(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3583180号
(P3583180)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年8月6日(2004.8.6)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B29C 47/02	B29C 47/02	
B29C 47/06	B29C 47/06	
B32B 7/10	B32B 7/10	
B32B 27/08	B32B 27/08	
B32B 27/28	B32B 27/28	102

請求項の数 6　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-23746
(22)出願日　平成7年2月13日(1995.2.13)
(65)公開番号　特開平8-216221
(43)公開日　平成8年8月27日(1996.8.27)
審査請求日　平成13年9月20日(2001.9.20)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　榛田　滋行
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　福留　進
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　井上　能宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層構成フィルムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エチレン含有量２０～６５モル％、ビニルエステル成分のけん化度９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物（Ａ）層と、結晶性ポリアミド６５～３５重量％および非晶性ポリアミド３５～６５重量％からなるポリアミド組成物層（Ｂ）層の少なくとも２層よりなる溶融多層体を基材（Ｃ）層に、（Ａ）層が基材（Ｃ）層に接するように共押出しコーティングし、１～５０μｍの（Ａ）層厚み、１～５０μｍの（Ｂ）層厚みを形成することを特徴とする多層構成フィルムの製造方法。

【請求項２】

エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物（Ａ）が、酸根７０～２０００ｐｐｍを含有し、かつ（ｉ）アルカリ金属イオン１５～４００ｐｐｍおよびアルカリ土類金属イオン１０～３００ｐｐｍを含有する、（ｉｉ）アルカリ金属イオン１００ｐｐｍ以上を含有する、または、（ｉｉｉ）アルカリ土類金属イオン５０ｐｐｍ以上を含有する、のいずれかを満足し、揮発分が０．３％以下、Ｐ値が、４５秒以上、１５分以内である請求項１に記載の多層構成フィルムの製造方法。

【請求項３】

基材（Ｃ）が、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリアミドフィルムおよび二軸延伸ポリエステルフィルムからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１又は２に記載の多層構成フィルムの製造方法。

【請求項４】

基材（Ｃ）の共押出しコーティング面に２液硬化型のアンカーコート剤を塗布してなる請求項１～３のいずれか１項に記載の多層構成フィルムの製造方法。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法で得られた多層構成フィルムの少なくとも片面にシーラントを積層した多層構成フィルム。
【請求項６】
基材（Ｃ）が、透湿性が２５ｇ／ｍ^2・２４ｈｒ（４０℃、９０％ＲＨ）より小さく、基材面にシーラントを積層した請求項５に記載の多層構成フィルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、熱水後のガスバリアー性の回復が早く、耐熱水ブロッキング性に優れ、高温時の接着力に優れた多層構成フィルムの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、透明性・機械的強度・価格などに優れる二軸延伸ポリプロピレンフィルム（以下ＯＰＰと略称する）や、二軸延伸ポリアミドフィルム（以下ＯＰＡと略称する）や、二軸延伸ポリエチレンテレフタートフィルム（以下ＯＰＥＴと略称する）などの基材フィルムは、ポリオレフィンフィルムとラミネートされ、各種用途の包装材料として使用されているが、ガスバリアー性が良くないため、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物（以下ＥＶＯＨと略称する）のフィルムや、塩化ビニリデン系共重合体（以下ＰＶＤＣと略称する）をコーティングしたフィルムをラミネートすることによりガスバリアー性の改善をはかっている。しかしＥＶＯＨフィルムをラミネートしたものはコスト高となり、またＰＶＤＣはそのままでも黄色味を帯びており、しかも紫外線でさらに黄変するという問題もある。
【０００３】
特公平６－９９１６号公報には、脂肪族ポリアミド３０～９０重量％および部分芳香族ポリアミド１０～７０重量％からなるポリアミド組成物と、ビニルアルコール含有量４０ないし８５モル％の範囲にあるＥＶＯＨとを、共押出ししてなる複合フィルムについて述べられている。しかし該発明は、溶融多層体を冷却しフィルム化することに関するものであり、溶融多層体を冷却しフィルム化すること無く、溶融多層体を直ちに基材に積層させる共押出しコーティング法に関するものではない。また特公平６－９９１６号公報に記載されているような、脂肪族ポリアミド（結晶性）であるポリアミド　６と、部分芳香族ポリアミド（結晶性）であるポリアミド　ＭＸＤ６からなる結晶性ポリアミド組成物を用いてＥＶＯＨと共押出しコーティングしたのでは、後述する比較例１からも明らかなように、溶融多層体の製膜安定性が劣り、薄層のものが得られず経済的に不利である。しかも得られた積層フィルムの耐屈曲性が劣る。比較例２にも示すように、溶融多層体を冷却しフィルム化する場合、バブルの安定性と、フィルムの強度より本発明のような薄層のものを得ることは技術的に困難であるばかりでなく、耐屈曲性に劣り、熱水処理によるデラミが発生しやすく、フィルム化工程と基材とのドライラミネート工程の２工程を必要とし、非経済的である。
【０００４】
特開平５－１１６２５９号公報には、ＥＶＯＨ層と密度０．９０ｇ／ｃｍ↑３以下のエチレン系重合体層を各々少なくとも一層含む溶融多層体を共押出しコーティングすることを特徴とする多層構成フィルムの製造方法について述べられている。しかし該発明はＥＶＯＨとエチレン系重合体に関するものであり、ＥＶＯＨと特定のポリアミドの溶融多層体に関するものではない。
【０００５】
特開平３－７５１２０号公報には、ポリエステルフィルムと接着性樹脂層とからなる積層フィルム上に酸素バリアー性樹脂と接着性樹脂を共押出し、該接着性樹脂を前記積層フィ

ルムの接着性樹脂層上に重ねて共押出ラミネートすることを特徴とする積層体の製造方法について述べられている。しかし該発明には、特定のポリアミドを用いて、熱水処理後のガスバリアー性の回復が早く、熱水処理しても白化やブロッキングの発生を防止する方策に関するものではない。

【０００６】

特開平２－３７２９８号公報には、少なくとも、ＥＶＯＨ１０～１００重量％を含有する樹脂と、ポリエチレン系樹脂３０重量％以上を含有する樹脂とを、該ポリエチレン系樹脂を含有する樹脂が一方の表面に積層すべく押出し積層して押出積層物を生成し、次に該押出積層物の押出積層した直後にオゾン処理を施し、アンカーコート処理を施した別製の基材シーに積層し、押圧、冷却することを特徴とする積層体の製造法について述べられている。しかし該発明も、ＥＶＯＨと特定のポリアミドの溶融多層体に関するものではない。

【０００７】

特開昭５１－１８７７５号公報には基材フィルムに少なくとも２層からなり、かつそのうちの１層がＥＶＯＨである薄膜状溶融物を圧着することを特徴とするラミネートフィルムの製造方法について述べられている。しかし該発明のＥＶＯＨと共押出しされる熱可塑性樹脂は、該公報６頁２～１１行に示されている通りポリオレフィンまたはポリオレフィンを主体とする共重合体であり、ポリアミドは含まれていない。さらに該発明には、特定のポリアミドを用いて、熱水処理後のガスバリアー性の回復が早く、熱水処理しても白化やブロッキングの発生を防止する方策に関するものではない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

このように、製膜安定性に優れ、熱水処理後のガスバリアー性の回復が早く、耐熱水ブロッキング性に優れ、高温時の接着力に優れた多層構成フィルムの製造方法は未だ十分なものがなく、かかる特性を兼備えた安価な積層体が切望されている。

【０００９】

しかして、本発明は、上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、製膜安定性に優れ、高速製膜性に優れ、防湿性の良い基材を用いシーラントを積層した場合においても熱水処理後のガスバリアー性の回復が早く、耐熱水ブロッキング性に優れ、高温時の基材との接着力に優れた多層構成フィルムを得ることを目的とする。

【００１０】

【課題を解決する為の手段】

上記目的は、エチレン含有量２０～６５モル％、ビニルエステル成分のけん化度９０モル％以上のＥＶＯＨ（Ａ）層と、結晶性ポリアミド６５～３５重量％および非晶性ポリアミド３５～６５重量％からなるポリアミド組成物（Ｂ）層の少なくとも２層よりなる溶融多層体を（Ａ）層が基材（Ｃ）層に接するように共押出しコーティングし、１～５０μｍの（Ａ）層厚み、１～５０μｍの（Ｂ）層厚みを形成することによって達成される。

【００１１】

以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明において、ＥＶＯＨ（Ａ）は公知のものであり、例えば、エチレンとビニルエステルを、メタノールやｔ－ブタノールやジメチルスルホキシドなどの溶剤中で、加圧下で過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどの重合開始剤を用い公知の方法で重合させ、続いて酸、またはアルカリ触媒でけん化して得られる物などが例示される。脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、バーサチック酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステルなどがあげられ、芳香族カルボン酸ビニルエステルなども使用可能であるが、酢酸ビニルエステルが好ましい。ＥＶＯＨのエチレン含有量は２０～６５モル％、好適には２５～６０モル％、より好適には２５～５０モル％、ビニルエステル成分のけん化度は９０モル％以上、好適には９５モル％以上、より好適には９８モル％以上である。エチレン含有量が２０モル％未満では、高湿度時のガスバリアー性が低下し、６５モル％を越えると十分なガスバリアー性が得られない。一方、けん化度が９０モル％未満は、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、ＥＶＯＨの熱安定性が悪化し、得られる膜面にゲルが発生

しやすい。また、ＪＩＳ　Ｋ　７２１０（温度　２１０℃，荷重　２．１６ｋｇ）で測定したＥＶＯＨのメルトインデックスは０．１～１００ｇ／１０分のものが好ましく、０．５～５０ｇ／１０分のものがより好ましい。

【００１２】

また、ＥＶＯＨには少量のプロピレン、イソブテン、４－メチルペンテン－１、ヘキセン、オクテンなどのα－オレフィン、イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物、不飽和スルホン酸、その塩、アルキルチオール類、Ｎ－ビニルピロリドンなどの共重合成分を含んでいても差支えない。

【００１３】

さらにまた、下記の特性値（Ｐ値）で表される熱分解挙動を有するＥＶＯＨを用いることが好ましい。

Ｐ値…内径２ｍｍφ、長さ１ｃｍのノズルおよび内径９．５ｍｍφのシリンダーを有するメルトインデクサー（ＪＩＳ　Ｋ７２１０；宝工業（株）製メルトインデクサーＬ２０３型）を３００℃に加熱し、該シリンダーに試料樹脂５ｇを入れ、直ちに２．１６ｋｇの荷重をかけ１ｇの試料樹脂をノズルから吐出させた後荷重を除き、その直後ノズルの出口を封鎖（たとえば直径２ｍｍφの針金をノズルに挿入して封鎖）し、次いで４８０ｇの荷重をかけて、ストップウォッチをスターとさせ、ピストンが５ｍｍ上昇する迄の時間（Ｐ値）が４５秒以上、１５分以内。

【００１４】

Ｐ値は４５秒以上、１５分以内にあることが重要であり、好ましくは１分以上、１５分以内、より好ましくは２分以上、１０分以内である。Ｐ値が４５秒未満でも通常の押出温度では、共押出しコートでえられたＥＶＯＨ層は良好な膜面のものがえられるが、生産性向上を目的とし高速加工を行うために押出温度を上昇させると、共押出しコートでえられたＥＶＯＨ層に、ＥＶＯＨの熱分解に起因する気泡を含んだ膜となりやすく、外観不良となる。一方１５分を越えると押出機にゲルなどが付着し、長時間連続安定運定性が劣りやすい。

【００１５】

このようなＥＶＯＨは、代表的には次のような方法により得られる。すなわち揮発分｛ＥＶＯＨを１２０℃で２４時間乾燥した時の重量減少率（乾燥重量基準）を揮発分とする｝が０．３％以下、好適には０．２％以下、より好適には０．１５％以下となるまで乾燥することと、酸根７０～２０００ｐｐｍ、好適には７０～１０００ｐｐｍ、より好適には１００～１０００ｐｐｍ、アルカリ金属イオン１５～４００ｐｐｍ、好適には２０～３００ｐｐｍ、より好適には３０～２００ｐｐｍ、アルカリ土類金属イオン１０～３００ｐｐｍ、好適には３０～２００ｐｐｍ、より好適には５０～１５０ｐｐｍ含ませることにより得られる。なおアルカリ金属イオンが１００ｐｐｍ以上の場合はアルカリ土類金属イオンを含まなくても良く、アルカリ土類金属イオンが５０ｐｐｍ以上の場合はアルカリ金属イオンを含まなくても良い場合がある。

【００１６】

ここで酸根とは、好適にはｐｋａ（２５℃での酸度指数）３．５以上の酸、たとえば酢酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、クエン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸、アスパラギン酸、アミノ安息香酸、グルタミン酸などの有機酸、ホウ酸などの無機酸から水素原子を除いたものであり、酸、酸無水物または金属塩などの化合物として添加される。また他の酸根としてはリン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウムなどの無機酸性物質などのリン酸根が挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどが例示され、アルカリ土類金属イオンとしては、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオンなどが例示される。該金属イオンは、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ホウ酸塩、水酸化物、塩化物などの化合物として添加される。

【００１７】
炭酸ナトリウムで添加した場合には、ナトリウムイオンのみを含むが、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウムなどの金属塩で添加した場合には、酸根と金属イオンの両者を含むので、各々の値を計算する必要がある。
【００１８】
また、ＥＶＯＨはエチレン含有量の異なる２種類以上のＥＶＯＨの混合物であってもよく、また、重合度やけん化度の異なる２種類以上のＥＶＯＨの混合物であってもよい。さらに、エチレン含有量と重合度やけん化度が共に異なっていてもよい。
【００１９】
また、ＥＶＯＨには、本発明を阻害しない範囲で、酸化防止剤、色剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、可塑剤、架橋剤、無機充填剤、無機乾燥剤などの各種添加剤、ポリアミド、ポリオレフィン、高吸水性樹脂などの各種樹脂を配合してもよい。
【００２０】
本発明において、結晶性ポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、３，３′－ジメチル－４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタンなどのジアミン成分と、２，６－ナフタリンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ピメリン酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸などの多価カルボン酸成分を原料として得られるポリアミドや、δ－バレロラクタム、ε－カプロラクタム、ω－ラウロラクタム、ω－アミノウンデカン酸、ω－アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸を原料として得られるポリアミドおよびそれらの共重合体が例示される。これらの内で、ポリアミド　６、ポリアミド６６、ポリアミド　６／６６、ポリアミド　１２、ポリアミド　６／１２、ポリアミド　ＭＸＤ６などが好ましく、ポリアミド　６、ポリアミド　６／６６がより好ましい。また、温度　２５０℃，剪断速度　１００／秒でのポリアミドの溶融粘度は１，０００～５０，０００ポイズ、好ましくは１，０００～４０，０００ポイズ、より好ましくは５，０００～３０，０００ポイズである。
【００２１】
本発明において、非晶性ポリアミドとは、窒素中、昇温速度１０℃／分の条件で示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用い測定した結晶融解熱量が１ｃａｌ／ｇポリマー未満のものをいう。非晶性ポリアミドとしては、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テレフタル酸などの脂肪族または芳香族ジカルボン酸成分と、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、４，４′－ジアミノ－ジシクロヘキシルプロパン、４，４′－ジアミノ－３，３′－ジメチル－ジシクロヘキシルメタン、４，４′－ジメチル－ジシクロヘキシルメタンなどの脂肪族ジアミン成分を原料として得られるポリアミドおよびそれらの共重合体などが例示される。さらにラクタムやイソシアネート系化合物を原料に添加しても良い。これらの内で、テレフタル酸とイソフタル酸のモル比率が２０：８０～４０：６０、好ましくは２０：８０～３５：６５、より好ましくは２５：７５～３５：６５のものをジカルボン酸成分とし、ヘキサメチレンジアミンをジアミン成分としたポリアミドがより好ましい。また、温度　２６０℃，剪断速度　１００／秒でのポリアミドの溶融粘度は１，０００～５０，０００ポイズ、好ましくは３，０００～４０，０００ポイズ、より好ましくは４，０００～３０，０００ポイズである。また結晶性ポリアミドの溶融粘度より非晶性ポリアミドの溶融粘度の方が小さい方が好ましい。
【００２２】
本発明に用いられる結晶性ポリアミドおよび非晶性ポリアミドからなるポリアミド組成物（Ｂ）の各成分の配合割合は、結晶性ポリアミドが６５～３５重量％、好適には４０～６０重量％、さらに好適には４０～５５重量％であり、非晶性ポリアミドが３５～６５重量％、好適には６０～４０重量％、さらに好適には６０～４５重量％である。結晶性ポリアミドが３５重量％未満では熱水処理時ブロッキングが発生しやすく、一方、６５重量％を越えると製膜安定性に劣る。
【００２３】

本発明において、ポリアミド組成物（Ｂ）のブレンド方法としては、結晶性ポリアミドと非晶性ポリアミドをドライブレンドし、そのまま押出機に投入し、共押出しコーティングする方法でも良いし、一旦ドライブレンドした後、または各々の所定量をフィーダーを用い連続的に、単軸または二軸スクリュー押出機（混練部の付いたまたは無い、同方向または異方向）、インテンシブミキサー、連続式インテンシブミキサーなどを用い溶融押出後、冷却下ペレット化して、溶融ブレンド体としたものを共押出しコーティングする方法でも良い。

【００２４】

また、ポリアミド組成物（Ｂ）には、本発明を阻害しない範囲で、酸化防止剤、色剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、スリップ剤、帯電防止剤、可塑剤、架橋剤、無機充填剤、無機乾燥剤などの各種添加剤、ポリオレフィン、高吸水性樹脂などの各種樹脂を配合してもよい。

【００２５】

本発明において、ＥＶＯＨ（Ａ）とポリアミド組成物（Ｂ）よりなる溶融多層体の構成は、ポリアミド組成物／ＥＶＯＨ、ポリアミド組成物／ＥＶＯＨ／ＥＶＯＨ、ポリアミド組成物／ＥＶＯＨ／ポリアミド組成物／ＥＶＯＨなどが挙げらる。溶融多層体でポリアミド組成物を２層以上含む場合、それらポリアミド組成物の組成比は異なっていても良い。また溶融多層体でＥＶＯＨを２層以上含む場合、それらＥＶＯＨのエチレン含有量は異なっていても良い。

【００２６】

本発明において多層溶融体を基材に共押出しコーティングすることは重要である。前記したとおり、特定のポリアミド組成物及びＥＶＯＨを共押出しコーティングすることにより、ＥＶＯＨ（Ａ）層、ポリアミド組成物（Ｂ）層の厚みを薄くしても、製膜安定性が優れている。なお製膜安定性とは、１５０ｍ／分という高速共押出しコーティングで得られる多層溶融体の塗膜幅の変動（ネックイン変動）が５０ｍｍ以内におさまることを意味し、この変動が少ないほど、ＥＶＯＨおよびポリアミド組成物の収率が向上する。

【００２７】

本発明において得られる多層フィルムのポリアミド組成物（Ｂ）層の厚み｛溶融多層体に（Ｂ）層を２層以上含む場合は得られる多層フィルムでのその合計厚み｝は１～５０μｍ、好適には１～２０μｍ、さらに好適には１～５μｍである。本発明においては（Ｂ）層の厚さを薄くすることが可能であるので、その分安価に多層構成フィルムを得ることができる。また本発明において得られる多層フィルムのＥＶＯＨ（Ａ）層の厚み｛溶融多層体に（Ａ）層を２層以上含む場合は得られる多層フィルムでのその合計厚み｝は１～５０μｍ、好適には２～２０μｍ、さらに好適には２～１０μｍである。基材に共押出しコーティングする前、および／または後に、溶融多層体の片面あるいは両面にオゾン処理、コロナ放電処理、電子線照射処理などが施されても良い。また、基材（Ｃ）層とＥＶＯＨ（Ａ）層間の接着力が十分得られない場合には、基材（Ｃ）層をアンカーコート剤で処理した後、基材（Ｃ）層のアンカーコート処理面にＥＶＯＨ（Ａ）層が接するように、ＥＶＯＨ（Ａ）とポリアミド組成物（Ｂ）とを共押出しコーティングする事が好ましい。なおＥＶＯＨ（Ａ）とポリアミド組成物（Ｂ）とを共押出しフィルムに成形した後、基材とドライラミネートする場合は、後述する比較例２から明らかなように、熱水処理時にデラミが発生しやすい。

【００２８】

本発明において、多層溶融体が共押出しコートされる基材（Ｃ）としては、エチレンホモポリマーおよびエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマーおよびプロピレンコポリマー、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、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリε－カプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジポアミド、ポリメタキシリレンアジポアミドなどのポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂よりなる無延伸フィルムまたはシート、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、圧延フィルム、セロハン、アルミニウム箔、紙、合成紙、レーヨン紙などが挙げられる。さらにこれ等の

基材および基材の原料となる熱可塑性樹脂をドライラミネート、共押出ラミネートなどの手法で多層化した、無延伸多層フィルムまたはシート、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、圧延フィルムも使用可能である。基材には金属または金属酸化物が蒸着されていても良いし、印刷が施されていても良い。

【００２９】

本発明において、基材（Ｃ）層とＥＶＯＨ（Ａ）層間の接着力が十分得られない場合に、基材（Ｃ）に施されるアンカーコート剤としては、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合を１種ないし２種以上を主鎖に含み、かつ水酸基を２個ないし２個以上含む主剤（ポリプロピレングリコールとビスフェノールＡとを反応させたポリエーテル、ポリプロピレングリコールとトルイレンジイソシアネートやｍ－キシリレンジイソシアネートとを反応させたポリエーテルポリウレタン、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、アジピン酸とジエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールとを反応させたポリエステル、イソフタル酸、アジピン酸とエチレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコールとイソホロンジイソシアネートとを反応させたポリエステルポリウレタンなどが例示される）と、多官能イソシアネートの硬化剤（トリメチロールプロパンとイソホロンジイソシアネートとの反応物やポリプロピレングリコール付加グリセリンとｍ－キシリレンジイソシアネートとの反応物やｍ－キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートなどが例示される）とからなる、２液硬化型のアンカーコート剤を用いることが耐熱水性の点で望ましい。このようなアンカーコート剤は、東洋モートン（株）、武田薬品工業（株）、大日本インキ化学工業（株）、大日精化工業（株）を初めとする各接着剤メーカーより市販されている。アンカーコート剤の塗布量は固形分として０．０５～４ｇ／ｍ↑２、好ましくは０．０５～１ｇ／ｍ↑２、より好ましくは０．１～０．５ｇ／ｍ↑２である。

【００３０】

本発明において、共押出しコーティングにより得られた多層構成フィルムをそのまま包装材料として用いても良いが、シーラントを積層した後包装材料として用いた方が、シール強度が大きく重量物の包装には適している。基材がＯＰＡやＯＰＥＴなどの透湿性の良い基材を用いた場合は、シーラントを共押出しコート面または基材面のどちら側に積層しても、熱水処理時の外観変化と、ボイル後のバリアー性早期回復性に問題は無いが、共押出しコート面にシーラントを積層した方が、得られた包材の外観が良好となる場合が多い。ＯＰＰやＰＶＤＣコートフィルムなどの防湿性の良い基材を用いた場合は、シーラントをどちらの面に積層しても熱水処理時の外観変化に問題ないが、共押出しコート面にシーラントを積層した場合熱水処理後のバリアー性早期回復の面で不利であり、基材面にシーラントを積層する事が、熱水処理後のバリアー性早期回復の面で重要である。基材（Ｃ）の透湿性・防湿性の目安は、ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚みによっても異なり一概に決定できないが、２５ｇ／ｍ↑２・２４ｈ（ＪＩＳ　Ｚ　０２０８　の方法で、４０℃、９０％ＲＨで測定した値）より大きいか小さいかで決定すると良い。

【００３１】

積層されるシーラントとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリルなど特に制限はなく、これらを単独で用いても良いし、２種以上をブレンドして用いても良いし、多層体で用いても良いが、基材より低融点または低軟化点であるものが好ましい。

【００３２】

シーラントの積層方法は、基材に該溶融多層体を共押出しコートした後、直ちにシーラントを押出しラミネート（タンデムラミネート）しても良いし（コロナ放電処理および／またはアンカーコート処理を行っても良い）、一旦多層構成フィルムを得た後、シーラントをドライラミネートまたは押出しラミネートしても良い。

【００３３】

このようにして得られた多層構成フィルムあるいはシーラントをさらに積層した積層体を、袋、蓋材などに用いた包装材料に、内容物を充填の後熱封緘した包装体は、８０℃以上

の熱水による１５分以上の殺菌工程において熱水ブロッキングや白化などの問題がなく、ガスバリアー性の回復に優れており、水羊羹、プリン、ゼリー、蜜豆などの菓子類、ぜんまい、蕨、沢庵、菜の花などの漬物類、ソーセージ、ハム、蒲鉾などの加工食品、コーンスープ、ミートソース、釜飯、肉じゃが、煮豆などの惣菜類を初め各種食品、医薬品、工業薬品に好適に適用できる。また高温での接着力が良好なので、餅、ウィンナソーセージ、味噌、ラーメンスープなどの自動充填包装工程におけるトラブルが発生しにくい。さらに非晶性ポリアミドを使用したことにより、紫外線遮断性も付与されており、赤蕪、桜海老、ワカメ、カニ足風蒲鉾などの退色を抑制できる。

【００３４】

以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。なお部、％とあるのは、特に断りのない限りいずれも重量基準である。

【００３５】

【実施例】

実施例１

両面コロナ放電処理された厚さ２０μｍのＯＰＰ｛東京セロファン紙（株）製トーセロＵ－２｝に、アンカーコート剤｛東洋モートン（株）製　ＡＤ－５０３Ａ／ＣＡＴ１０（ポリエステル系）｝を固形分として０．２ｇ／ｍ↑２塗布し、溶剤を蒸発させ、エチレン含有量２７モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（ＭＩ　８ｇ／１０分、Ｐ値　６分、ナトリウムイオン１２５ｐｐｍ、カルシウムイオン０ｐｐｍ、酢酸根４３ｐｐｍ、燐酸根３０ｐｐｍ含み、揮発分が０．０８％）を２００℃に溶融させ、結晶性ポリアミドとしてポリアミド　６｛宇部興産（株）製　ＵＢＥナイロン１０２４ＦＤ－１｝（溶融粘度　１０，０００ポイズ）５０重量％、および非晶性ポリアミドとしてジアミン成分がヘキサメチレンジアミン、多価カルボン酸成分がイソフタル酸とテレフタル酸のモル比が３０：７０からなる非晶性ポリアミド（溶融粘度１０，０００ポイズ）５０重量％からなるポリアミド組成物（ドライブレンド品）（Ｂ）を２５０℃に溶融させ、（Ａ）の溶融体と（Ｂ）の溶融体を、（Ａ）層がＯＰＰのアンカーコート処理面と接触するように１５０ｍ／分で共押出しコートを行い、ＯＰＰ／ＥＶＯＨ（４μｍ）／ポリアミド組成物（２μｍ）構成の多層構成フィルムを得た。多層構成フィルムを４０℃で３日間エージングした。２０℃，６５％ＲＨでゲルボフレックステスターで１０００回の屈曲を与え、多層構成フィルムのピンホール発生の有無を各３回行ったが、いずれのサンプルにもピンホールは発生していなかった。

【００３６】

続いてＯＰＰ面に、上記のアンカーコート剤を固形分として０．２ｇ／ｍ↑２塗布し、７０℃で溶剤を蒸発させた後、シーラントとして低密度ポリエチレン｛三井石油化学工業（株）製　ミラソン１１｝を３２０℃に溶融し、厚み２０μｍでＯＰＰ面のアンカーコート処理面に押出ラミネートし、最後に低密度ポリエチレン｛三井石油化学工業（株）製　ミラソン１１｝を２９０℃に溶融し、厚み４０μｍで押出ラミネートして積層体を得た。該積層体を４０℃で３日間エージングした。

【００３７】

該積層体で、水１００ｍｌを封入した、縦２３０ｍｍ、横１５０ｍｍの４方袋を作り、この包装体５袋を重ねて、８５℃で３０分間熱水処理した。どの袋にもデラミ、白化、ブロッキングは見られず、良好な耐熱水性を有していた。また、熱水処理後２０℃，６５％ＲＨに１０時間放置した後の酸素透過量は、２．３ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍ｛モダンコントロール社製　ＯＸ－ＴＲＡＮ　１０／５０型を用い２０℃，６５％ＲＨ（袋外部側）～２０℃，１００％ＲＨ（袋内部側）で測定｝と良好であった。

【００３８】

比較例１

実施例１において、ポリアミド組成物（ドライブレンド品）（Ｂ）を結晶性脂肪族ポリアミドであるポリアミド　６｛東レ（株）製　アミランＣＭ　１０２１ＸＦ｝（溶融粘度

８，０００ポイズ）５０重量％、および結晶性部分芳香族ポリアミドであるポリアミドＭＸＤ６（脂肪族ジカルボン酸成分：アジピン酸、芳香族ジアミン成分：メタキシリレンジアミン）（溶融粘度　２，０００ポイズ）５０重量％からなる結晶性ポリアミド組成物に変更し、実施例１の厚みで、ＥＶＯＨ（Ａ）がＯＰＰのアンカーコート処理面と接触するように１５０ｍ／分で共押出しコートし多層構成フィルムを得ようとしたが、溶融多層体の製膜安定性が劣っており、ネックイン幅変動が発生した。多層構成フィルムを得るには、（Ａ）および（Ｂ）の共押出しコート速度を４０ｍ／分に下げざるを得ず、非常に生産性が悪くなってしまった。ＯＰＰ／ＥＶＯＨ（４μｍ）／ポリアミド組成物（３０μｍ）構成の多層構成フィルムを４０℃で３日間エージングした。２０℃，６５％ＲＨでゲルボフレックステスターで１０００回の屈曲を与え、多層構成フィルムのピンホール発生の有無を各３回行ったが、いずれのサンプルにもピンホールが発生しており、耐屈曲性の点で劣っていた。

【００３９】

以下は実施例１と同様の操作を行った。８５℃で３０分間熱水処理で、良好な耐熱水性を有していたが、熱水処理１０時間放置した後の酸素透過量は、２４ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと不良であった。

【００４０】

比較例２

結晶性ポリアミドとしてポリアミド　６｛宇部興産（株）製　ＵＢＥナイロン１０２４ＦＤ－１｝（溶融粘度　１０，０００ポイズ）３０重量％、および非晶性ポリアミドとしてジアミン成分がヘキサメチレンジアミン、多価カルボン酸成分がイソフタル酸とテレフタル酸のモル比が３０：７０からなる非晶性ポリアミド（溶融粘度　７，０００ポイズ）７０重量％からなるポリアミド組成物を２４０℃でブレンドペレット化した。エチレン含有量４４モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（ＭＩ　１２ｇ／１０分、Ｐ値３分　ナトリウムイオン１９０ｐｐｍ、カルシウムイオン０ｐｐｍ、酢酸根１９０ｐｐｍ含み、揮発分が０．１％）を２２０℃に溶融させ、該ポリアミド組成物（Ｂ）を２５０℃に溶融させ、実施例１厚みで、（Ｂ）／（Ａ）の２種２層空冷インフレフィルムを丸ダイを用い製膜速度３０ｍ／分で得ようとしたが、バブルが安定せず、薄層のフィルムは得られなかった。

【００４１】

該ＥＶＯＨ（Ａ）を２２０℃に溶融させ、該ポリアミド組成物（Ｂ）を２５０℃に溶融させ、接着性低密度ポリエチレン（密度０．９２０）を１８０℃に溶融させ、（Ａ）の溶融体、（Ｂ）の溶融体、接着性低密度ポリエチレンの溶融体を、丸ダイを用い製膜速度８ｍ／分で（Ｂ）（３０μｍ）／（Ａ）（３０μｍ）／接着性低密度ポリエチレン（１５μｍ）構成の３種３層空冷インフレフィルムを得た。

【００４２】

両面コロナ放電処理された厚さ２０μｍのＯＰＰ｛東京セロファン紙（株）製　トーセロ　Ｕ－２｝に、ドライラミネート用接着剤｛武田薬品工業（株）製　タケラック　Ａ－９６８／タケネート　Ａ－８｝を、固形分として３ｇ／ｍ↑２塗布し、７０℃で溶剤を蒸発させた後、前記共押出しフィルムのポリアミド組成物（Ｂ）面と張合わせ、４０℃で３日間エージングした。２０℃，６５％ＲＨでゲルボフレックステスターで１０００回の屈曲を与え、該フィルムのピンホール発生の有無を各３回行ったが、いずれのサンプルにもピンホールは発生しており、耐屈曲性の点で劣っていた。

【００４３】

該積層体で、水１００ｍｌを封入した、縦２３０ｍｍ、横１５０ｍｍの４方袋を作り、この包装体５袋を重ねて、８５℃で３０分間熱水処理した。どの袋にもブロッキングは見られなかったが、顕著なデラミと白化が発生し耐熱水性の点でも劣っていた。さらに、熱水処理後２０℃，６５％ＲＨに１０時間放置した後の酸素透過量は、４．５ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと熱水処理後のバリアー性早期回復の点でも劣っていた。

【００４４】

実施例２
両面コロナ放電処理された厚さ１５μｍのＯＰＡ｛興人（株）製　ボニール｝に、アンカーコート剤として武田薬品工業（株）製　タケラックＡ－３２１０／タケネートＡ－３０７２（ウレタン系）を固形分として０．２ｇ／ｍ↑２塗布し、溶剤を蒸発させ、エチレン含有量３２モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（ＭＩ　８ｇ／１０分、Ｐ値　６分　ナトリウムイオン８ｐｐｍ、カルシウムイオン６６ｐｐｍ、酢酸根８７０ｐｐｍ、リン酸根１０ｐｐｍ含み、揮発分が０．１％）を２００℃に溶融させ、結晶性ポリアミドとしてポリアミド　６（ＵＢＥナイロン　１０２４ＦＤ－１）６０重量％、および非晶性ポリアミドとしてジアミン成分がヘキサメチレンジアミン、多価カルボン酸成分がイソフタル酸とテレフタル酸のモル比が３０：７０からなる非晶性ポリアミド（溶融粘度　７，０００ポイズ）を４０重量％からなるポリアミド組成物（ドライブレンド品）（Ｂ）を２５０℃に溶融させ、（Ａ）の溶融体、（Ｂ）の溶融体を、（Ａ）がＯＰＡのアンカーコート処理面と接触するように１５０ｍ／分で共押出しコートを行い、ＯＰＡ／ＥＶＯＨ（４μｍ）／ポリアミド組成物（４μｍ）構成の多層構成フィルムを得た。多層構成フィルムを４０℃で３日間エージングした。２０℃，６５％ＲＨでゲルボフレックステスターで１０００回の屈曲を与え、多層構成フィルムのピンホール発生の有無を各３回行ったが、いずれのサンプルにもピンホールは発生していなかった。

【００４５】
続いてポリアミド組成物面に、ドライラミネート用接着剤｛武田薬品工業（株）製　タケラック　Ａ－３８５／タケネート　Ａ－５０｝を、固形分として３ｇ／ｍ↑２塗布し、７０℃で溶剤を蒸発させた後、厚さ６０μｍの低密度ポリエチレンフィルム｛アイセロ化学（株）製　スズロンＬ　Ｓ２０１｝を積層して積層体を得た。該積層体を４０℃で３日間エージングした。

【００４６】
以下は実施例１と同様の操作を行った。８５℃で３０分間熱水処理で、良好な耐熱水性を有していた。また、熱水処理１０時間放置した後の酸素透過量は、３．４ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍと良好であった。

【００４７】
【表１】

	実施例１	比較例１	比較例２
ＥＶＯＨ			
エチレン　モル％	２７	２７	４４
けん化度　モル％	９９．５	９９．５	９９．５
ＭＩ　ｇ／１０分	８	８	１２
厚み　μｍ	４	４	３０
ポリアミド			
結晶性　粘度　ポイズ	１０，０００	８，０００と２，０００	１０，０００
重量比　重量％	５０	１００	３０
非晶性　粘度　ポイズ	１０，０００	－	７，０００
重量比　重量％	５０	０	７０
厚み　μｍ	２	３０	３０
基材	ＯＰＰ	ＯＰＰ	ＯＰＰ
シーラント	ＬＤＰＥ	ＬＤＰＥ	ＬＤＰＥ
ネックイン変動幅　ｍｍ	１０	８０	－
耐屈曲性　ピンホール有無	無し	有り	有り
６０℃接着力ｇ／１５ｍｍ	８０	１１０	１８０
耐熱水性　デラミ	無し	無し	有り
ブロッキング	無し	無し	無し
熱水処理前バリアー性＊	１．５	１．３	０．２以下
熱水処理後バリアー性＊	２．３	２４	４．５

＊単位：ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍ

【００４８】
【表２】

	実施例２
ＥＶＯＨ	
エチレン　モル％	３２
けん化度　モル％	９９．５
ＭＩ　ｇ／１０分	８
厚み　μｍ	４
ポリアミド	
結晶性　粘度　ポイズ	１０，０００
重量比　重量％	６０
非晶性　粘度　ポイズ	７，０００
重量比　重量％	４０
厚み　μｍ	４
基材	ＯＰＡ
シーラント	ＬＤＰＥ
ネックイン変動幅　ｍｍ	２０
耐屈曲性　ピンホール有無	無し
６０℃接着力ｇ／１５ｍｍ	１２０
耐熱水性　デラミ	無し
ブロッキング	無し
熱水処理前バリアー性＊	１．４
熱水処理後バリアー性＊	３．４

＊単位：ｍｌ／ｍ↑２・２４ｈ・ａｔｍ

【００４９】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の製造方法は、製膜安定性に優れ、また得られた多層構成フィルムは、熱水処理後のガスバリアー性の回復が早く、耐熱水ブロッキング性に優れ、高温時の基材との接着力に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI	
	B32B 27/34		B32B 27/34
//	B29K 105:20		B29K 105:20
	B29L 9:00		B29L 9:00

(56)参考文献 特開平04－059244（JP，A）
特開平05－116259（JP，A）
特開平03－063133（JP，A）
特開平04－185322（JP，A）
特開平05－031867（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，DB名)
B29C 47/00～47/96
B32B 7/00～ 7/14
B32B 27/00～27/42