でKurarayから市販される。

【0102】

EVOH2は、38モル%のエチレンを含有するEVOH系樹脂であり、EVAL H 171の名前でKurarayから市販される。

30

【0103】

EVOH3は、44モル%のエチレンを含有するEVOH系樹脂であり、EVAL E 171の名前でKurarayから市販される。

【0104】

【表6】

表6

発明のフィルムの実施例6			
層	量	厚み (ミクロン)	10%の改質剤 (乾式配合された層C)
A	37.0%	18.8	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC
B	10.0%	5.1	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
C	6.0%	3.0	90%のEVOH3+10%の反応性改質剤
D	10.0%	5.1	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
E	37.0%	18.8	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC

40

【0105】

【表 7】

表7

発明のフィルムの実施例7			
層	量	厚み (ミクロン)	10%の改質剤 (乾式配合された層C)
A	35.0%	17.8	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC
B	10.0%	5.1	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
C	10.0%	5.1	90%のEVOH3+10%の反応性改質剤
D	10.0%	5.1	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
E	35.0%	17.8	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC

10

【 0 1 0 6 】

【表 8】

表8

発明のフィルムの実施例8			
層	量	厚み (ミクロン)	10%の改質剤 (乾式配合された層C)
A	37.0%	31.0	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC
B	10.0%	8.4	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
C	6.0%	5.0	90%のEVOH3+10%の反応性改質剤
D	10.0%	8.4	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
E	37.0%	31.0	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC

20

【 0 1 0 7 】

【表 9】

表9

比較フィルムの実施例3			
層	量	厚み (ミクロン)	改質剤無しの層C
A	37.0%	31.0	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC
B	10.0%	8.4	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
C	6.0%	5.0	100%のEVOH3
D	10.0%	8.4	85%のポリエチレンD+15%のPE系接合樹脂B
E	37.0%	31.0	72%のポリオレフィンプラスチックA+28%のポリエチレンC

30

【 0 1 0 8 】

当技術分野で周知であるように、弾性特性の改善は概して、障壁特性の劣化をもたらす、逆もまた同様である。しかし、本発明のフィルムは、障壁特性を劣化させることなく弾性特性の改善を提供する。本発明のフィルムは、弾性及び障壁特性の調和を提供し、発明のフィルムの実施例 8 で示されるように最適化され得る。表 10 から見ることで、発明のフィルムの実施例 8 は、気体に対する高い障壁（EVOHの重量比）と高い弾性回復とのより良好な組み合わせを示す。発明のフィルムの実施例 6 は、発明のフィルムの実施例 8 と比較して、わずかにより低い弾性回復を有するが、それは、はるかにより低い気体に対する障壁を有する。発明のフィルムの実施例 7 は、発明のフィルムの実施例 8 と比較して、気体に対しては同等の障壁であるが、はるかにより低い弾性回復を有する。

40

【 0 1 0 9 】

50

【表 10】

表10

フィルムの実施例	弾性回復(%)	
	55%の引張時	60%の引張時
発明のフィルムの実施例6—3ミクロンの層Cの厚み (50ミクロンの総厚)	82.15	80.10
発明のフィルムの実施例7—5ミクロンの層Cの厚み (50ミクロンの総厚)	78.07	78.33
発明のフィルムの実施例8—5ミクロンの層Cの厚み (84ミクロンの総厚)	82.45	81.48

10

【0110】

表11は、比較フィルムの実施例3及び発明の実施例8の延伸フード弾性回復及びエルメンドルフ引き裂き抵抗を比較する。本発明のフィルムの実施例8は、比較例と比較して、反応性改質剤無しで、より高い延伸フード弾性回復及びMD引き裂き特性(253~2676グラム)の10倍超の改善を示す。

【0111】

【表11】

表11

フィルムの実施例	エルメンドルフ 引き裂き抵抗(MD) (グラム)	弾性回復(%)	
		延伸フード 60/40	延伸フード 100/75
比較フィルムの実施例3—5ミクロンの 層Cの厚み (84ミクロンの総厚)	253	44.4	37.6
発明のフィルムの実施例8—5ミクロンの 層Cの厚み (84ミクロンの総厚)	2676	49.7	38.5

20

30

【0112】

比較フィルムの実施例3及び発明のフィルムの実施例8を、以下の通りさらに試験した。延伸フーダーを使用して、表12で示されるようにこれらのフィルムの片を異なる延伸割合で延伸し、不合格は、フィルムが裂けたことを示し、合格は、フィルムが裂けなかったことを示す。

【0113】

【表12】

表12

延伸%	15~20%	30%	73%	92%
比較フィルム3	不合格	不合格	—	不合格
発明のフィルム8	—	合格	合格	合格

40

【0114】

追加の実施例を、非フィルム用途での使用に関する評価のために行った。液体梱包構造使用に関して、表13は、調査された実施例の構造を示す。表13の添加剤は、極低粘度無水マレイン酸結合極低密度ポリマーであり、1250g/10分(粘度からの計算値)の溶融指数及び0.870g/ccの密度を有するエチレン/1-オクテンコポリマーの無水マレイン酸(MAH)結合により生成されて、名目上1.1%の結合MAH及び600g/10分の溶融指数を有するグラフト化ポリマーを生成する。

【0115】

50

【表 1 3】

表13

層比	厚み (ミル)	比較例4	発明の実施例9	発明の実施例10
10.0%	0.4	72%のポリオレフィン プラストマーA+28% のポリエチレンC	72%のポリオレフィン プラストマーA+28% のポリエチレンC	72%のポリオレフィン プラストマーA+28%の ポリエチレンC
8.0%	0.3	85%のポリエチレンD +15%のPE系接合 樹脂B	85%のポリエチレン D+15%のPE系接 合樹脂B	85%のポリエチレン D+15%のPE系接合 樹脂B
4.0%	0.2	EVOH1	95%のEVOH1+ 5%の添加剤	95%のEVOH2+5% の添加剤
8.0%	0.3	85%のポリエチレンD +15%のPE系接合 樹脂B	85%のポリエチレン D+15%のPE系接 合樹脂B	85%のポリエチレン D+15%のPE系接合 樹脂B
70.0%	3.0	72%のポリオレフィン プラストマーA+28% のポリエチレンC	72%のポリオレフィン プラストマーA+28% のポリエチレンC	72%のポリオレフィン プラストマーA+28%の ポリエチレンC

10

【0116】

ゲルボフレックス試験に従って、比較例4及び発明の実施例9～10の酸素透過率を測定した。結果は、表14で示される。

20

【0117】

【表 1 4】

表14

OTR(OTR(cc/[100in ² - 日]))	比較例4	発明の実施例9	発明の実施例10
0のゲルボフレックス周期後	0.361	0.407	0.558
1000のゲルボフレックス周期後	0.460	0.957	1.025
2000のゲルボフレックス周期後	>13	0.780	1.085
3000のゲルボフレックス周期後	>13	1.206	1.193

30

【0118】

表14で見ることができるよう、発明の実施例9及び10のOTRの増加は、200及び300のゲルボフレックス周期後に、比較例4で見られるよりも著しく少ない。

【0119】

試験方法

試験方法には、以下が含まれる。

弾性回復(55%及び60%の引張時)を、ASTM D5459に従って測定した。

弾性回復(60/40及び100/75)を、ASTM D4649に従って測定した。

酸素透過率を、ASTM D3985に従って測定した。

面衝撃性能を、ASTM D1709に従って測定した。

正割弾性率CD及びMDを、ASTM D882に従って測定した。

エルメンドルフ引き裂き強度CD及びMDを、ASTM D1922に従って測定した。

ポリマー密度を、ASTM D792に従って測定した。

40

【0120】

50

エチレン系ポリマーの溶融指数 (I_2 または MI) を、条件 190 / 2.16 kg で、ASTM D-1238 に従って測定する。高い I_2 のポリマー (200 g / 10 分以上の I_2 に関して、溶融指数は好ましくは、米国特許第 6,335,410 号、同第 6,054,544 号、同第 6,723,810 号に記載されるようなブルックフィールド粘度から計算される。 I_2 (190 / 2.16 kg) = 3.6126 [10 (ログ () - 6.6928) / -1.1363] - 9.3185 l、ここでは、cP において、350 °F 時で、 = 溶融粘度である。

【0121】

ゲルボフレックス試験機を使用して、液体梱包上に載せられる負荷を想定して、かかる梱包が、フィルム製作から最終消費者までの間の取り扱い及び運搬ステップの間、どのような経験をするのかを想定する。液体梱包に関して、少なくとも 2000 (3000 が好ましい) のゲルボフレックス周期後に良好な酸素障壁を維持することが望ましい。

10

【0122】

本発明は、その趣旨及び主要な特質から逸脱することなく、他の形態で実施され得、したがって、前述の明細書よりも、本発明の範囲を示す添付の特許請求を参照するべきである。

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〕

多層フィルムであって、

(1) 第1の層であって、

75 ~ 200 の範囲のコモノマー分布定数 (CDC)、少なくとも 2 のゼロせん断粘度比 (ZSVR)、0.865 ~ 0.930 g / cm³ の範囲の密度、0.1 ~ 5 g / 10 分の範囲の溶融指数 (I_2)、総不飽和単位 120 個未満 / 炭素 1,000,000 個、及び炭素 1000 個当たり 0.01 ~ 3 個の長鎖分岐 (LCB) の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する、前記フィルム組成物の総重量に基づいて前記第1の層の 0 超 ~ 100 重量パーセントのエチレン / -オレフィンインターポリマー組成物 (LLDPE) を含む、第1の層と、

20

(2) 第2の層であって、

0.855 ~ 0.900 g / cm³ の範囲の密度を有し、200 g / 10 分超の溶融指数 (190 / 2.16 kg) を有する、前記第2の層の 5 ~ 40 重量パーセントの無水物及び / またはカルボン酸官能化エチレン / -オレフィンインターポリマー、ならびに前記第2の層の 60 ~ 95 重量パーセントの EVOH を含む、第2の層と、を備える、多層フィルム。

30

〔2〕

前記第1の層と前記第2の層との間に少なくとも1つの接合層をさらに備える、〔1〕に記載の多層フィルム。

〔3〕

前記第2の層が、前記多層フィルムの総厚の 2 ~ 15 % に相当する、〔1〕または〔2〕に記載の多層フィルム。

〔4〕

前記第1の層が、前記フィルム組成物の総重量に基づいて 25 ~ 95 重量パーセントのプロピレン / -オレフィンインターポリマー組成物をさらに含み、前記プロピレン / -オレフィンインターポリマー組成物が、プロピレン / -オレフィンコポリマーまたはプロピレン / エチレン / ブテンターポリマーを含み、前記プロピレン / -オレフィンインターポリマーが、1 重量パーセント ~ 30 重量パーセントの範囲の結晶度、2 ジュール / グラム ~ 50 ジュール / グラムの範囲の融解熱、及び 25 ~ 110 の範囲の DSC 融解点を有する、〔1〕 ~ 〔3〕のいずれか一項に記載の多層フィルム。

40

〔5〕

前記接合層が、エチレン / ビニルアセテートコポリマー、エチレン / メチルアクリレートコポリマー、エチレン / ブチルアクリレートコポリマー、線状低密度ポリエチレン (L

50

LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、及び極低密度ポリエチレン(ULDPE)からなる群から選択される少なくとも1つの構成成分を含む、〔2〕に記載の多層フィルム。

〔6〕

前記無水物及び/またはカルボン酸官能化エチレン/ -オレフィンインターポリマーが、無水マレイン酸で官能化されている、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の多層フィルム。

〔7〕

2つの表面薄層をさらに備える、〔2〕に記載の多層フィルム。

〔8〕

前記2つの表面薄層のうちの少なくとも1つが、エチレン系ポリマーを含む、〔7〕に記載の多層フィルム。

〔9〕

前記2つの表面薄層のうちの少なくとも1つが、75～200の範囲のコモノマー分布定数(CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比(ZSVR)、0.865～0.930 g/cm³の範囲の密度、0.1～5 g/10分の範囲の熔融指数(I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01～3個の長鎖分岐(LCB)の範囲の長鎖分岐発生頻度を有するエチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物を含む、〔7〕～〔8〕のいずれか一項に記載の多層フィルム。

〔10〕

前記フィルムが、100%の予備延伸時に、20%以下の酸素透過率の増加を示す、〔6〕～〔9〕のいずれか一項に記載の多層フィルム。

〔11〕

〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の多層フィルムを備える、物品。

〔12〕

前記物品が、延伸フードである、〔11〕に記載の物品。

〔13〕

前記物品が、延伸スリーブである、〔11〕に記載の物品。

〔14〕

前記物品が、袋、フローパック、ピローパウチ、またはスタンディングパウチなどの柔軟性のある梱包である、〔11〕に記載の物品。

〔15〕

多層フィルムであって、

第1の層であって、

75～200の範囲のコモノマー分布定数(CDC)、少なくとも2のゼロせん断粘度比(ZSVR)、0.865～0.930 g/cm³の範囲の密度、0.1～5 g/10分の範囲の熔融指数(I₂)、総不飽和単位120個未満/炭素1,000,000個、及び炭素1000個当たり0.01～3個の長鎖分岐(LCB)の範囲の長鎖分岐発生頻度を有する、前記フィルム組成物の総重量に基づいて前記第1の層の0超～100重量パーセントのエチレン/ -オレフィンインターポリマー組成物(LLDPE)を含む、第1の層と、

第2の層であって、

0.5～2%の結合無水マレイン酸及び200～1000 g/10分の熔融指数を有する、前記第2の層の5～10重量パーセントの極低粘度無水マレイン酸グラフト化極低密度エチレン/ -オレフィン、ならびに前記第2の層の90～95重量パーセントのEVOHを含む、第2の層と、を備える、多層フィルム。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 23/26
- (74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 ファニー・デブレイス
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2 3 0 1
- (72)発明者 ホンミン・マ
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2 3 0 1
- (72)発明者 ブライアン・ダブリュ・ウォルター
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2 3 0 1
- (72)発明者 トーマス・アルゴイヤー
スイス連邦 ホルゲン ツェーハー - 8 8 1 0 バッハトーベルストラッセ 3
- (72)発明者 ピーター・エイチ・アール・サントキューラー
スイス連邦 ホルゲン ツェーハー - 8 8 1 0 バッハトーベルストラッセ 3
- (72)発明者 アントニオ・マンリケ
スペイン王国 タラゴナ イー - 4 3 0 8 0 タラゴナ - サロウ オートヴィア
- (72)発明者 クラウディア・ヘルナンデス
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2 3 0 1
- (72)発明者 エンジェルス・ドメネク
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2 3 0 1
- (72)発明者 ラミー・ジェイ・チョピン・サード
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 1 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2 3 0 1

審査官 深谷 陽子

- (56)参考文献 特開昭62-152848(JP,A)
国際公開第2014/012250(WO,A1)
特開2003-063543(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0160788(US,A1)
特開昭61-220839(JP,A)
特開2010-260878(JP,A)
特開平07-001680(JP,A)
特表2016-515143(JP,A)
特開2012-106778(JP,A)
特表2015-521670(JP,A)
国際公開第2010/134530(WO,A1)
特開2015-110782(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 F 2 5 1 / 0 0 - 2 8 3 / 0 0、2 8 3 / 0 2 - 2 8 9 / 0 0

C 0 8 F 2 9 1 / 0 0 - 2 9 7 / 0 8