

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/115580 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 55/16 (2006.01) *B65D 30/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052605
- (22) 国際出願日: 2015年1月30日(30.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-015677 2014年1月30日(30.01.2014) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 南條 一成(NANJO Kazunari).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MOR-
IMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪
府大阪市西区西本町1丁目4番1号オリックス
本町ビル4階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

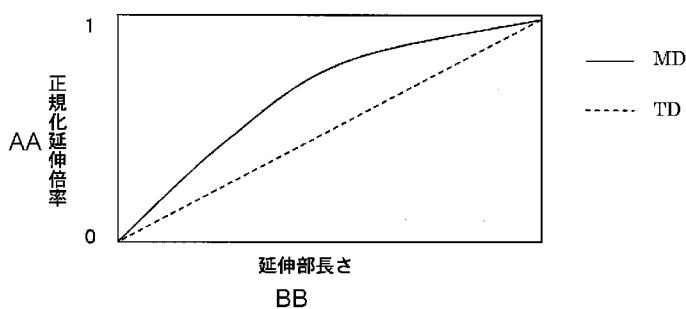
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYAMIDE FILM AND PROCESS FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 二軸延伸ポリアミドフィルムおよびその製造方法



AA Normalized stretching ratio
BB Length of elongation

(57) Abstract: A biaxially oriented polyamide film which is obtained by stretching a polyamide resin having a relative viscosity of 2.8 to 3.1, characterized in that: the impact strength measured at -5°C is 1.0J or more; and the film exhibits an oblique boiling water shrinkage difference of 2.5% or less as determined after the treatment of the film in boiling water at 100°C for 5 minutes, said oblique boiling water shrinkage difference being expressed in terms of the absolute value of a difference between the boiling water shrinkage of the film at an angle of 45 degrees to the transverse direction (TD) of the film and that at an angle of 135 degrees thereto.

(57) 要約: 相対粘度が2.8~3.1であるポリアミド樹脂を延伸してなる二軸延伸ポリアミドフィルムであって、-5°Cの条件下で測定される衝撃強度が1.0J以上であり、かつ100°C熱水中、5分間の熱水処理後に測定される、フィルムの横方向(TD)に対して45度方向の熱水収縮率と135度方向の熱水収縮率との差の絶対値で表される熱水収縮率の斜め差が2.5%以下であることを特徴とする二軸延伸ポリアミドフィルム。

明 細 書

発明の名称：二軸延伸ポリアミドフィルムおよびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、耐衝撃性、寸法安定性に優れた二軸延伸ポリアミドフィルムに関する。

背景技術

[0002] 二軸延伸ポリアミドフィルムは、引張強度、突刺強度、ピンホール強度、耐衝撃強度などの機械的強度に優れ、かつガスバリア性、耐熱性に優れている。このため、二軸延伸ポリアミドフィルムを表基材とし、これにポリオレフィンフィルムからなるシーラントをドライラミネートや押し出しラミネートなどの方法で貼合した積層フィルムは、ボイルやレトルト等の殺菌処理用の包装材料をはじめとして、幅広い分野に使用されている。

[0003] 二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法には、テンター式同時二軸延伸法や、チューブラー式同時二軸延伸法、テンター式逐次二軸延伸法がある。

チューブラー式同時二軸延伸法は、装置の設備コストが他の方法より安い点で有利であるが、フィルムの厚み精度を高めることが難しく、品質安定性や生産性の面でも、テンター式同時二軸延伸法の方が優れている。

テンター式同時二軸延伸法やテンター式逐次二軸延伸法では、延伸後にボーイング現象（延伸前に、フィルムの進行方向（縦方向、MD）に対して直角方向（横方向、TD）にマークした直線が、延伸・熱処理終了後に、中央部が遅れた形の弓型に変形する現象）が生じる。その結果、フィルムの縦方向と横方向の物性のバランス、例えば、寸法安定性のバランスは、フィルムのTDに沿って異なり、テンターによる延伸は、フィルムの物性の均一性を損ねる原因となっている。

[0004] 一般的なテンター式同時二軸延伸法では、延伸する前に、未延伸フィルムに吸水させて、未延伸フィルムを可塑化する工程を設けているため、得られる二軸延伸ポリアミドフィルムは、縦方向、横方向の物性バランスに優れた

ものとなっている。しかし、テンター式同時二軸延伸法で得られる二軸延伸ポリアミドフィルムは、他の延伸方法により得られる二軸延伸ポリアミドフィルムに比べて、耐衝撃性が低くなる傾向がある。一方、テンター式同時二軸延伸法では、吸水させずに未延伸フィルムを二軸延伸すると、上述のように、ボーイング現象が著しくなり、得られる二軸延伸ポリアミドフィルムは、縦方向、横方向の物性バランスに劣るものとなる。

[0005] ボーイング現象を改善する方法として、未延伸フィルムに吸水させずに、延伸ゾーンを分割し、特定の延伸温度を採用して同時二軸延伸する方法があり、これにより、寸法安定性が改善したポリアミドフィルムが得られることが知られている（例えば、特許文献1）。

一方、耐衝撃性を改善する方法として、ポリアミド樹脂に、熱可塑性エラストマーなどのゴム状弾性を有する樹脂を添加する方法が知られている（例えば、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-198139号公報

特許文献2：特開2010-253711号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の方法では、耐衝撃性が十分な二軸延伸フィルムが得られるが、ボーイング現象の低減が未だ不十分であった。また、特許文献2の方法では、フィルムの耐衝撃性、耐屈曲疲労性の向上は図れるが、寸法安定性や耐熱性が低下する問題があった。

本発明は、耐衝撃性、寸法安定性に優れた二軸延伸ポリアミドフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に

到達した。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

(1) 相対粘度が2.8～3.1であるポリアミド樹脂を延伸してなる二軸延伸ポリアミドフィルムであって、

－5℃の条件下で測定される衝撃強度が1.0J以上であり、かつ100℃熱水中、5分間の熱水処理後に測定される、フィルムの横方向(TD)に対して45度方向の熱水収縮率と135度方向の熱水収縮率との差の絶対値で表される熱水収縮率の斜め差が2.5%以下であることを特徴とする二軸延伸ポリアミドフィルム。

(2) 上記(1)記載の二軸延伸ポリアミドフィルムを製造するための方法であって、吸水率が1質量%以下である未延伸フィルムを同時二軸延伸することを特徴とする二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。

(3) 同時二軸延伸における縦延伸倍率が2.5倍以上であり、かつ縦延伸倍率と横延伸倍率の積で表される面積倍率が7倍以上であることを特徴とする(2)記載の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。

(4) 同時二軸延伸後に、熱処理ゾーンにて140～215℃の熱処理温度で熱処理を実施し、かつ熱処理ゾーンの後半部の熱処理温度を、前半部の熱処理温度よりも高くすることを特徴とする(2)または(3)記載の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。

(5) 同時二軸延伸を、リニアモーター方式で駆動するテンターで実施することを特徴とする(2)～(4)のいずれかに記載の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。

(6) 上記(1)記載の二軸延伸ポリアミドフィルムを用いた包装袋。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐衝撃性、寸法安定性に優れた二軸延伸ポリアミドフィルムが得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明における正規化延伸倍率の一形態を示す図である。

[図2]本発明における正規化延伸倍率の最も好ましい形態を示す図である。

[図3]本発明における正規化延伸倍率の一形態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムを構成するポリアミド樹脂としては、たとえば、 ϵ -カプロラクタムを主原料としたナイロン6を挙げることができる。また、その他のポリアミド樹脂としては、3員環以上のラクタム、 ω -アミノ酸、二塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られるポリアミド樹脂を挙げることができる。

[0012] 具体的には、ラクタムとしては、先に示した ϵ -カプロラクタムの他に、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタムなどを挙げることができる。

ω -アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸などを挙げることができる。

二塩基酸としては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸などを挙げることができる。

ジアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2, 2, 4（または2, 4, 4）-トリメチルヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-（4, 4'-アミノシクロヘキシル）メタン、メタキシリレンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン等を挙げることができる。

[0013] そして、これらを重縮合して得られる重合体またはこれらの共重合体としては、たとえば、ナイロン6、7、11、12、6. 6、6. 9、6. 11、6. 12、6 T、9 T、10 T、6 I、MXD 6（メタキシレンジパンア

ミド6)、6/6.6、6/12、6/6T、6/6I、6/MXD6等が挙げられる。中でも、耐熱性と機械特性のバランスに優れるナイロン6が好ましい。

本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムは、上記したポリアミド樹脂単独からなるものでも、あるいは、2種以上を混合または複層にしてもよい。

[0014] 本発明に用いるポリアミド樹脂は、相対粘度が2.8～3.1であることが必要であり、2.85～3.05であることが好ましい。

ポリアミド樹脂の相対粘度が2.8未満であると、引張強度や衝撃強度が低下し易いうえ、熔融粘度が低くなりすぎてシート状に製膜するのが困難になる。一方、ポリアミド樹脂の相対粘度が3.1を超えると、熔融粘度が高くなって、チューブラー式同時二軸延伸には適切となるが、テンター式同時二軸延伸の際は、熔融樹脂をろ過する際の圧力損失が大きく、余分な押出エネルギーが必要となり、生産コストが高くなる。

[0015] 本発明に用いるポリアミド樹脂には、通常公知の添加剤、例えば滑材や帯電防止剤、酸化防止剤、結晶核材、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離形剤などを添加することができる。なお、衝撃性の改善を目的とする添加剤、例えばポリオレフィン類やエラストマーなどは、引張強度などを低下させる場合があるため、添加しないことが好ましい。

[0016] 本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムは、上記ポリアミド樹脂を延伸してなるものである。未延伸フィルムや一軸延伸フィルムは、引張強度が低く、異方性が大きいため、包装袋を作成する際の表基材として適当なものではない。

[0017] 本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムは、-5℃の条件下で測定される衝撃強度は1.0J以上であることが必要であり、1.1J以上であることが好ましく、1.2J以上であることが好ましい。

二軸延伸ポリアミドフィルムの衝撃強度が1.0J未満であると、得られる包装袋は、落下した場合や、外部あるいは内容物による突き刺しにより、

破袋する恐れがある。

- [0018] 本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムは、100℃熱水中、5分間の熱水処理後に測定される、フィルムの横方向（TD）に対して45度方向の熱水収縮率と135度方向の熱水収縮率との差の絶対値で表される熱水収縮率の斜め差は、2.5%以下であることが必要であり、2.0%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましい。

二軸延伸ポリアミドフィルムは、熱水収縮率の斜め差が2.5%を超えると、寸法安定性が不足し、印刷時の色合わせにズレが生じたり、包装袋とした際に、雰囲気温度や湿度の影響により、ひねりや反りが生じ、平面性に劣るものとなる。また、内容物充填時に、充填機の掴み部で掴みミスが生じたり、シール不良が生じる懸念が高まる。さらには、包装袋の歪みに起因し、外部から衝撃を受けた際の破袋率が高まる。

- [0019] 次に、本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法について説明をする。

本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムは、未延伸フィルムを公知の同時二軸延伸方法を用いて延伸することにより製造することができる。

- [0020] 通常、延伸する前の未延伸フィルムは、延伸をしやすいするため、吸水させて可塑化されるが、本発明では、吸水率が低い未延伸フィルムを使用することが必要である。すなわち、本発明では、未延伸フィルムとして、吸水率が1質量%以下であるものを使用することが必要であり、未延伸フィルムの吸水率は、0.8質量%以下であることが好ましく、0.6質量%以下であることがより好ましい。

未延伸フィルムの吸水率が1質量%を超えると、延伸して得られる二軸延伸ポリアミドフィルムは、熱水収縮率の斜め差が低減する傾向にあるが、耐衝撃性が劣るものとなる。

- [0021] 本発明の製造方法において、二軸延伸は、得られるフィルムの衝撃強度と寸法安定性をバランスよく高めるために、同時二軸延伸法により実施されることが必要である。逐次二軸延伸法によっても、衝撃強度の高い二軸延伸が

リアミドフィルムが得られるが、寸法安定性などの特性は、同時二軸延伸法により得られたものより劣り、総合的に包装用フィルムとしては劣るものとなる。

同時二軸延伸は、テンター方式により実施されることが好ましい。チューブラー方式で同時二軸延伸した場合、フィルムの厚み精度を高めることが難しく、品質安定性や生産性の面でも、テンター式同時二軸延伸法の方が優れている。

テンター式同時二軸延伸は、例えば、パンタグラフ方式テンター、スクリュー方式テンター、リニアモーター式テンターなどテンターを用いて行うことができる。なかでも、個々のクリップがリニアモーター方式で単独に駆動されているリニアモーター式テンターは、可変周波数ドライバを制御することで、縦延伸倍率変化を任意に細かく設定し、しかも正確に滑らかに制御できる柔軟性を有しており、これを用いると、ボーイング現象が低減され、幅方向の物性の均一性が向上した二軸延伸ポリアミドフィルムが得られることから、最も好ましいものである。

[0022] 同時二軸延伸において、未延伸フィルムを延伸する倍率は、縦方向（MD）の縦延伸倍率が2.5倍以上であることが好ましく、また縦延伸倍率と、横方向（TD）の横延伸倍率との積で表される面積倍率が7倍以上であることが好ましい。

横延伸倍率も2.5倍以上であることが好ましく、縦延伸倍率と横延伸倍率は、それぞれ2.5～4.5倍であることがより好ましく、面積倍率は、7～12倍であることがより好ましい。

延伸倍率が上記倍率未満であると、得られる二軸延伸ポリアミドフィルムは、機械特性が著しく劣るものとなることがある。

[0023] 本発明の製造方法においては、特定の延伸軌跡を採用して、未延伸フィルムを二軸延伸することが好ましい。特定の延伸軌跡を採用して二軸延伸することにより、ボーイング現象が低減し、寸法安定性が高められた二軸延伸ポリアミドフィルムを得ることができる。

本発明において採用した延伸軌跡を図 1 ～ 3 に示す。図中の横軸は「延伸部長さ」を示し、縦軸は「正規化延伸倍率」を示す。正規化延伸倍率とは、延伸工程の任意の点における縦方向（MD）、横方向（TD）のそれぞれ実際の延伸倍率を、それぞれの最高倍率で除したものである。

図 1 ～ 3 は、いずれも、横方向（TD）には、一定速度で延伸が進むのに対し、縦方向（MD）には、それぞれ横方向（TD）とはズレを生じた状態で延伸が進むことを示しており、図 1 ～ 3 の延伸軌跡では、縦延伸倍率軌跡と横延伸倍率軌跡とは一致していない。

縦延伸倍率軌跡と横延伸倍率軌跡は任意に選択でき、縦延伸倍率軌跡と横延伸倍率軌跡を一致させてもよいし、図 1 ～ 3 のように縦延伸倍率軌跡と横延伸倍率軌跡がズレた状態としてもよい。

本発明においては、図 2 または図 3 のように縦延伸倍率軌跡を横延伸倍率軌跡より先行させることが好ましい。すなわち、延伸倍率を正規化して、延伸開始点での正規化延伸倍率を 0、延伸終了点での正規化延伸倍率を 1 としたときに、延伸行程中のフィルム縦方向に沿った任意の点において、正規化縦延伸倍率が正規化横延伸倍率以上の値を示すことが好ましい。

本発明においては、耐衝撃性を高めた上で、ボーイング現象を低減し、寸法安定性を高めた二軸延伸ポリアミドフィルムとするためには、図 2 のような延伸軌跡を採用することが特に好ましい。また、図 3 のように、正規化横延伸倍率が 1 に達するよりも前に、正規化縦延伸倍率を 1 にすることも好ましい。すなわち、正規化縦延伸倍率が 1 に達したときに、正規化横延伸倍率が 1 未満であることが好ましく、正規化横延伸倍率が 0.7 未満であることがさらに好ましい。図 3 のような延伸軌跡を採用することで、特にボーイング現象を低減した二軸延伸ポリアミドフィルムを得ることができる。

[0024] 未延伸フィルムを同時二軸延伸する場合の延伸温度は、45～80℃であることが好ましく、45～70℃であることがより好ましく、50～65℃であることがさらに好ましい。延伸温度が45℃未満であると、未延伸フィルムは、延伸過程で破断しやすくなる。一方、延伸温度が80℃を超えると

、得られる二軸延伸ポリアミドフィルムは、延伸配向効果が不十分となり、引張強度が低下する傾向がある。

[0025] 同時二軸延伸後のフィルムは、熱処理ゾーンにおいて、熱処理することが好ましい。熱処理温度は、140～215℃であることが好ましく、170～213℃であることがより好ましく、190～210℃であることがさらに好ましい。熱処理温度が140℃未満であると、得られる二軸延伸フィルムは、熱収縮率が大きくなり、一方、熱処理温度が215℃を超えると、二軸延伸ポリアミドフィルムの機械特性が低下する傾向がある。

熱処理ゾーンは、熱処理温度の異なる複数のゾーンにより構成されていることが好ましく、延伸直後のフィルムが入る熱処理ゾーン前半部は、熱処理温度を比較的低温とし、熱処理ゾーン後半部にかけて熱処理温度を高くすることが好ましい。このように、熱処理ゾーンの後半部の熱処理温度を、前半部の熱処理温度よりも高くすることで、二軸延伸ポリアミドフィルムのボーイング現象を低減することができる。

[0026] 二軸延伸ポリアミドフィルムは、上記熱処理工程において、フィルムの縦横方向に0.3～7.0%、好ましくは1.0～6.0%、より好ましくは2.0～5.0%の弛緩処理を行うことが好ましい。この弛緩処理を行うことによって、二軸延伸ポリアミドフィルムの寸法安定性を高めることができる。

[0027] 本発明の二軸延伸ポリアミドフィルムは、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等の熱封かん性フィルムと貼り合せた後、袋状に熱封かんを行うことで、包装袋を作成することができる。

本発明の包装袋は、特に食品、飲料等の包装袋として好適に用いることができる。特に、包装袋を構成する二軸延伸ポリアミドフィルムが耐衝撃性に優れているため、内容物を充填した後の包装袋は、耐衝撃性が向上しており、落袋時の破袋の懸念が低減されたものとなる。また、包装袋を構成する二軸延伸ポリアミドフィルムが寸法安定性に優れているため、印刷時の色合わせでのズレが抑制されており、包装袋は、ひねりや反りが低減されたものと

なる。さらには、二軸延伸ポリアミドフィルムの耐衝撃性が向上しているのに加え、包装袋としての寸法安定性も向上しているため、これらが相乗的に作用し、包装袋は、破袋等の懸念が大幅に低減されたものとなっている。

実施例

[0028] 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0029] 特性の測定は下記方法によりおこなった。

(1) 相対粘度

ポリアミド樹脂を96%硫酸に濃度1.0g/dlとなるよう溶解させた試料溶液(液温25℃)を、ウベローデ型粘度計を用いて測定した。

[0030] (2) 吸水率

未延伸フィルムから切り出したサンプル片の質量Wと、それを減圧下80℃で24時間乾燥した後の質量Wdから次式により求めた。

$$\text{吸水率 (\%)} = (W - W_d) / W \times 100$$

[0031] (3) 引張破断強度

JIS K 7127に準じて23℃×50%RH雰囲気にて引張破断強度を測定した。試験片幅は10mm、引張速度は500mm/minとした。

[0032] (4) 熱水収縮率の斜め差

実施例、比較例において得られた、幅2300mmの二軸延伸ポリアミドフィルムの中央部から左右に各1000mmの位置において、フィルムの横方向(TD)を0度とした時に、0度に対し斜め45度と135度の方角を長手方向として、それぞれ短冊状の試験片を採取した。なお、試験片の寸法は幅10mm×長さ100mmとした。

得られた斜め45度方向の試験片および斜め135度方向の試験片について、それぞれ100℃熱水中で5分間、熱水処理した。

23℃、50%RH下、2時間放置した後、試験片の長さ方向の寸法を測定し、下記式により、斜め45度方向の試験片の熱水収縮率、および斜め1

35度方向の試験片の熱水収縮率を求め、さらに各々の熱水収縮率の差の絶対値により、フィルムの中央部から左右に各1000mmの位置における熱水収縮率の斜め差をそれぞれ算出し、それらを平均した。なお、下記式において、原長とは熱水処理を行う前の試験片の長さであり、本発明においては原長（ L_{045} ）、原長（ L_{0135} ）は、ともに100mmである。

$$\text{斜め45度方向の熱水収縮率 (\%)} = \{ \text{原長 (} L_{045} \text{)} - \text{熱水処理後長 (} L_{45} \text{)} \} / \text{原長 (} L_{045} \text{)} \times 100$$

$$\text{斜め135度方向の熱水収縮率 (\%)} = \{ \text{原長 (} L_{0135} \text{)} - \text{熱水処理後長 (} L_{135} \text{)} \} / \text{原長 (} L_{0135} \text{)} \times 100$$

$$\text{熱水収縮率の斜め差 (\%)} = | (\text{斜め45度方向の熱水収縮率}) - (\text{斜め135度方向の熱水収縮率}) |$$

[0033] (5) 衝撃強度

幅2300mmの二軸延伸ポリアミドフィルムの中央部から左右に各1000mmの位置からそれぞれフィルム片を採取し、リング状の金属板にはさんで固定し、直径7cmφの円形フィルム試験片をそれぞれ作成した。フィルムインパクトテスター（東洋精機社製）を使用し、-5℃の雰囲気下で、円形フィルム試験片の打ち抜きに要した衝撃強度をそれぞれ測定し、平均した。測定には、重量30kg、直径12.7mmφ（0.5インチφ）のインパクトヘッドを用いた。衝撃強度の測定前にフィルムの厚みを測定しておき、15μmの厚みに換算した値を衝撃強度とした。

[0034] (6) ボーイング量（B量）

幅700mmの未延伸フィルムにおいて、縦方向（MD）に対して直角方向（横方向、TD）に線を引き、延伸後に弓形に変形した線の変形量の最大位置（フィルム中央部）から、もとの線のところまでの距離（H）を測定した。この距離（H）とフィルム幅（W）とから、次式によってボーイング量（B量）を求めた。B量は小さいほど好ましい。

$$\text{B量 (\%)} = H / W \times 100$$

H：変形量の最大位置からもとの線までの距離（mm）

W：延伸後のフィルム幅（mm）

[0035] （7）落袋試験

幅2300mmの二軸延伸ポリアミドフィルムの中央部から左右に各1000mmの位置からフィルム片を採取した。フィルム片のコロナ処理面に、DICグラフィックス社製ディックドライLX500（ポリウレタン系の主剤）／KR90S（ポリイソシアネート系の硬化剤）の組み合わせからなる接着剤層を乾燥膜厚3 μ mになるよう塗布し、厚さ50 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製RXC-22）のコロナ面と接着剤面をニップ温度50℃でラミネートし、40℃×72hrのエージング処理を行い、ラミネートフィルムを得た。得られたラミネートフィルムからMD300mm×TD200mmのラミネートフィルムを切り出した後に半折し、シール幅10mmでインパルスシーラーを用いて4方をシールして、水400mlの入った外寸200mm×150mmの包装袋を作成した。

作成した包装袋を5℃環境で24hr放置した後、5℃環境で1.5mの高さから落下させ、破袋あるいは水漏れを起こした袋の個数を調べた。なお、評価は5袋の包装袋で実施した。

[0036] 実施例1

96%濃硫酸中、25℃で測定した相対粘度3.0のポリアミド6を用いて、温度260℃でTダイより熔融押出しし、15℃のドラム上で冷却して厚さ150 μ mの実質的に無配向の未延伸フィルムを得た。

続いて、この未延伸フィルムを吸水率0.5質量%で、リニアモーター駆動の同時二軸延伸機に導き、60℃で予熱後、延伸温度65℃条件下、縦延伸倍率3.0倍、横延伸倍率3.3倍に同時二軸延伸した。この際、リニアモーターのドライバの周波数を調整して、縦延伸倍率軌跡を図2に示すような軌跡とした。すなわち、延伸倍率を正規化して、延伸開始点での正規化延伸倍率を0、延伸終了点での正規化延伸倍率を1としたときに、延伸行程中のフィルム縦方向に沿った任意の点において、正規化縦延伸倍率が正規化横延伸倍率以上の値を示すように設定をした。

次に、前半部が205℃に、後半部が212℃に設定された熱処理ゾーンで熱処理し、フィルムの縦横方向にそれぞれ2.0%の弛緩処理を施し、片面にコロナ放電処理を行い、幅2300mm、厚さ15μmの同時二軸延伸ポリアミドフィルムを得た。

[0037] 実施例2～10、比較例1～4

表1のように各種条件を変更した以外は実施例1と同様に行い、厚さ15μmの同時二軸延伸ポリアミドフィルムを得た。

[0038] 得られた同時二軸延伸ポリアミドフィルムについて、各種評価を行った結果を表1に示す。

[0039]

[表1]

	ポリアミド 樹脂 相対粘度	未延伸 フィルム 吸水率	延伸条件					熱処理条件			特性				
			延伸倍率			延伸 軌跡	延伸 温度 ℃	延伸 温度 ℃	熱処理 前半部 ℃	熱処理 後半部 ℃	衝撃 強度 J	引張破断 強度 (MD/TD) MPa	熱水 収縮率 斜め差 %	B量 %	破袋率 (破袋 /全数)
			MD	TD	MD × TD										
実施例	1	3.0	0.5	3	3.3	9.9	図2	65	205	212	1.2	200/210	1.5	5.0	0/5
	2	3.1	0.5	3	3.3	9.9	図2	65	205	212	1.2	200/210	1.5	5.0	0/5
	3	2.8	0.5	3	3.3	9.9	図2	65	205	212	1.2	200/210	1.5	5.0	1/5
	4	3.0	1.0	3	3.3	9.9	図2	65	205	212	1.0	190/200	1.0	5.0	0/5
	5	3.0	0.5	3	3.6	10.8	図2	70	205	212	1.2	190/240	1.8	5.5	0/5
	6	3.0	0.5	3	2.5	7.5	図2	60	205	212	1.0	200/160	1.3	4.8	0/5
	7	3.0	0.5	2.5	3.3	8.3	図2	60	205	212	1.0	160/200	1.4	5.0	0/5
	8	3.0	0.5	2.5	2.5	6.3	図2	55	205	212	1.0	150/150	0.8	4.5	0/5
	9	3.0	0.5	3	3.3	9.9	図1	65	205	212	1.1	200/210	2.5	6.5	0/5
	10	3.0	0.5	3	3.3	9.9	図3	65	205	212	1.3	200/210	1.2	4.8	0/5
比較例	1	2.7	0.5	3	3.3	9.9	図3	65	205	212	0.6	140/160	1.5	5.0	5/5
	2	3.15	0.5	3	3.3	9.9	図3	65	205	212	1.2	220/230	3.5	7.0	1/5
	3	3.0	4	3	3.3	9.9	図1	170	205	212	0.7	180/190	1.2	5.0	4/5
	4	3.0	4	3	3.3	9.9	図2	170	205	212	0.9	180/190	1.0	4.9	2/5

実施例

比較例

[0040] 実施例1～10で得られた二軸延伸ポリアミドフィルムは、ボーイング現象が低減され、耐衝撃性が向上し、熱水収縮率の斜め差が小さいものであり、この二軸延伸ポリアミドフィルムから作成された包装袋は、落袋試験において破袋あるいは水漏れすることが極めて少なかった。

[0041] 比較例 1 では、相対粘度が本願発明で規定する下限値未満であるポリアミド樹脂を用いたため、得られた二軸延伸ポリアミドフィルムは、衝撃強度が低下し、作成した包装袋は、落袋試験において破袋率が高いものであった。

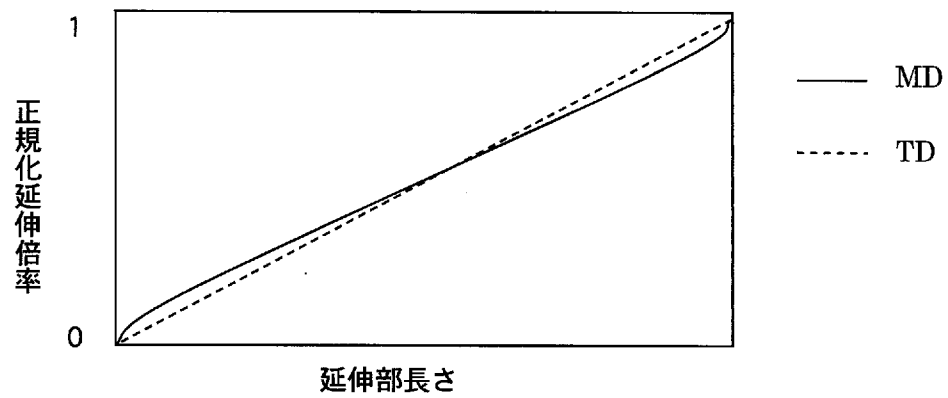
比較例 2 では、相対粘度が本願発明で規定する上限値を超えたポリアミド樹脂を用いたため、得られた二軸延伸ポリアミドフィルムは、ボーイング量が大きく、熱水収縮率の斜め差が大きいものであり、衝撃強度は十分であったが、作成した包装袋は、落袋試験において破袋が発生した。

比較例 3、4 では、吸水率が本願発明で規定する範囲を超える未延伸ポリアミドフィルムを二軸延伸したため、得られた二軸延伸フィルムは、衝撃強度が低下し、作成した包装袋は、破袋率が高いものであった。

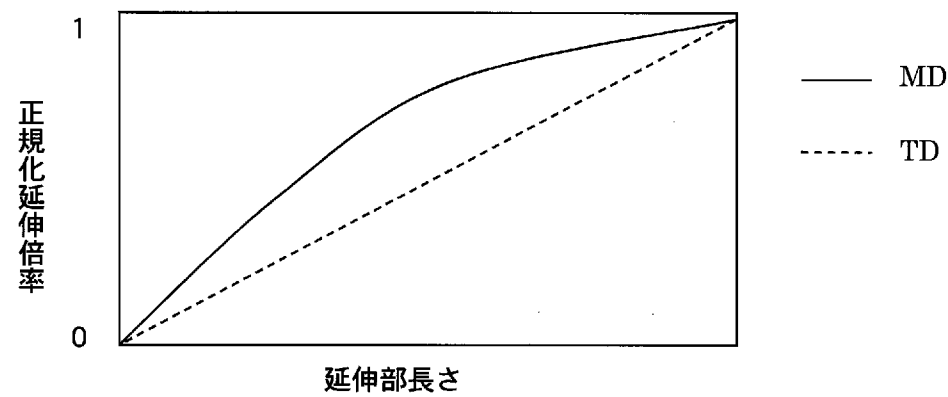
請求の範囲

- [請求項1] 相対粘度が2.8～3.1であるポリアミド樹脂を延伸してなる二軸延伸ポリアミドフィルムであって、
－5℃の条件下で測定される衝撃強度が1.0J以上であり、かつ
100℃熱水中、5分間の熱水処理後に測定される、フィルムの横方向（TD）に対して45度方向の熱水収縮率と135度方向の熱水収縮率との差の絶対値で表される熱水収縮率の斜め差が2.5％以下であることを特徴とする二軸延伸ポリアミドフィルム。
- [請求項2] 請求項1記載の二軸延伸ポリアミドフィルムを製造するための方法であって、吸水率が1質量％以下である未延伸フィルムを同時二軸延伸することを特徴とする二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。
- [請求項3] 同時二軸延伸における縦延伸倍率が2.5倍以上であり、かつ縦延伸倍率と横延伸倍率の積で表される面積倍率が7倍以上であることを特徴とする請求項2記載の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。
- [請求項4] 同時二軸延伸後に、熱処理ゾーンにて140～215℃の熱処理温度で熱処理を実施し、かつ熱処理ゾーンの後半部の熱処理温度を、前半部の熱処理温度よりも高くすることを特徴とする請求項2または3記載の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。
- [請求項5] 同時二軸延伸を、リニアモーター方式で駆動するテンターで実施することを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の二軸延伸ポリアミドフィルムの製造方法。
- [請求項6] 請求項1記載の二軸延伸ポリアミドフィルムを用いた包装袋。

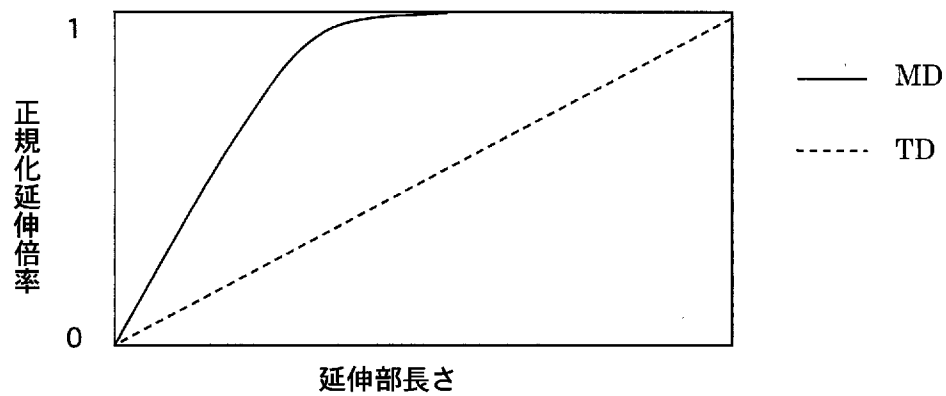
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C55/16(2006.01) i, B65D30/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C55/16, B65D30/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y —	JP 2000-198139 A (Unitika Ltd.), 18 July 2000 (18.07.2000), claim 3; paragraphs [0002], [0014] to [0022] (Family: none)	1-4, 6 5
Y	JP 2002-370278 A (Unitika Ltd.), 24 December 2002 (24.12.2002), paragraphs [0017], [0019] to [0022] (Family: none)	5
Y	JP 2010-076159 A (Unitika Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraph [0058] & US 2010/0221554 A1 & EP 2223791 A1 & WO 2009/060618 A1 & CN 101842219 A & TW 200927455 A	5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March 2015 (17.03.15)

Date of mailing of the international search report
31 March 2015 (31.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-081616 A (Unitika Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraphs [0001], [0033], [0044], [0056] to [0065] (Family: none)	1, 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C55/16(2006.01)i, B65D30/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C55/16, B65D30/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y —	JP 2000-198139 A（ユニチカ株式会社）2000.07.18, 請求項3、段落 [0002]、[0014] - [0022]（ファミリーなし）	1-4, 6 5
Y	JP 2002-370278 A（ユニチカ株式会社）2002.12.24, 段落 [0017]、[0019] - [0022]（ファミリーなし）	5
Y	JP 2010-076159 A（ユニチカ株式会社）2010.04.08, 段落 [0058] & US 2010/0221554 A1 & EP 2223791 A1 & WO 2009/060618 A1 & CN 101842219 A & TW 200927455 A	5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大塚 徹

4 R

3 9 4 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-081616 A (ユニチカ株式会社) 2008.04.10, 段落 [0001]、[0033]、[0044]、[0056] – [0065] (ファミリーなし)	1, 6