

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3801824号
(P3801824)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 27/34 (2006.01) B 3 2 B 27/34
B 3 2 B 9/00 (2006.01) B 3 2 B 9/00 A

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平11-330212	(73) 特許権者	000003160 東洋紡績株式会社
(22) 出願日	平成11年11月19日(1999.11.19)		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(65) 公開番号	特開2001-145989(P2001-145989A)	(72) 発明者	米田 茂 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(43) 公開日	平成13年5月29日(2001.5.29)	(72) 発明者	藤田 伸二 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
審査請求日	平成15年7月22日(2003.7.22)	(72) 発明者	向山 幸伸 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	伊関 清司 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A / B、A / B / A、または A / B / C の層構成であるポリアミドフィルムであり、かつ、A 層に用いられるポリアミド樹脂組成物は、下記に示す X 及び Y からなる組成物からなる組成物、または X 単独からなる組成物からなり、B 層に用いられるポリアミド樹脂組成物は Y 単独からなる組成物、Y 及び X からなる組成物、Y 及び Z からなる組成物、又は X、Y、及び Z からなる組成物のいずれか一種の組成物からなり、C 層に用いられるポリアミド樹脂組成物は、X 単独なる組成物、X 及び Y 又は Y からなる組成物からなる (A 層とは必ずしも同じにならない) ポリアミドフィルムの少なくとも一方の A 層上に接着改質層と更にその上に金属酸化物薄膜層からなるガスバリア層が形成され、前記金属酸化物薄膜層上にポリオレフィフィルムを積層したフィルムであるガスバリア性積層フィルムであって、前記ポリアミドフィルムの 95 熱水浸漬後中の熱水浸漬前に対する面積変化率が 2.0% 以下であり、かつ熱水より取り出した後の熱水浸漬前に対する面積変化率が -6.0% 以上であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

(X) : テレフタル酸及び / 又はイソフタル酸と脂肪族ジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分 (a)、アジピン酸とメタキシリレンジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分 (b)、脂肪族ポリアミド系樹脂 (c) の混合体 / 及び共重合体で、(a) 及び (b) 成分の合計が 10 重量% 以上である。

(Y) : 脂肪族ポリアミド系樹脂 (Z) : 耐屈曲疲労性改良剤

【請求項2】

請求項1記載の接着改質層がポリアミドフィルムの製膜工程において、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布、乾燥後、前記フィルムを更に、一軸またはそれ以上延伸後、熱固定することによって形成されることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項3】

請求項1記載の接着改質層が、疎水性ポリエステル系樹脂に重合性不飽和単量体がグラフトされた自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体であって、かつ前記重合性不飽和単量体が酸無水物を含有するモノマーを少なくとも1種含むことを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項4】

請求項1記載の金属酸化物薄膜層が、酸化珪素と酸化アルミニウムの混合物であって、酸化珪素と酸化アルミニウムの混合物中の酸化アルミニウムが5重量%以上45重量%以下であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生鮮食品、加工食品、医薬品、医療機器、電子部品等の包装用フィルムにおいて重要な特性とされるガスバリア性や防湿性に優れ、且つ透明性および取扱性に優れた積層フィルムまたはシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

20

近年、食品の流通形態や食生活の変革によって食品の包装形態も大幅に変わってきており、包装用のフィルムやシート（以下フィルムで代表する）に対する要求特性はますます厳しくなっている。

流通販売過程における温度や湿分、酸素、紫外線、更には細菌やカビ等の微生物の影響による製品の品質低下は、販売上の損失を招くのみならず食品衛生面からも大きな問題である。このような品質低下を防止する方法として、従来は酸化防止剤や防腐剤等を食品に直接添加していたが、最近では、消費者保護の立場から食品添加物の規制が厳しくなり、添加量の減少もしくは無添加が求められており、このような状況の下で、気体や水分の透過度が小さく、しかも冷凍加工や煮沸処理、レトルト処理等によっても食品としての品質低下を起こさない様な包装フィルムへの要望が高まっている。

30

【0003】

即ち魚肉、畜肉、貝類等の包装においては、蛋白質や油脂等の酸化や変質を抑制し、味や鮮度を保持することが重要であり、そのためには、ガスバリア性のよい包装材を用いて空気の透過を遮断することが望まれる。しかもガスバリア性フィルムで包装すると、内容物の香気が保持されると共に水分の透過も阻止されるので、乾燥物では吸湿劣化が抑制され、含水物の場合は水分の揮発による変質や固化が抑制され、包装時の新鮮な風味を長時間維持することが可能となる。

【0004】

こうした理由から、かまぼこ等の練り製品、バター、チーズ等の乳製品、味噌、茶、コーヒー、ハム・ソーセージ類、インスタント食品、カステラ、ビスケット等の菓子類の包装フィルムにおいては、前記ガスバリア性や防湿性が極めて重要な特性とされている。これらの特性は食品包装用フィルムに限られるものではなく、無菌状態での取扱いが必要とされる医療品、あるいは防錆性が必要な電子部品などの包装用フィルムとしても極めて重要となる。

40

【0005】

ガスバリア性に優れたフィルムとしては、プラスチックフィルム上にアルミニウム等の金属箔を積層したものの、塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体をコーティングしたものが知られている。また、無機質薄膜を利用したものとして、酸化珪素や酸化アルミニウム等の蒸着膜を積層したものも知られている。

実際に使用する形態としては、印刷層、さらに接着剤を設けた上へ、ドライラミネート法

50

によってシーラント層を設けるか、あるいは押出ラミネート法によりシーラント層を設けるなどしてポリアミドフィルムの積層体とし、該積層体を用いて袋を作成し内容物を充填後開口部をヒートシールして、たとえば味噌や醤油などの調味料、スープやレトルト食品等の水分含有食品あるいは薬品など包装して一般消費者に提供している。

【0006】

上記の様な従来のガスバリア性フィルムには、それぞれ次の様な問題点が指摘されている。ガスバリア層としてアルミニウム箔を積層したものは、経済性やガスバリア性において優れたものではあるが、不透明であるため包装した時に内容物が見えず、またマイクロ波を透過しないため電子レンジによる処理ができない。

また、塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体をコーティングしたものは、水蒸気や酸素等に対するガスバリア性が十分でなく、特に高温処理による性能低下が著しい。しかも塩化ビニリデン系については、焼却時の塩素ガスの発生等により大気汚染を招くことも懸念される。

10

【0007】

そこで、ガスバリア層として酸化珪素や酸化アルミニウム等の無機質蒸着層を形成した樹脂フィルムが提案された。酸化珪素や酸化アルミニウム等が蒸着される基材フィルムとしては、従来より寸法安定性の良いポリエステルフィルム(PET)が使用されてきた。構成としてはPET/蒸着層/接着層/PET/接着層/未延伸ポリプロピレン(CPP)の様な積層構造とするのが通例となっているが、この様な積層構造のフィルムでは、落下衝撃に対する強度不足が問題となる。

20

【0008】

一方、PET/蒸着層/接着層/延伸ナイロン(ONY)/接着層/未延伸ポリプロピレン(CPP)の様な積層構造の場合、ナイロンの収縮により煮沸処理やレトルト処理後のガスバリア性が劣化するという問題が生じてくる。

そこで高温熱水処理時の収縮率を低減させたナイロンを積層したフィルム(特開平7-276571)が提案されている。しかし、積層するフィルムが多くなるため製造工程や搬送・保管時のプロセスが繁雑になるので経済性に劣ることや、フィルムが厚くなるため取り扱いが困難になるなど実用にそぐわない。

ナイロンフィルムを蒸着基材として使用したガスバリア性フィルムが検討されたが、ナイロンフィルムは吸湿や加熱による寸法変化が大きいためバリア性が不安定であり、特に煮沸処理やレトルト処理後のガスバリア性が劣化するという問題が生じてくる。

30

【0009】

そこでガスバリア性向上対策として、加熱処理により予め収縮率を低減させた延伸ナイロンを蒸着基材として使用した積層フィルム(特公平7-12649)が提案されている。しかし、製造工程や搬送・保管時のプロセスが繁雑になるため実用にそぐわない。また、高温処理時の収縮率が小さいナイロン(特公平7-12649号では、120で5分間加熱したときの縦方向及び横方向の寸法変化率の絶対値の和が2%以下)であっても、高温熱水処理である煮沸処理では優れたガスバリア性を維持できない。

また、ナイロンフィルムを蒸着基材に用いた場合、ナイロンフィルムと蒸着層の間に水が浸入すると層間の接着力が著しく低下し、包装袋として用いたとき破袋の原因となるだけでなくガスバリア性の低下にもつながると考えられる。

40

【0010】

この様に酸化珪素や酸化アルミニウム等の無機質蒸着層を設けた積層構造のガスバリア性フィルムは強度が必ずしも十分でなく、また煮沸処理やレトルト処理によるガスバリア性の劣化が指摘される。

【0011】

この他、透明で内容物を透視することができ且つ電子レンジへの適用が可能なガスバリアフィルムとして、特公昭51-48511号には、合成樹脂基材の表面にSiO_x系(例えばSiO₂)を蒸着したガスバリアフィルムが提案されている。ところが、ガスバリア性の良好なSiO_x系(x=1.3~1.8)蒸着膜はやや褐色を有しており、透明ガ

50

スパリアフィルムとしては、品質において十分なものとは言えない。

【0012】

特開昭62-101428号には、酸化アルミニウムを主体とする無機質蒸着層を設けたものが記載されているが、これはガスバリア性が不十分であるばかりでなく、耐屈曲性の問題もある。

また耐煮沸性や耐レトルト性を有するガスバリア層として $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系の例として特開平2-194944に提案されているものもあるが、 Al_2O_3 と SiO_2 を積層したものであり、ガスバリア層の形成が煩雑で且つ大掛かりな装置を必要とする。しかもこれら無機質薄膜をガスバリア層とするフィルムも、ガスバリア特性と耐屈曲性を両立させるという観点からすると依然として不十分と言わざるを得ない。即ち優れた耐煮沸性や耐レトルト性を与えるには、ある程度以上(例えば2,000程度以上)の膜厚が要求されるのに対し、膜厚を厚くすると耐屈曲性が劣化して落下衝撃に耐えなくなるといった問題があり、十分なガスバリア性や防湿性を備え、且つ耐煮沸性や耐レトルト性も良好であり、更には耐屈曲性に優れ落下衝撃にも十分に耐え得る様なガスバリアフィルムは現在のところ提案されていない。

10

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる事情に着目してなされたものであり、その目的は、優れた透明性とガスバリア性、接着性を有し、煮沸処理や印刷工程後においてもその優れたバリア性を損なうことがなく、また、耐屈曲性も良好で落下衝撃にも十分に耐える強度特性を備え、更には熱封緘性にも優れたガスバリア性積層フィルムまたはシートを経済的に提供することある。

20

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み、本発明者らは鋭意研究の結果ついに本発明に達した。すなわち、本発明の課題は下記の達成手段により解決される。

【0015】

上記目的を達成するため、本発明のガスバリア性積層フィルムは、ポリアミドフィルムの少なくとも片面に接着改質層と更にその上に金属酸化物薄膜層からなるガスバリア層が形成され、前記金属酸化物薄膜層上にポリオレフィンフィルムを積層したフィルムであるガスバリア性積層フィルムであって、前記ポリアミドフィルムの95熱水浸漬後中の熱水浸漬前に対する面積変化率が2.0%以下であり、かつ熱水より取り出した後の熱水浸漬前に対する面積変化率が-6.0%以上であることを特徴とする。

30

【0016】

この場合において、前記接着改質層が、ポリアミドフィルムの製膜工程において、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布、乾燥後、前記フィルムを更に、一軸またはそれ以上延伸後、熱固定することによって形成されることを特徴とすることができる。

【0017】

また、この場合において、前記接着改質層が、疎水性ポリエステル系樹脂に重合性不飽和単量体がグラフトされた自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体であって、かつ前記重合性不飽和単量体が酸無水物を含有するモノマーを少なくとも1種含むことを特徴とすることができる。

40

【0018】

さらにまた、この場合において、前記ポリアミドフィルムがA/B、A/B/A、またはA/B/Cの層構成であって、少なくとも一方のA層上に金属酸化物薄膜層が積層されていることを特徴とすることができる。

【0019】

さらにまた、この場合において、前記のA層に用いられるポリアミド樹脂組成物は、下記に示すX及びYからなる組成物からなる組成物、またはX単独からなる組成物からなり、B層に用いられるポリアミド樹脂組成物はY単独からなる組成物、Y及びXからなる組成物、Y及びZからなる組成物、又はX、Y、及びZからなる組成物のいずれか一種の組成

50

物からなり、C層に用いられるポリアミド樹脂組成物は、X単独なる組成物、X及び/又はYからなる組成物からなる(A層とは必ずしも同じにならない)ことを特徴とすることができる。

(X): テレフタル酸及び/又はイソフタル酸と脂肪族ジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分(a)、アジピン酸とメタキシリレンジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分(b)、脂肪族ポリアミド系樹脂(c)の混合体/及び共重合体で、(a)及び(b)成分の合計が10重量%以上である。

(Y): 脂肪族ポリアミド系樹脂

(Z): 耐屈曲疲労性改良剤

【0020】

さらにまた、この場合において、前記金属氧化物薄膜層が、酸化珪素と酸化アルミニウムの混合物であって、酸化珪素と酸化アルミニウムの混合物中の酸化アルミニウムが5重量%以上45重量%以下であることを特徴とすることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明で規定する各層構成材について詳細に説明すると共に、上記特性を定めた理由について詳述する。

【0022】

(基層ポリアミドフィルム)

本発明において、ポリアミドフィルムの95熱水浸漬後中の熱水浸漬前に対する面積変化率が2.0以下であり、かつ熱水より取り出した後の熱水浸漬前に対する面積変化率が-6.0%以上であることである。

【0023】

ポリアミドフィルムの面積変化率が、この範囲にあるとき、無機蒸着層の割れ・剥離などが抑えられると考えられ、良好なバリア性を得ることができる。

【0024】

これらの範囲を超えると、煮沸処理中、または、レトルト処理中に二軸配向ポリアミドフィルムのガスバリア層を構成する無機質蒸着層に変形応力を生じしめ、該無機質蒸着層の破壊もしくは剥離を生じさせる原因となり、煮沸処理後、または、レトルト処理後において、優れたガスバリア性を持続することが出来ないため好ましくない。

【0025】

また、これらのポリアミドにその性質を損なわない範囲で少量の各種耐ブロッキング剤、帯電防止剤、安定剤等の作用効果の分かった公知の物質を含有してよい。

【0026】

また、本発明で使用される耐屈曲疲労性改良剤としては、ブロックポリエステルアミド、ブロックポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、変性エチレンプロピレンゴム、変性アクリルなどのエラストマーやエチレン/アクリレート共重合体を混合配合することが出来る。

【0027】

本発明で使用される脂肪族ポリアミドとしては、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン612、ナイロン46、テレフタル酸または/及びイソフタル酸と脂肪族ジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分、アジピン酸とメタキシリレンジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂およびこれらの共重合体、ブレンド物等が挙げられるが、ナイロン6およびナイロン66が好ましい。

また、これらのポリアミドにその性質を損なわない範囲で少量の各種耐ブロッキング剤、帯電防止剤、安定剤等の作用効果の分かった公知の物質を含有してよい。

【0028】

また、本発明で使用される耐屈曲疲労性改良剤としては、ブロックポリエステルアミド、ブロックポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、変性エチレンプロピレンゴム、変性アクリルなどのエラストマーやエ

10

20

30

40

50

チレン/アクリレート共重合体を混合配合することが出来る。

【0029】

本発明のポリアミドフィルムは、未延伸フィルムと延伸フィルムのどちらでも使用することができるが、フィルムの加工適性を向上させる為に一軸又は二軸方向に延伸して使用することが望ましい。延伸方法としては、テンター式逐次二軸延伸方法、テンター式同時二軸延伸方法、チューブラー法などの公知の方法を用いることができる。

【0030】

本発明において、基層を構成するポリアミドフィルムは、A/B、A/B/A、またはA/B/Cの層構成の積層ポリアミドフィルムであることが好ましい。カールの点から、対称層構成であるA/B/A構成が特に好ましい。

10

【0031】

二軸配向ポリアミドフィルムの各層の厚み比率は、A層、またはA層及びC層を5～50%とすることが好ましく、さらに好ましくは10～40%であり、特に好ましくは12～35%である。二種三層のA/B/A構成の場合は、前記記載の表層のA層の厚み比率は、両表層の厚み比率の和を意味し、三種三層のA/B/C構成の場合は、前記記載の表層のA層及びC層の厚み比率は、両表層の厚み比率の和を意味する。A層、またはA層及びC層の厚み比率が5%未満では、寸法安定性が不十分となり、酸素透過度が悪化するため好ましくない。一方、A層、またはA層及びC層の厚み比率が50%を超えると、耐屈曲疲労性が悪化し、ピンホール数が増加するため好ましくない。

【0032】

A層に用いられるポリアミド樹脂組成物は、下記に示すXからなる組成物からなり、B層に用いられるポリアミド樹脂組成物はY単独からなる組成物、Y及びXからなる組成物、Y及びZからなる組成物、又はX、Y、及びZからなる組成物のいずれか一種の組成物からなり、

20

C層に用いられるポリアミド樹脂組成物は、X単独なる組成物、X及びYからなる組成物、又はX、Y、及びZからなる組成物のいずれか一種の組成物からなる。(A層とは必ずしも同じにならない)ことを特徴とする

【0033】

(X)：テレフタル酸または/及びイソフタル酸と脂肪族ジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分(a)、アジピン酸とメタキシリレンジアミンからなる芳香族ポリアミド樹脂成分(b)、脂肪族ポリアミド系樹脂(c)の混合体/及び共重合体で、(a)及び(b)の比が10重量%以上である。

30

(Y)：脂肪族ポリアミド系樹脂

(Z)：耐屈曲疲労性改良剤

【0034】

上記のような積層ポリアミドフィルムを用いた包装材料は、ボイル処理においても無機蒸着層と積層ポリアミドフィルム表面の界面における水の進入が少ない。

したがって、無機蒸着層の積層ポリアミドフィルム表面からの剥離・浮きあるいは無機蒸着層の化学変化による劣化が抑制されると考えられる。

さらに、A層の硬度が大きいため無機蒸着層は緻密で欠陥の少ないものとなると考えられる。そのため、ボイル時・後の積層フィルムのある程度の寸法変化にもかかわらず、良好なバリア性が維持される。

40

【0035】

前記積層ポリアミドフィルムは、A/B、A/B/A、またはA/B/Cの層構成を有する実質的に未配向のポリアミドシートを縦2段延伸し、続いて横延伸し、更に熱固定することからなる二軸配向ポリアミドフィルムが好ましい。

【0036】

すなわち、実質的に未配向のポリアミドシートを縦延伸するにあたり、第1段目の延伸を施し、Tg以下に冷却することなく、引続き第2段目の延伸を行い、しかるのち3.0倍以上5.0倍以下、好ましくは、3.5倍以上4.2倍以下の倍率で横延伸し、更に熱固

50

定することからなる二軸配向ポリアミドフィルムである。これらの縦延伸には、熱ロール延伸、赤外線輻射延伸等の公知の縦延伸方法を用いてよい。

【0037】

次に、本発明の積層二軸配向ポリアミドフィルムを好適に製造する方法について、詳細に説明する。

本発明のポリアミド系積層フィルムは公知の製造方法により製造することができる。すなわち、各層を構成する重合体を別々の押出し機を用いて溶融し、共押し出し、口金より回転ドラム上にキャストして急冷固化しポリアミドシートを得る方法、各層を構成する重合体をラミネートにより積層する方法、およびこれらを組み合わせた方法などをとることができる。このポリアミドシートは、実質的に未配向状態である。

10

【0038】

この未延伸ポリアミドシートを、まず $T_g + 10$ 以上、 $T_c + 20$ 以下の温度で、 $1.1 \sim 3.0$ 倍に第1段延伸する。 1.1 以下では、延伸効果が現れず、また、 3.0 を越えると配向結晶化が進行し、後述する第2段延伸での延伸応力が高くなり破断したり、あるいは横延伸での破断につながるため好ましくない。より好ましくは、 $1.5 \sim 2.5$ 倍である。延伸温度は、 $T_g + 10$ 未満では、ネッキングを生じ厚み斑が増大しやすくなり、 $T_c + 20$ を越えると熱結晶化が著しく進行し、横延伸で破断しやすくなり好ましくない。より好ましくは、 $T_g + 20 \sim T_c + 10$ である。

【0039】

この第1段延伸後、引続き第2段延伸をするわけであるが、その間のシート温度を如何にするかが本発明の特徴の1つである。すなわち、強制的に冷却するのではなく加熱保温し、しかも第2段延伸の予熱あるいは延伸のための加熱を兼用することにある。強制的に冷却し、更に第2段延伸のために再加熱すると熱結晶化が著しく進行し、横延伸応力が増大し、破断が頻発し好ましくない。 T_g 以下に冷却しないこの加熱保温の区間でも熱結晶化は進行するが、前述の強制冷却、再加熱に比べると甚だ遅く実用上問題とはならない。

20

【0040】

次に、このシートを総合縦延伸倍率が、 $3.1 \sim 4.0$ 倍となるように第2段延伸する。 3.1 倍未満であると横延伸応力が低下し破断が少なくなるものの、縦方向強度が小さくなり、 4.0 倍を越えると横延伸応力が著しく増加し破断が頻発し好ましくない。総合縦延伸倍率は、 $3.3 \sim 3.7$ 倍とすることが好ましい。

30

【0041】

第2段目の縦延伸温度は、 $T_g + 10 \sim T_c + 20$ である。 $T_g + 10$ 未満では、横延伸応力が著しく増加し破断が頻発し好ましくなく、 $T_c + 20$ を越えると厚み斑が大きくなり、かつ熱結晶化が著しく進行し、横延伸応力が増大し、破断が頻発し好ましくない。より好ましくは $T_g + 20 \sim T_c + 10$ である。

【0042】

このようにして得られた一軸配向ポリアミドフィルムを、ステンターを使用して、 $100 \sim$ 融点未満の温度で $3.0 \sim 5.0$ 倍横延伸し、次いで熱固定し巻き取る。好ましくは、横延伸温度が $100 \sim 180$ であり、横延伸倍率は $3.5 \sim 4.2$ 倍である。横延伸温度が低すぎると横延伸性が悪化（破断発生）し、高すぎると厚み斑が悪くなる。横延伸の延伸倍率においては、3倍以上にしなければ、横方向の強度が低くなる。

40

【0043】

このように、該 A / B、該 A / B / A、または該 A / B / C の層構成の実質的に未配向のポリアミドシートの縦延伸を2段階に分け、第1段延伸実施後、 T_g 以下に冷却することなく、引続き第2段延伸を施し、次いで横延伸、熱固定を行うことによって、95 熱水浸漬後中の熱水浸漬前に対する面積変化率が2.0%以下であり、かつ熱水より取り出した後の熱水浸漬前に対する面積変化率が-6.0%以上である積層ポリアミドフィルムを得ることができる。

【0044】

この理由は、縦延伸を2段階行うことにより、シート表面が熱履歴を受け熱結晶化が適度

50

に促進され、得られた二軸配向ポリアミドフィルムの表面結晶化が促進され、前記二軸配向ポリアミドフィルムの吸湿性が低減し、熱水浸漬時及び該熱水解放後の寸法変化が低減されるためと考えられる。また、同時に、縦延伸を２段階に分割することによる延伸応力の削減効果のみならず、第１延伸と第２延伸のあいだを加熱保温することにより、強制冷却から再加熱時に生ずるポリアミド特有の水素結合による結晶化促進作用を防止し、更に第１段延伸後シート配向緩和作用を引出し、横延伸前の１軸配向フィルムの構造を緩やかなものとしたため、横延伸時に発現する横配向の形成が容易になり、しかも横延伸応力低減により延伸性が向上するためと考えられる。その結果、操業トラブルの少ない二軸配向ポリアミドフィルムを経済的に提供することができる。

【 0 0 4 5 】

10

(積層ポリアミドフィルム)

本発明の積層ポリアミドフィルムにおいて、上記ポリアミドフィルム基材の少なくとも片面に接着改質層、及びガスバリア性無機薄膜層をこの順にポリアミドフィルム基材上に付与することにより好適に形成され得る。

【 0 0 4 6 】

塗布液としては、接着改質層を構成する樹脂の有機溶媒溶液または分散液、あるいは、水系溶媒溶液または水系溶媒分散液を用い得る。特に、水溶液または分散液が、環境に対して問題となる有機溶媒を用いない点で好ましい。有機溶媒あるいは水系溶媒中の樹脂の固形分含有量は、通常、１重量％～５０重量％、好ましくは３重量％～３０重量％である。

【 0 0 4 7 】

20

塗布後の樹脂の乾燥条件は特に規制は無いが、樹脂のもつ自己架橋性を発現するためには、基材フィルム及び該グラフト共重合体に熱劣化が起こらない範囲内で、熱量を多くする条件が好ましい。具体的には８０～２５０、さらに好ましくは１５０～２２０である。ただし乾燥時間を長くすることにより、比較的低い温度でも、十分な自己架橋性を発現するため、上記の条件に限らない。

【 0 0 4 8 】

接着改質層に、さらに本発明の効果を損なわない範囲で、帯電防止剤、無機滑剤、有機滑剤などの添加剤を含有させることができ、これらは塗布剤中に含有させて、基材表面に付与される。

【 0 0 4 9 】

30

接着改質層を形成するために、樹脂を含む塗布液をポリアミドフィルム基材に塗布する方法としては、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式、バー方式、ディップ方式などの公知の塗布方式を用い得る。

【 0 0 5 0 】

塗布液の塗布量は、固形分として０．００５～１０ｇ／ｍ^２、好ましくは、０．０２～０．５ｇ／ｍ^２である。塗布量が０．００５ｇ／ｍ^２以下になると、接着改質層との十分な接着強度が得られない。１０ｇ／ｍ^２以上になるとブロッキングが発生し、実用上問題がある。

【 0 0 5 1 】

40

二軸延伸ポリアミドフィルム上に塗布する場合、ポリアミドフィルムと接着改質層との接着性をさらに良くする為、ポリアミドフィルムにコロナ処理、火炎処理、電子線照射等による表面処理をしてもよい。下記塗布後延伸する場合でも同様の処理により効果が得られる。

【 0 0 5 2 】

(コーティング方法)

未延伸あるいは一軸延伸後のポリアミドフィルム基材に上記塗布液を塗布した後、乾燥、延伸する場合、塗布後の乾燥温度はその後の延伸に影響しない範囲の条件で乾燥する必要があり、ポリアミド基材の場合、水分率を２％以下にして延伸し、その後２００以上で熱固定を行うことにより塗膜が強固になり、接着改質層とポリアミドフィルム基材との接着性が飛躍的に向上する。水分率が２％以上になると乾燥温度にもよるが、結晶化が起こ

50

り安くなり、平面性の悪化や延伸性が損なわれる場合がある。

【0053】

本発明の積層ポリアミドフィルムの接着改質層は各種材料と良好な接着性を有するが、さらに接着性や印刷性をよくするために、該接着改質層にさらにコロナ処理、火炎処理、電子線照射等による表面処理をしても良い。

【0054】

(接着改質層)

接着改質層に用いられる樹脂は、一般には、疎水性共重合ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤およびラジカル重合性単量体混合物を反応せしめることにより得られる。本発明において「グラフト化」とは、幹ポリマー主鎖に、主鎖とは異なる重合体からなる枝ポリマーを導入することにある。

される。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合ポリエステル - ラジカル重合性単量体混合物間のグラフト重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合ポリエステル及び疎水性共重合ポリエステルにグラフト化しなかったラジカル重合体をも含有しているが、本発明におけるグラフト重合体とは、これらすべてが含まれる。

【0055】

本発明において、疎水性共重合ポリエステル樹脂にラジカル重合性単量体をグラフト重合させた反応物の酸価は $600 \text{ eq} / 106 \text{ g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは、反応物の酸価は $1200 \text{ eq} / 106 \text{ g}$ 以上である。反応物の酸価が $600 \text{ eq} / 106 \text{ g}$ 未満である場合は、本発明の目的であるプライマー処理材に被覆される層との接着性が十分とはいえない。

【0056】

また、本発明の目的に適合する望ましい疎水性共重合ポリエステル樹脂とラジカル重合性単量体の重量比率は、ポリエステル/ラジカル重合性単量体 = $40 / 60 \sim 95 / 5$ の範囲が望ましく、更に望ましくは $55 / 45 \sim 93 / 7$ 、最も望ましくは $60 / 40 \sim 90 / 10$ の範囲である。

疎水性共重合ポリエステル樹脂の重量比率が40重量%未満であるとき、ポリエステル樹脂の優れた接着性を発揮することができない。一方、疎水性共重合ポリエステル樹脂の重量比率が95重量%より大きいときは、ポリエステル樹脂の欠点であるブロッキングが起こりやすくなる。

【0057】

本発明のグラフト重合反応物は、有機溶媒の溶液または分散液、あるいは、水系溶媒の溶液または分散液の形態になる。特に、水系溶媒の分散液つまり、水分散樹脂の形態が、作業環境、塗布性の点で好ましい。このような水分散樹脂を得るには、通常、有機溶媒中で、前記疎水性共重合ポリエステル樹脂に、親水性ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体をグラフト重合し、次いで、水添加、有機溶媒除去により達成される。

【0058】

本発明での水分散樹脂は、レーザー光散乱法により測定される平均粒子系は 500 nm 以下であり、半透明ないし乳白色の外観を呈する。重合方法の調整により、多様な粒子径の水分散樹脂が得られるが、この粒子径は $10 \sim 500 \text{ nm}$ が適当であり、分散安定性の点で、 400 nm 以下が好ましく、より好ましくは 300 nm 以下である。 500 nm を越えると被覆膜表面の光沢の低下がみられ、被覆物の透明性が低下し、 10 nm 未満では、本発明の目的である耐水性が低下するため、好ましくない。

【0059】

本発明における水分散樹脂の重合に使用する親水性ラジカル重合性単量体とは、親水基を有するか、後で親水基に変化できる基を指す。親水基を有するラジカル重合性単量体として、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、アミド基、第4級アンモニウム塩基等を含むラジカル重合性単量体を挙げることができる。一方、親水基に変化できるラジカル重合性単量体として、酸無水物基、グリシジル基、クロル基などを挙げることができる。これらの中で、水分散性の点から、カルボキシル基が好ましく、カル

10

20

30

40

50

ポキシル基を有するか、カルボキシル基を発生する基を有するラジカル重合性単量体が好ましい。

本発明の酸価を上げる点で、カルボキシル基を含有しているか、カルボキシル基を発生するラジカル重合性単量体が含まれているほうが好ましい。

【0060】

(ポリエステル)

本発明において、疎水性共重合ポリエステル樹脂とは、本来それ自身で水に分散または溶解しない本質的に水不溶性である必要がある。水に分散するまたは溶解するポリエステル樹脂を、グラフト重合に使用すると、本発明の目的である接着性、耐水性が悪くなる。

この疎水性共重合ポリエステルのジカルボン酸成分の組成は、芳香族ジカルボン酸 60 ~ 99.5 モル%、脂肪族ジカルボン酸および/または脂環族ジカルボン酸 0 ~ 40 モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸 0.5 ~ 10 モル%であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸が 60 モル%未満である場合や脂肪族ジカルボン酸および/または脂環族ジカルボン酸が 40 モル%を越えた場合は、接着強度が低下する。

【0061】

また、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸が 0.5 モル%未満の場合、ポリエステル樹脂に対するラジカル重合性単量体の効率的なグラフト化が行われにくくなり、逆に 10 モル%を越える場合は、グラフト化反応の後期に余りにも粘度が上昇し、反応の均一な進行を妨げるので好ましくない。より好ましくは、芳香族ジカルボン酸は 70 ~ 98 モル%、脂肪族ジカルボン酸および/または脂環族ジカルボン酸 0 ~ 30 モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸 2 ~ 7 モル%である。

【0062】

芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。5 - ナトリウムスルホイソフタル酸等の親水基含有ジカルボン酸は、本発明の目的である耐水性が低下する点で、用いない方が好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。

【0063】

重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2, 5 - ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。このうち好ましいのは、重合性の点から、フマル酸、マレイン酸、2, 5 - ノルボルネンジカルボン酸である。

【0064】

一方、グリコール成分は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族グリコールおよび/または炭素数 6 ~ 12 の脂環族グリコールおよび/またはエーテル結合含有グリコールよりなるが、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - エチル - 2 - ブチルプロパンジオール等を挙げることができ、炭素数 6 ~ 12 の脂環族グリコールとしては、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

【0065】

エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基に、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどを挙げることができる。

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要により使用しうる。

【0066】

本発明で使用される共重合ポリエステル樹脂中に、0～5モル%の3官能以上のポリカルボン酸および/またはポリオールを共重合することができるが、3官能以上のポリカルボン酸としては、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等が使用される。一方、3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上のポリカルボン酸および/またはポリオールは、全酸成分あるいは全グリコール成分に対し0～5モル%、望ましくは0～3モル%の範囲で共重合されるが、5モル%を越えると重合時のゲル化が起こりやすく、好ましくない。

10

【0067】

また、疎水性共重合ポリエステル樹脂の分子量は、重量平均で5000～50000の範囲が好ましい。分子量が5000未満の場合は接着強度の低下があり、逆に50000を越えると重合時のゲル化等の問題が起きてしまう。

【0068】

(重合性不飽和単量体含有ポリマー)

また、本発明の重合性不飽和単量体は例示すると、フマル酸、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸のモノエステルまたはジエステルマレイン酸とその無水物、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどのマレイン酸のモノエステルまたはジエステル、イタコン酸とその無水物、イタコン酸のモノエステルまたはジエステル、フェニルマレイミド等のマレイミド等また、スチレン、*n*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどである。またアクリル重合性単量体は、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート(アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等)：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのヒドロキシ含有アクリル単量体：アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N,N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミドのアミド基含有アクリル単量体：*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレートのアミノ基含有アクリル単量体：グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートのエポキシ基含有アクリル単量体：アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)等のカルボキシル基またはその塩を含有するアクリル単量体：3-トリメトキシシリルプロピルエステル基置換メタクリル酸などのアルコキシシラン含有アクリル単量体化合物が挙げられる。好ましくは、マレイン酸無水物とそのエステル、スチレンまたは3-トリメトキシシリルプロピルエステル基置換メタクリル酸である。上記モノマーは1種もしくは2種以上を用いて共重合させることが出来る。

20

30

40

【0069】

本発明のグラフト重合は、一般には、疎水性共重合ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤およびラジカル重合性単量体混合物を反応せしめることにより実施される。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合ポリエステル-ラジカル重合性単量体混合物間のグラフト重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合ポリエステル及び疎水性共重合ポリエステルにグラフト化しなかった

50

ラジカル重合体をも含有しているが、本発明におけるグラフト重合体とは、これらすべてが含まれる。

【0070】

(重合開始剤およびその他添加剤)

本発明で用い得るグラフト重合開始剤としては、当業者には公知の有機過酸化物類や有機アゾ化合物類を用い得る。

有機過酸化物として、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、有機アゾ化合物として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)などを挙げることが出来る。グラフト重合を行うための重合開始剤の使用量は、重合性モノマーに対して、少なくとも0.2重量%以上、好ましくは0.5重量%以上である。

10

【0071】

重合開始剤の他に、枝ポリマーの鎖長を調節するための連鎖移動剤、例えばオクチルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソールなどを必要に応じて用い得る。この場合、重合性モノマーに対して0~5重量%の範囲で添加されるのが望ましい。

【0072】

(反応溶媒)

本発明の実施のためのグラフト化反応溶媒は沸点が50~250の水性有機溶媒から構成されることが好ましい。ここで水性有機溶媒とは20における水に対する溶解性が少なくとも10g/L以上、望ましくは20g/L以上であるものをいう。沸点が250を越えるものは、余りに蒸発速度がおそく、塗膜の高温焼付によっても充分に取り除くことが出来ないので不適當である。また沸点が50以下では、それを溶媒としてグラフト化反応を実施する場合、50以下の温度でラジカルに解裂する開始剤を用いねばならないので取扱上の危険が増大し、好ましくない。共重合ポリエステル樹脂をよく溶解しかつカルボキシル基含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物およびその重合体を比較的良く溶解する第一群の水性有機溶媒としては、エステル類例えば酢酸エチル、ケトン類例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、環状エ-テル類例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、グリコ-ルエ-テル類例えばエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコ-ルメチルエ-テル、プロピレングリコ-ルプロピルエ-テル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコ-ルブチルエ-テル、カルピトール類例えばメチルカルピト-ル、エチルカルピト-ル、ブチルカルピト-ル、グリコ-ル類若しくはグリコ-ルエ-テルの低級エステル類例えばエチレングリコ-ルジアセテ-ト、エチレングリコールエチルエーテルアセテ-ト、ケトンアルコール類例えばダイアセトンアルコール、更にはN-置換アミド類例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を例示する事が出来る。

20

30

【0073】

これに対し、共重合ポリエステル樹脂をほとんど溶解しないがカルボキシル基含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物およびその重合体を比較的よく溶解する第二群の水性有機溶媒として、水、低級アルコール類、低級カルボン酸類、低級アミン類などを挙げることが出来るが、本発明の実施に特に好ましいものとしては炭素数1~4のアルコール類およびグリコール類である。

40

【0074】

グラフト化反応を単一溶媒で行なう場合は、第一群の水性有機溶媒からただ一種を選んで行なうことが出来る。混合溶媒で行なう場合は第一群の水性有機溶媒からのみ複数種選ぶ場合と、第一群の水性有機溶媒から少なくとも一種を選びそれに第二群の水性有機溶媒から少なくとも一種を加える場合がある。

【0075】

グラフト重合反応溶媒を第一群の水性有機溶媒からの単一溶媒とした場合と、第一群および第二群の水性有機溶媒のそれぞれ一種からなる混合溶媒とした場合のいずれにおいても

50

グラフト重合反応を行なうことができる。しかし、グラフト化反応の進行挙動、グラフト化反応生成物およびそれから導かれる水分散体の外観、性状などに差異がみられ、第一群および第二群の水溶性有機溶媒のそれぞれ一種からなる混合溶媒を使用する方が好ましい。

【0076】

第一群の溶媒中では共重合ポリエステル分子鎖は広がり大きい鎖ののびた状態にあり、一方第一群/第二群の混合溶媒中では広がり小さい系まり状に絡まった状態にあることがこれら溶液中の共重合ポリエステルの粘度測定により確認された。共重合ポリエステルの溶解状態を調節し分子間架橋を起りにくくすることがゲル化防止に有効である。効率の高いグラフト化とゲル化抑制の両立は後者の混合溶媒系において達成される。第1群/第2群の混合溶媒の重量比率はより望ましくは95/5~10/90さらに望ましくは90/10~20/80、最も望ましくは85/15~30/70の範囲である。最適の混合比率は使用するポリエステルの溶解性などに応じて決定される。

10

【0077】

(水分散化)

本発明にかかわるグラフト化反応生成物は塩基性化合物で中和することが好ましく、中和することによって容易に水分散化することが出来る。塩基性化合物としては塗膜形成時、或は硬化剤配合による焼付硬化時に揮散する化合物が望ましく、アンモニア、有機アミン類などが好適である。望ましい化合物の例としては、トリエチルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを挙げることが出来る。塩基性化合物は、グラフト化反応生成物中に含まれるカルボキシル基含有量に応じて、少くとも部分中和、若しくは、完全中和によって水分散体のPH値が5.0-9.0の範囲であるように使用するのが望ましい。沸点が100以下の塩基性化合物を使用した場合であれば、乾燥後の塗膜中の残留塩基性化合物も少なく、金属や無機蒸着膜との接着性や該積層体の耐水性や耐熱水接着性が優れる。

20

【0078】

本発明により生成される水系分散体では、ラジカル重合性単量体の重合物の重量平均分子量は500~50000であるのが好ましい。ラジカル重合性単量体の重合物の重量平均分子量を500以下にコントロールすることは一般に困難であり、グラフト効率が低下し、共重合ポリエステルへの親水性基の付与が十分に行なわれない傾向がある。また、ラジカル重合性単量体のグラフト重合物は分散粒子の水和層を形成するが、十分な厚みの水和層をもたせ、安定な分散体を得るためにはラジカル重合性単量体のグラフト重合物の重量平均分子量は500以上であることが望ましい。またラジカル重合性単量体のグラフト重合物の重量平均分子量の上限は溶液重合における重合性の点で50000が好ましい。この範囲内での分子量のコントロールは開始剤量、モノマー滴下時間、重合時間、反応溶媒、モノマー組成あるいは必要に応じて連鎖移動剤や重合禁止剤を適宜組み合わせることにより行なうことが出来る。

30

40

【0079】

本発明において、疎水性共重合ポリエステル樹脂にラジカル重合性単量体をグラフト重合させた反応物は、自己架橋性を有する。常温では架橋しないが、乾燥時の熱で、1)反応物中に存在するシラノール基の脱水反応、2)熱ラジカルによる水素引き抜き反応等の分子間反応を行い、架橋剤なしで架橋する。これにより初めて、本発明の目的である接着性、耐水性を発現できる。塗膜の架橋性については、様々の方法で評価できるが、疎水性共重合ポリエステル樹脂およびラジカル重合体の両方を溶解するクロロホルム溶媒での不溶分率で調べることができる。80以下で乾燥し、120で5分間熱処理して得られる塗膜の不溶分率が、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上である。塗膜の不溶分

50

率が50%未満の場合は、接着性、耐水性が十分でないばかりでなく、ブロッキングも起こしてしまう。

【0080】

上記グラフト共重合体は、そのまま本発明に用い得る接着改質層を形成し得るが、さらに架橋剤(硬化用樹脂)を配合して硬化を行うことにより、接着改質層に高度の耐水性を付与し得る。

【0081】

架橋剤としては、アルキル化フェノール類、クレゾール類などのホルムアルデヒドとの縮合物のフェノールホルムアルデヒド樹脂;尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭素原子数が1~6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂;多官能性エポキシ化合物;多官能性イソシアネート化合物;ブロックイソシアネート化合物;多官能性アジリジン化合物;オキサゾリン化合物などを用い得る。

10

【0082】

フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化(メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル)フェノール、p-tert-アミルフェノール、4,4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-、m-、p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4,4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニル o-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

20

【0083】

アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN,N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、プトキシ化メチロールメラミン、プトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、プトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンなどを挙げることができる。

【0084】

多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

30

40

【0085】

多官能性イソシアネート化合物としては、低分子または高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化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、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらの

50

イソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類などの高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

【0086】

ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて調製し得る。イソシアネートブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノールなどのチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレンクロルヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類；t-ブタノール、t-ペンタノールなどの第3級アルコール類； ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム、 δ -ブチロラクタム、 ϵ -プロピルラクタムなどのラクタム類；芳香族アミン類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物；メルカプタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化合物類；重亜硫酸ソーダなどを挙げることができる。

【0087】

これらの架橋剤は、それぞれ単独または2種以上混合して用い得る。架橋剤の配合量としては、グラフト化共重合体100重量部に対して、5重量部～40重量部が好ましい。架橋剤の配合方法としては、(1)架橋剤が水溶性である場合、直接グラフト共重合体の水系溶媒溶液または分散液中に溶解または分散させる方法、または(2)架橋剤が油性である場合、グラフト化反応終了後、反応液に添加する方法がある。これらの方法は、架橋剤の種類、性状により適宜選択し得る。さらに架橋剤には、硬化剤あるいは促進剤を併用し得る。

【0088】

上記グラフト共重合体は、そのまま本発明に用い得る接着改質層を形成し得るが、他の目的から汎用のポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル樹脂、それらの共重合体、各種水溶性樹脂等や各種機能性樹脂、例えばポリアニリンやポリピロール等の導電性樹脂や抗菌性樹脂、紫外線吸収性樹脂、ガスバリアー性樹脂を混合して接着改質層を形成してももかまわない。

【0089】

接着改質層に、さらに本発明の効果を損なわない範囲で、各種界面活性剤、帯電防止剤、無機滑剤、有機滑剤、紫外線吸収剤、等の添加剤を含有させることができる。

【0090】

(無機酸化物蒸着層)

次にガスバリア層を構成する無機質蒸着層としては、酸化珪素、酸化アルミニウム酸化、酸化マグネシウムやこれらの混合物などが挙げられる。ここでいう酸化珪素とは、 SiO や SiO_2 等の各種珪素酸化物の混合物からなり、酸化アルミニウムとは、 AlO や Al_2O_3 等の各種アルミニウム酸化物の混合物からなり、各酸化物内における酸素の結合量はそれぞれの作製条件によって異なってくる。

【0091】

特に酸化アルミニウムと酸化珪素の混合物は透明性や耐屈曲性も優れることから本発明におけるガスバリア層として好ましい。さらに、ガスバリア層中に占める酸化アルミニウムの含有率が5重量%以上45重量%以下の酸化珪素と酸化アルミニウムの混合物が好ましい。

【0092】

酸化珪素・酸化アルミニウム系蒸着膜中の酸化アルミニウム量が5重量%未満なるもので

10

20

30

40

50

は、蒸着膜中に格子欠陥が生じ十分なガスバリア性が得られないといった問題が生じ、また酸化珪素・酸化アルミニウム系蒸着膜中の酸化アルミニウム量が45重量%超になると、膜の柔軟性が低下し、熱水処理時における寸法変化によって膜の破壊（割れや剥離）が生じ易くなってバリア性が低下するといった問題が生じ、本発明の目的にそぐわなくなる。

酸化アルミニウムのより好ましい比率は10重量%以上35重量%以下、更に好ましくは15重量%以上25重量%以下である。尚該ガスバリア層中には、その特性を損なわない範囲で更に他の酸化物等を微量（せいぜい3重量%まで）含んでいても構わない。

【0093】

上記酸化珪素と酸化アルミニウムとからなるガスバリア層の膜厚は、通常10～5,000、好ましくは50～2,000であり、膜厚が10未満では満足のいくガスバリア性が得られ難く、また5,000を超えて過度に厚くしても、それに相当するガスバリア性向上効果は得られず、耐屈曲性や製造コストの点で却って不利となる。

【0094】

酸化珪素・酸化アルミニウム系蒸着膜の作製には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレATING法等の物理蒸着法、あるいはCVD等の化学蒸着法等が適宜用いられる。たとえば真空蒸着法を採用する場合は、蒸着原料としてSiO₂とAl₂O₃の混合物、あるいはSiO₂とAlの混合物等が用いられる。加熱には、抵抗加熱、誘導加熱、電子線加熱等を採用することができ、また、反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いた反応性蒸着を採用することも可能である。更に、基板にバイアスを印加したり、基板を加熱したり冷却する等、成膜条件も任意に変更することができる。上記蒸着材料、反応ガス、基板バイアス、加熱・冷却等は、スパッタリング法やCVD法を採用する場合にも同様に変更可能である。

【0095】

また、蒸着の前あるいは蒸着中に、基層となるポリアミド系樹脂フィルムの表面にコロナ処理、火炎処理、低温プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理などを施し、蒸着膜の密着強度向上を図ることも有効である。

この様な成分組成の酸化珪素・酸化アルミニウム系薄膜とすることにより透明で、煮沸処理やゲルボ試験（耐屈曲性試験）にも耐え得る優れた性能のガスバリアフィルムを得ることが可能となる。

【0096】

なお、本発明にかかる積層フィルムのガスバリア性には、基層となるポリアミド系樹脂フィルムと上記ガスバリア層との密着強度が大きく関係しており、密着強度が大きいほどガスバリア性は向上する。そして本発明者らの検討結果によれば、優れたガスバリア性を有し、且つ煮沸処理後においてもその優れたガスバリア性を維持させるには、煮沸処理後の密着強度を100g/15mm以上にすべきであることを確認している。より好ましい密着強度は150g/15mm以上、さらに好ましくは200g/15mm以上、一層好ましくは250g/15mm以上である。密着強度が100g/15mmに満たない場合は、煮沸処理によってガスバリア性が悪くなる傾向が現われてくる。

【0097】

この理由は、密着強度が大きければ、煮沸処理やレトルト処理によって蒸着基材に若干の収縮が起こった場合でも、無機質蒸着層の剥離が起こり難くなるためと考えられる。

この様に優れた密着強度を得るための手段としては、無機質蒸着層の基層となるポリアミド系樹脂フィルムの表面に、コロナ処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理等を施したり、あるいはポリアミド系樹脂フィルム上に密着力向上の為のアンカーコート層を形成する等の方法があるが、勿論これらの方法に限定されるものではない。

【0098】

上記無機質蒸着層の表面には、主たる目的として、熱接着性を与える為のポリオレフィン

10

20

30

40

50

系樹脂よりなるヒートシール層が形成されるが、該ヒートシール層は無機質蒸着層の保護層としての機能も有しており、その機能を有効に果たす上で、該無機質蒸着層とヒートシール層との接着力を高めることは極めて有効であり、その為の手段として、無機質蒸着層とヒートシール層との間に接着剤層を設けることは極めて有効である。

【0099】

ヒートシール層を構成するポリオレフィン系樹脂は、必ずしも単層である必要はなく複層であってもよく、複層構造とするときの各層を構成する樹脂も、同種の樹脂の組合せはもとより、異種ポリマーの共重合物や変性物、ブレンド物などを積層したものであってもよい。たとえば、ラミネート性やヒートシール性を高めるため、ベースとなる熱可塑性ポリオレフィン系樹脂のガラス転移温度(Tg)や融点よりも低いポリマーを複合したり、耐熱性を付与するため逆にTgや融点の高いポリマーを複合することも可能である。

10

【0100】

ヒートシール層を構成する上記ポリオレフィン系樹脂には、必要に応じて各種の添加剤、たとえば可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、耐ブロッキング剤、他の樹脂などをブレンドすることも可能である。

【0101】

接着剤層を構成する樹脂として特に好ましいのは、ガラス転移温度が-10 ~ 40の範囲の樹脂、たとえばポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂などであり、これらは単独で使用し得るほか、必要により2種以上を併用したり熔融混合して使用し、あるいは官能基として例えば、カルボン酸基、酸無水物、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステル骨格を有する化合物；グリシジル基やグリシジルエーテル基を含むエポキシ化合物；オキサゾリン基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基等の反応性官能基を有する硬化剤もしくは硬化促進剤を配合した接着剤組成物を使用することも有効である。

20

【0102】

そしてポリオレフィン系樹脂の積層は、接着剤を用いたドライラミネート法やウェットラミネート法、更には熔融押し出しラミネート法や共押し出しラミネート法などによって、無機質蒸着層の上にヒートシール層として形成される。

【0103】

かくして得られる本発明のガスバリア性積層フィルムまたはシートは、その優れたガスバリア性および煮沸処理やレトルト処理によるガスバリア持続性および2次加工特性を生かし、包装材料として味噌、漬物、惣菜、ベビーフード、佃煮、こんにゃく、ちくわ、蒲鉾、水産加工品、ミートボール、ハンバーグ、ジンギスカン、ハム、ソーセージ、その他の畜肉加工品、茶、コーヒー、紅茶、鰹節、昆布、ポテトチップス、バターピーナッツなどの油菓子、米菓、ビスケット、クッキー、ケーキ、饅頭、カステラ、チーズ、バター、切り餅、スープ、ソース、ラーメン、わさび、また、練り歯磨きなどの包装に有効に利用することができ、更にはペットフード、農薬、肥料、輸液パック、或は半導体や精密材料包装など医療、電子、化学、機械などの産業材料包装にも有効に活用することができる。また包装材料の形態にも特に制限がなく、袋、フタ材、カップ、チューブ、スタンディング

30

40

【0104】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することももちろん可能であり、それらはいずれも本発明技術的範囲に包含される。また、下記実施例で採用した各種の性能試験は次の方法によって行った。

【0105】

酸素透過率：酸素透過度測定装置(「OX-TRAN 10/50A」Modern Co

50

ntorols社製)を使用し、湿度50%、温度25 で測定した。

水蒸気透過率：水蒸気透過度測定装置(「PERMATRAN」ModernControls社製)を使用し、湿度0%、温度25 で測定した。

密着強度：ラミネートしたものを東洋測器社製「テンシロンUTM2」を用いて、界面に水を付着させながら180度剥離し、ガスバリア層と基層材間のS-Sカーブを測定して求めた。

耐屈曲疲労試験：耐屈曲疲労試験(以下、ゲルボ試験)は、理学工業社製のゲルボフレックステスターを用いて評価した。条件としては、(MIL-B131H)DE112インチ×8インチの試験片を直径3(1/2)インチの円筒状とし、両端を保持し、初期把握間隔7インチとし、ストロークの3(1/2)インチで、400度のひねりを加える。この動作の繰り返し往復運動を40回/minの速さで、1000回行なう。測定雰囲気は、20、相対湿度は65%である。このときのピンホール数を数えた。

10

【0106】

共重合ポリエステル調製

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート345部、1,4-ブタンジオール211部、エチレングリコール270部、およびテトラ-n-ブチルチタネート0.5部を仕込み、160 から220 まで、4時間かけてエステル交換反応を行った。次いで、フマル酸14部およびセバシン酸160部を加え、200 から220 まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで255 まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、0.22mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、ポリエステルを得た。得られたポリエステルは、淡黄色透明であった。

20

【0107】

NMRで測定した組成および重量平均分子量は以下のものであった。

テレフタル酸：70 セバシン酸：26 フマル酸：4 エチレングリコール：50

1,4-ブタンジオール：50 (単位モル%)

重量平均分子量：20000

【0108】

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に共重合ポリエステル樹脂75部、メチルエチルケトン56部およびイソプロピルアルコール19部を入れ、65 で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。

30

樹脂が完溶した後に、

(A) アクリル酸18部、アクリル酸エチル7部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル1.5部を12部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.1ml/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った。次いで、水300部とトリエチルアミン15部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。

(B) 無水マレイン酸15部をポリエステル溶液に添加した。次いで、スチレン10部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル1.5部を12部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.1ml/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。

40

その後、反応器内温を100 に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のアンモニアを蒸留により留去し、水分散グラフト重合樹脂を得た。前記水分散グラフトポリエステル樹脂は淡黄色透明であった。

【0109】

該水分散ポリエステルグラフトポリエステル樹脂を、固形分濃度10%になるように水：イソプロピルアルコール=9：1(重量比)で希釈して塗布液を調整した。

【0110】

(実施例1)

50

96重量部のナイロン6T/6ナイロン共重合体(共重合比50/50)と4重量部の耐屈曲疲労性改良剤であるポリアミドエラストマーの混合物をTダイから溶融押し出し、20の回転ドラム上で冷却して厚さ150 μm の未延伸ポリアミドフィルムを得た。この未延伸フィルムを50で3.1倍に縦延伸した。次いで125で横方向に3.1倍延伸し、215で熱固定を行い、厚み15 μm の2軸延伸フィルムを得た。

又同時に上記(A)水分散グラフトポリエステル樹脂を約0.1 μm コートした。

このフィルムは、耐屈曲疲労性、接着性のいずれもすぐれたものであった。

このフィルムを真空蒸着装置へ送り、チャンバー内を 1×10^{-5} Torrの圧力に保持し、 SiO_2 と70重量%と Al_2O_3 :30重量%混合酸化物を15Kwの電子線加熱によって蒸発させ、厚さ200の無色透明な無機酸化物層をコーティング面に蒸着させ、無機蒸着層を形成させた。次いでこの無機蒸着層上に、シーラント層として無延伸ポリエチレン(厚さ:55 μm)を接着剤(武田薬品社製「A310/A10」、塗布量2g/ m^2 ドライラミネートし、45で4日間エージングしてガスバリア性樹脂フィルムを得た。このガスバリア性樹脂フィルムについて、

(1)未処理フィルムの酸素透過度($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)

(2)95の熱水中に30分浸漬後、1h放置後のフィルムの酸素透過度($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)

(3)95の熱水中に30分浸漬後、1h放置後のフィルムの水蒸気透過度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

(4)95の熱水中に30分浸漬後、1h放置後のフィルムの剥離界面に水を滴下したときの密着力($\text{g}/15\text{mm}$)

(5)耐屈曲疲労試験後のピンホール数(個)

(6)95の熱水中に浸漬し30分経過時の浸漬前に対するフィルム面積変化率(%)

(7)95の熱水中に30分浸漬し、引き上げ15分放置後の浸漬前に対するフィルム面積の変化率(%)

を測定した。

【0111】

(実施例2)

実施例1の方法において、ポリアミド樹脂として96重量部のナイロン6と4重量部の耐屈曲疲労性改良剤であるポリアミドエラストマーの混合物を用い、3.3倍に縦延伸した以外は、実施例1と全く同様におこなった。

【0112】

(実施例3)

実施例2の方法において、上記(B)の水分散グラフトポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例2と全く同様におこなった。

【0113】

(実施例4)

A層として25重量部のナイロン6、ナイロン6T/6ナイロン共重合体(共重合比50/50)75重量部の混合物、B層として96重量部のナイロン6と4重量部の耐屈曲疲労性改良剤であるポリアミドエラストマー、C層として3重量部のメタキシリレンジアミンとヘキサメチレンジアミンからなる芳香族ナイロンと97重量部のナイロン6の混合物をTダイから積層しながら溶融押し出し、20の回転ドラム上で冷却して厚さ150 μm の未延伸ポリアミドフィルムを得た。この未延伸フィルムを50で3.1倍に縦延伸した。次いで125で横方向に3.3倍延伸し、215で熱固定を行い、厚み15 μm の2軸延伸フィルムを得た。

又同時に上記(B)水分散グラフトポリエステル樹脂を約0.1 μm コートした。以下、実施例1と同様に行った。

【0114】

(比較例1)

実施例1において、ポリアミド樹脂として96重量部のナイロン6用い、無機酸化物とし

10

20

30

40

50

て酸化ケイ素を用い、さらにた以外は、実施例1と全く同様にした。

【0115】

(比較例2)

実施例1において、ポリアミド樹脂として96重量部のナイロン6用い、無機酸化物として酸化アルミニウムを用いた以外は、実施例1と全く同様にした。

【0116】

得られた積層体の諸特性を表1に示す。

【表1】

	層構成	延伸倍率	コート剤種類	蒸着膜	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
実施例1	6T/6-NY	3.1	A	酸化ケイ素・酸化アルミニウム	0.8	6	8	120	6	0.5	-1.5
実施例2	NY6	3.3	A	酸化ケイ素・酸化アルミニウム	1	10	8	120	2	0.0	-3.5
実施例3	NY6	3.3	B	酸化ケイ素・酸化アルミニウム	1	7	8	180	2	0.0	-3.5
実施例4	6T/6-NY//NY6	3.1	B	酸化ケイ素・酸化アルミニウム	0.9	6	8	180	2	1.0	-2.5
比較例1	NY6	3.1	なし	酸化ケイ素	1.5	25	12	60	10	2.4	-1.0
比較例2	NY6	3.1	なし	酸化アルミニウム	2	30	13	60	10	2.4	-1.0

(1)未処理フィルムの酸素透過度(cc/m²・atm・day)

(2)95°Cの熱水中に30分浸漬後、1h放置後のフィルムの酸素透過度(cc/m²・atm・day)

(3)95°Cの熱水中に30分浸漬後、1h放置後のフィルムの水蒸気透過度(g/m²・day)

(4)95°Cの熱水中に30分浸漬後、1h放置後のフィルムの剥離界面に水を「滴下したときの密着力(g/15mm)

(5)耐屈曲疲労試験後のピンホール数(個)

(6)95°Cの熱水中に30分浸漬し、30分経過時の浸漬前に対するフィルム面積の変化率(%)

(7)95°Cの熱水中に30分浸漬し、引き上げ15分放置後の浸漬前に対するフィルム面積の変化率(%)

【発明の効果】

本発明のガスバリア性積層ポリアミドフィルムによれば、優れた透明性とガスバリア性、接着性を有し、煮沸処理や印刷工程後においてもその優れたバリア性を損なうことがなく、また、耐屈曲性も良好で落下衝撃にも十分に耐える強度特性を備え、更には熱封緘性にも優れたガスバリア性積層フィルムまたはシートを経済的に提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 横山 誠一郎
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 森重 地加男
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特開平06-190961(JP,A)
特開平10-029264(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 27/34
B32B 9/00