(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3574466号
(P3574466)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B29C 55/02	B29C 55/02	
B29C 61/06	B29C 61/06	
B32B 27/08	B32B 27/08	
B32B 27/28	B32B 27/28	102
// B29K 23:00	B29K 23:00	

請求項の数 5　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-28223
(22)出願日　平成6年2月25日(1994.2.25)
(65)公開番号　特開平7-232374
(43)公開日　平成7年9月5日(1995.9.5)
審査請求日　平成12年9月18日(2000.9.18)

(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　宮田　実
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　祢宜　太一
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　大島　祥吾

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱収縮性多層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２０～６０モル％のエチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）（Ａ）を中間層とし、該中間層の両側に、熱可塑性樹脂（Ｂ）層を有し、下記式（Ｉ）および（ＩＩ）を満足する原反フィルム（Ｃ）を得た後、急冷し、延伸温度５０～１４０℃で縦および／または横に１．３～９倍に延伸した後、ＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率が０．３～２０重量％となるように調整することを特徴とする熱収縮性多層フィルムの製造方法。

ａ：ｂ＝１：１０～１：６０　　…（Ｉ）

ｃ：ｄ＝１：０．１～１：５０　　…（ＩＩ）

ａ…ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚さ（ＥＶＯＨ（Ａ）層が２層以上の場合はその合計の厚さ）

ｂ…熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚さ（熱可塑性樹脂（Ｂ）層が２層以上の場合はその合計の厚さ）

ｃ…原反フィルム（Ｃ）の中心からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ

ｄ…ＥＶＯＨ（Ａ）層が原反フィルム（Ｃ）の中心より外層よりの場合、外側表面層からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ

…ＥＶＯＨ（Ａ）層が原反フィルム（Ｃ）の中心より内層よりの場合、内側表面層からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ

【請求項２】

前記原反フィルム（Ｃ）において、前記ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚みが３～１００μである、請求項１に記載の熱収縮性多層フィルムの製造方法。

【請求項３】
前記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、エチレンとビニルエステルとの共重合体またはポリアミド樹脂である、請求項１または２に記載の熱収縮性多層フィルムの製造方法。
【請求項４】
エチレン含有量２０～６０モル％のエチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）（Ａ）からなる厚み３～１００μの層を中間層とし、該中間層の両側に、熱可塑性樹脂（Ｂ）層を有し、下記式（Ｉ）および（ＩＩ）を満足する原反フィルム（Ｃ）を得た後、急冷し、延伸温度５０～１４０℃で縦および／または横に１．３～９倍に延伸してなる熱収縮性多層フィルムであって、ＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率が０．３～２０重量％であることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。
ａ：ｂ＝１：１０～１：６０　　…（Ｉ）
ｃ：ｄ＝１：０．１～１：５０　　…（ＩＩ）
ａ…ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚さ（ＥＶＯＨ（Ａ）層が２層以上の場合はその合計の厚さ）
ｂ…熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚さ（熱可塑性樹脂（Ｂ）層が２層以上の場合はその合計の厚さ）
ｃ…原反フィルム（Ｃ）の中心からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ
ｄ…ＥＶＯＨ（Ａ）層が原反フィルム（Ｃ）の中心より外層よりの場合、外側表面層からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ
…ＥＶＯＨ（Ａ）層が原反フィルム（Ｃ）の中心より内層よりの場合、内側表面層からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ
【請求項５】
前記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、エチレンとビニルエステルとの共重合体またはポリアミド樹脂である、請求項４に記載の熱収縮性多層フィルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、多層フィルム、特に熱収縮性に優れた多層フィルムの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
生肉、加工畜肉などの脂肪性食品の多くはその形状が不規則で大きさも不揃いである。この様な形態が多様な食品の包装方法としては、熱収縮性のフィルムを用いるシュリンク包装、および、スキンパック包装機を用いて延伸－収縮－熱シールを同時に行うスキンパック包装などが工業的に採用されている。シュリンク包装の一般的な操作手順としては袋状の延伸フィルムに内容物を入れ、次いで減圧下で袋内の空気を除去し、袋の開口部を密封した後、加熱することによりフィルムを熱収縮せしめて内容物に密着せしめる操作手順が一般的に採用され、この手順により綺麗な包装体を得る事が出来る。この手順において、加熱処理は、内容物の殺菌を兼ねて行われる場合もあり、通常７０～１２０℃の温度で処理される。
【０００３】
また、スキンパック包装においては、無延伸フィルムをスキンパック包装機に通し、加熱部分で該フィルムを６０～２００℃昇温後、場合によっては金型で熱成形後、ただちに真空下、内容物（生肉、加工畜肉など）を置いた基材フィルム、シート、トレイ上にかぶせ、周囲を密封した後、大気圧にもどし、収縮させ、内容物と周囲のフィルムとを密着させる操作手順が一般的に採用され、その操作手順により綺麗な包装体を得る事が出来る。このような包装において使用されるフィルムはガスバリアー性および密着性に優れ、且つ４０～２００℃で容易に延伸が可能であり、かつ、加熱によって充分に熱収縮する特性を有する事が必要である。
【０００４】
これら包装用フィルムに高ガスバリアー性を与える為には、高ガスバリアー性を有するＥＶＯＨ樹脂を使用することが考えられるが、ガスバリアー性の優れたＥＶＯＨ樹脂フィル

ムは均一な熱収縮性に劣るという欠点を有している。この欠点を解決するために種々の方法が提案されている。例えばＥＶＯＨ樹脂フィルムとポリアミド樹脂（ＰＡ樹脂）フィルムを密着積層後延伸した複合フィルム（特開昭５２－１１５８８０）、ポリオレフィン層、ＰＡ樹脂層及びＥＶＯＨ樹脂層からなる積層フィルム（特開昭５６－１３６３６５）などが提案されている。

【０００５】

また、エチレン含量の異なるＥＶＯＨ樹脂同志のブレンドからなる熱収縮性フィルム（特開平５－２００８６５）も提案されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ＥＶＯＨ樹脂フィルムをＰＡ樹脂フィルムに積層したフィルムは、均一な熱収縮性を有するフィルムが得られるとは言いがたい。従って、高いガスバリアー性を有し、且つより優れた延伸性、熱収縮性、寸法安定性を示すフィルムの提供が望まれている。しかして、本発明の目的は、ＥＶＯＨ樹脂の高いガスバリアー性を維持しながら、優れた均一な熱収縮性を有する多層フィルムを得る事にある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、ＥＶＯＨ（Ａ）を中間層とし、該中間層の両側に、熱可塑性樹脂（Ｂ）層を有し、下記式（Ｉ）および（ＩＩ）を満足する原反フィルム（Ｃ）を得た後、急冷し、延伸温度５０～１４０℃で縦および／または横に１．３～９倍に延伸した後、ＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率が０．３～２０重量％となるように調整し、熱収縮性多層フィルムを製造する方法を提供することによって達成される。

【０００８】

＿ａ：ｂ＝１：１０～１：６０　　…（Ｉ）

ａ…ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚さ（ＥＶＯＨ（Ａ）層が２層以上の場合はその合計の厚さ）

ｂ…熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚さ（熱可塑性樹脂（Ｂ）層が２層以上の場合はその合計の厚さ）

【０００９】

＿ｃ：ｄ＝１：０．１～１：５０　　…（ＩＩ）

ｃ…原反フィルム（Ｃ）の中心からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ

ｄ…ＥＶＯＨ（Ａ）層が原反フィルム（Ｃ）の中心より外層よりの場合、外側表面層からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ

…ＥＶＯＨ（Ａ）層が原反フィルム（Ｃ）の中心より内層よりの場合、内側表面層からＥＶＯＨ（Ａ）層中心までの厚さ

【００１０】

上記（Ｉ）および（ＩＩ）式を満たすことにより、ＥＶＯＨ（Ａ）層が表面層に近接したところに位置し、かつ原反フィルムの延伸後のＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率を０．３～２０重量％に調整することにより、熱収縮性の優れた、さらに熱収縮後のＥＶＯＨ（Ａ）層の厚みムラの少ない多層フィルムを得ることができる。

【００１１】

（Ｉ）および（ＩＩ）式を満足し、また延伸後のＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率を０．３～２０重量％に調整することにより、このような効果が得られることは意外である。（Ｉ）式の好適な範囲としては、ａ：ｂ＝１：１０～１：４０、さらに好ましくは、ａ：ｂ＝１：１０～１：２０である。（ＩＩ）式の好適な範囲としては、ｃ：ｄ＝１：０．１～１：３０、さらに好ましくは、ｃ：ｄ＝１：０．１～１：２０である。（Ｉ）および（ＩＩ）式の条件を満足しないものは、後述する比較例からも明らかなように、本発明の目的が達せられない。

【００１２】

原反フィルムの延伸後のＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率の下限値としては、０．３重量％以上であり、さらには、０．５重量％以上、さらには、１重量％以上、さらには２重量％以上

、さらには３重量％以上、さらには４重量％以上、さらには５重量％以上であることが好適である。また上限値としては、２０重量％以下、さらには、１５重量％以下、さらには、１２重量％以下である。ここで含水率とはＥＶＯＨ（Ａ）層の全体の重さに対する値である。ＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率がこの範囲から外れる場合は、後述する比較例からも明らかなように、本発明の目的が達せられない。

【００１３】

本発明において、ＥＶＯＨ（Ａ）とはエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物であり、エチレン含有量は２０～６０モル％、好適には２５～５８モル％、ビニルエステル成分のけん化度は９０％以上である。エチレン含有量が２０モル％未満では溶融成形性が悪く、一方６０モル％以上では、ガスバリアー性が不足する。また、けん化度が９０％未満では、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。

【００１４】

また、該ＥＶＯＨ（Ａ）には本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体［例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル｛（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルメチル、エチル）など｝、ビニルシラン化合物（ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシランなど）、ビニルピロリドン（Ｎ－ビニルピロリドンなど）を共重合したものであっても良く、さらに、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、他の樹脂（ポリアミド、部分けん化エチレン－酢酸ビニル共重合体など）をブレンドすることも自由である。また、本発明に用いるＥＶＯＨ（Ａ）の好適なメルトインデックス（ＭＩ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重下）は０．２～１００ｇ／１０ｍｉｎ．のものが好適であり、１～６０ｇ／１０ｍｉｎ．のものが更に好ましい。

【００１５】

可塑剤として用いられるものとしては、疎水性可塑剤、とくに芳香族エステル、脂肪族エステル、リン酸エステル、及びそれらのエポキシ化合物などが挙げられる。芳香族エステルとしては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ－（２エチルヘキシル）フタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルラウリルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ブチルココナッツアルキルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチレングリコレート、メチルフタリルエチレングリコレート、ブチルフタリルブチレングリコート、ジノニルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジカプリルフタレート、ジ－（３５５トリメチルヘキシル）フタレート、イソオクチルイソデシルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジブトキシジエチルフタレート、ビス（ジエチレングリコールモノメチルエーテル）フタレートなどが挙げられる。脂肪族エステルとしては、ポリプロピレンアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ－（２メチルヘキシル）アジペート、ジカプリルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート、イソオクチルイソデシルアジペート、ジブチルフマレート、ジオクチルフマレート、トリエチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、アセチルトリ－（２エチルヘキシル）シトレートなどが、またリン酸エステルとしては、トリクレシルホスヘート、フェニルジクレシルフォスフェート、キシレニルジクレシルフォスヘート、クレシルジキシレニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリクロルエチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、アリルアルキルフォスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルフォスフェートなどが、またエポキシ系化合物としては、エポキシモノエステル、ブチルエポキシステアレート、オクチルエポキシスアレート、エポキシブチルオレエート、エポキシ化オレイン酸ブチル、エポキシ化ダイズ油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化アルキルオイル、エポキシ化アルキルオイルアルコールエステルなどが挙げられる。中でもエポキシ化ダイズ油、エポキシ化アマニ油、ジエチルヘキシルアジペート、ジイソオクチルアジペート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ－（２エチルヘキシル）フタレート、メチルフタリルエチレングリコレ

ートなどが好適に用いられる。配合量としては、ＥＶＯＨ（Ａ）１００重量部に対し０．１～３０重量部であり、更に好ましくは１～２０重量部である。

【００１６】

一方、ＥＶＯＨ（Ａ）とブレンド物との相溶性、熱安定性を改善する為に添加剤を併用する事ができる。添加剤としては、芳香族カルボン酸、脂肪族カルボン酸、リン酸またはその金属塩、あるいは金属錯体、金属酸化物などが挙げられる。これらの化合物は少なくとも一種が使用される。該添加剤はＥＶＯＨ（Ａ）１００重量部に対し０．００１～１重量部用いることが好ましく、更に好適には、０．０１～１重量部である。また用いる金属イオンとしてはアルカリ金属系、アルカリ土金属系、両性金属系の金属が好適である。これら添加剤としては例えば、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、酢酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト系化合物などが挙げられる。なかでも、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、ハイドロタルサイト系化合物｛例：$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$｝などが好適である。

【００１７】

本発明の多層フィルムは少なくともＥＶＯＨ（Ａ）層及び熱可塑性樹脂（Ｂ）層から成るが、ＥＶＯＨ（Ａ）層及び熱可塑性樹脂（Ｂ）層はそれぞれ２層以上あっても良い。ＥＶＯＨ（Ａ）層及び熱可塑性樹脂（Ｂ）層がそれぞれ２層以上有する場合、各層を構成する樹脂組成は、それぞれ同一であっても、又異なっていても良い。

【００１８】

熱可塑性樹脂（Ｂ）としてはオレフィン系樹脂、特にビカット軟化点（ＡＳＴＭ　Ｄ－１５２５により測定）９５℃以下、好ましくは８５℃以下のオレフィン系樹脂が好適であり、オレフィン樹脂としては、エチレンとビニルエステル単量体との共重合体、例えばエチレン－酢酸ビニル共重合体（以下、ＥＶＡと略称する）、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸エステルより選ばれる単量体とエチレンとの共重合体（例えばアクリル酸、アクリル酸エステルメタクリル酸、メタクリル酸エステル等から選ばれた単量体とエチレンとの共重合体）、アイオノマー樹脂、線状低密度ポリエチレン（以下ＬＬＤＰＥと記す。）及びＬＬＤＰＥとＥＶＡとの混合樹脂、密度０．９１ｇ／ｃｍ^3 以下の超低密度ポリエチレン（以下，ＶＬＤＰＥと略称する）及びＶＬＤＰＥと少量のＬＬＤＰＥの混合樹脂、結晶性プロピレン－エチレン共重合体とポリプロピレン系エラストマーの混合樹脂が好ましい。

【００１９】

ＥＶＡとしては酢酸ビニル含量が３～１９重量％のものが好ましい。ＬＬＤＰＥとＥＶＡの混合樹脂中のＥＶＡの割合は少なくとも５５重量％を含有していることが延伸性の見地から好ましい。ＬＬＤＰＥとしては、エチレンと少量のブテン－１、ペンテン－１、４メチル－ペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１等の炭素数４～１８のα－オレフィンとの共重合体で結晶融点１１８～１２５℃のものが好ましい。アイオノマー樹脂としては、エチレン，プロピレン等のα－オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸エステルの一部を鹸化した重合体との共重合体の陰イオン部分をＮａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｚｎ等の金属イオンで一部を中和してなるイオン架橋物が用いられる。通常、Ｎａ、およびＺｎが用いられる。２価の金属イオンで一部中和してなるアイオノマー樹脂にポリアミドオリゴマーが含まれているものでも良い。

【００２０】

また熱可塑性樹脂（Ｂ）が、接着性樹脂として用いられる場合、例えば、不飽和カルボン酸又はその無水物（無水マレイン酸など）をオレフィン系重合体または共重合体［ポリエ

チレン｛低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、超低密度ポリエチレンＶＬＤＰＥ）｝、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステル、またはエチルエステル）共重合体］にグラフトしたものが、好適にもちいられる。

【００２１】

更に本発明においては、熱可塑性樹脂（Ｂ）として上記オレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂を用いることもできる。ここで、他の樹脂（Ｂ）としては、例えばポリアミド樹脂（ＰＡ樹脂）、具体的には、ナイロン６、ナイロン９、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６６、ナイロン６９、ナイロン６１１、ナイロン６１２の単量体の二元以上の共重合体、及びナイロン６、ナイロン９、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６６、ナイロン６９、ナイロン６１１、ナイロン６１２があげられる。又ガスバリアー性が上記ナイロンより優れた芳香族系ナイロン、例えば、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとの重合体、ヘキサメチレンジアミンとｍ，ｐ－フタル酸との重合体あるいはこれらと上記ＰＡ樹脂との共重合体、あるいは溶融ブレンド物などからなるものが好ましい。

【００２２】

熱可塑性樹脂（Ｂ）層は、ＥＶＯＨ（Ａ）層に直接接しない位置に設ける事もでき、回収再使用品などを含む樹脂層を他の構成層（Ｂ）層として一層あるいはそれ以上設ける事が出来る。また、ＥＶＯＨ（Ａ）層、熱可塑性樹脂（Ｂ）層には延伸性、ガスバリアー性を阻害しない範囲で、無機フィラー、顔料などの無機添加物および／または有機添加物などを添加することが出来る。

【００２３】

本発明で用いる原反フィルム中の熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚みｂ｛（Ｂ）層が複数層ある場合はその合計厚み｝は耐熱性の点から３μ以上、延伸性、寸法安定性の点から１０００μ以下が好ましく、３～５００μである事が更に好ましい。また、ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚みａ｛（Ａ）層が複数層ある場合はその合計厚み）｝はガスバリアー性と延伸性のバランスから３～１００μが好ましく、３～５０μである事が更に好ましい。また、熱可塑性樹脂（Ｂ）層の厚みはＥＶＯＨ（Ａ）層の厚みよりも厚い事が好ましく、熱可塑性樹脂（Ｂ）層が２層以上ある場合は、熱可塑性樹脂（Ｂ）層の合計厚みが、ＥＶＯＨ（Ａ）層の厚みよりも厚い事が好ましい。また、本発明中のｃとｄの厚みに関しては、ｃ＝５～８００μ，ｄ＝５～８００μ，好ましくは、ｃ＝２５～８００μ，ｄ＝２５～８００μ，さらに好ましくは、ｃ＝７５～８００μ，ｄ＝７５～８００μである。なお原反フィルムのａ：ｂ、ｃ：ｄのそれぞれの比率は原反フィルムを延伸した後のフィルムのａ：ｂ、ｃ：ｄのそれぞれの比率と同じである。

【００２４】

多層フィルムの構成としては、熱可塑性樹脂（Ｂ）層／ＥＶＯＨ（Ａ）層／熱可塑性樹脂（Ｂ）層などが代表的なものとしてあげられる。このとき、両外層の樹脂が異なっていてもよいし、また同じものでもよい。

【００２５】

次に、本発明の多層フィルムを製造する方法を述べる。ＥＶＯＨ（Ａ）層、熱可塑性樹脂（Ｂ）層を押出ラミネート法、ドライラミネート法、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレ成形法、溶液コート法などにより積層して原反フィルムを得る。このとき押出成形された原反フィルムは直ちに急冷し実質上可能な限り非晶質にすることにより、延伸後の熱収縮性が更に改善することになるので好ましい。次いで、該積層体をＥＶＯＨ（Ａ）層の融点以下の範囲で再加熱し，ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法あるいは、インフレ延伸法などにより一軸、あるいは二軸延伸する。延伸に先立ち、該積層体に放射線、電子線、紫外線などを照射し、ＥＶＯＨ（Ａ）層、熱可塑性樹脂（Ｂ）層、多層フィルム構成層を架橋するか、あるいは押出成形時、樹脂に化学架橋剤を添加し押出成形を実施し、化学架橋すること、あるいは架橋ポリオレフィン樹脂（Ｂ）層にＥＶＯＨ（Ａ）層を積層した多層フィルムを用いる事は延伸成形性がより改善されるのでより好適である。延伸倍率としては縦あるいは／および横それぞれ１．３～９倍、好ましくは１．

５～４倍であり、また延伸前の加熱温度としては、５０～１４０℃、好ましくは６０～１００℃である。加熱温度が５０℃未満では延伸性が悪い傾向にあり、寸法変化も大きくなる。また、加熱温度が１４０℃を越えると、熱収縮性が低下する傾向がある。延伸は湿熱延伸、乾熱延伸いずれも採用できる。

【００２６】

延伸後、ＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率が０．３～２０重量％となるように調整することが本発明においては重要である。含水率を調整する方法としては、延伸後の多層フィルムに水をスプレーするか、あるいは延伸後の多層フィルムを水に浸漬する方法等があげられるが、水に浸漬する方法が好ましい。また、延伸後のＥＶＯＨ（Ａ）層の含水率が特定の範囲にある場合は、そのまま使用することができるが、さらに水をスプレー、あるいは水に浸漬などの水処理をすることが好ましい。水処理する場合の水温は０～９５℃が好ましく、２０～９０℃がより好適である。なお、延伸後の多層フィルム含水率は、フィルムを１０５℃×２４時間乾燥し、乾燥前－乾燥後の重量減少から求めた数値である。また、含水させる場合、延伸後のフィルムをニップ等で一定の形状に固定した後、水に浸漬する等の方法により、含水させることが好ましい。延伸後、熱固定のための処理を施すことは自由である。

【００２７】

このようにして得られた本発明の多層フィルムは、熱収縮性に優れており、例えば多層フィルムを９０℃熱水中に一分間浸漬した時面積収縮率は１０％以上であり、更に好ましくは１５％以上、さらには２５％以上、更に好ましくは３０％以上、さらには４０％以上、さらには５０％以上を示す。面積収縮率の上限は９０％である。面積収縮率が１０％未満であると包装品の表面にフィルムのしわが発生したり、内容物と包装フィルムとの密着性が損なわれ商品の外観が劣る事になる。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

【００２８】

【実施例】

実施例１

エチレン含有量４４モル％、けん化度９９．６％、メルトインデックス（ＭＩ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重）１１．５ｇ／１０ｍｉｎ．のＥＶＯＨ（Ａ）を用い、４種５層共押出装置にかけ、両最外層がそれぞれ２００μと４００μのＥＶＡ樹脂層（三井デュポンケミカル：エバフレックスＥＶ－３４０）、最内層中央が５０μの上記ＥＶＯＨ樹脂層であり、ＥＶＡ樹脂層とＥＶＯＨ組成物層との間にそれぞれ５０μの接着性樹脂（ＡＤ）層（三井石油化学　アドマ－ＶＦ－６００、ＥＶＡ樹脂の無水マレイン酸変性物）を有する５層構成の原反フィルムを作成した。得られた原反フィルムは、ｃ：ｄ＝５０μ：２７５μ＝１：５．５である。得られた原反フィルムをパンタグラフ式二軸延伸機にかけ、７０℃で延伸倍率を変更し同時二軸延伸を行い多層フィルムとした。なお二軸延伸した後、延伸多層フィルム（延伸倍率３×３倍のもの、延伸倍率４×４倍のもの）を木枠で固定し８０℃の熱水中に８分間浸漬した。これらのフィルムの熱収縮面積倍率を測定した。延伸多層フィルムの特性を表２に示す。また、２０℃－１００％ＲＨに調湿し、ガスバリアー性を測定した。得られた結果を表２に示す。

【００２９】

比較例１

表３に示すように、各樹脂層の厚みを変更（ｃ：ｄ＝１：７４）し、それ以外は実施例１に記載と同様の条件で多層フィルムを得た。ただし、延伸倍率３×３倍までしか延伸できなかった。また、延伸倍率３×３倍の時、フィルムを木枠で固定し８０℃の熱水中に８分間浸漬した。このフィルムの含水率は１０％であった。またこのフィルムの９０℃での熱収縮性を測定した所、３８％と低い面積収縮率を示した。また、水処理しないフィルムの面積収縮率も測定した。得られた結果を表４に示す。

【００３０】

実施例２
エチレン含有量４４モル％、けん化度９９．６％、メルトインデックス（ＭＩ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重）１１．５ｇ／１０ｍｉｎ．のＥＶＯＨ（Ａ）を用い、４種５層共押出装置にかけ、一方の最外層が４００μのＥＶＡ樹脂層（三井デュポンケミカル：エバフレックスＥＶ－３４０）、他方の最外層が２００μのアイオノマー樹脂層、最内層中央が５０μの上記ＥＶＯＨ樹脂層であり、ＥＶＯＨ組成物層の両側にそれぞれ５０μの接着性樹脂（ＡＤ）層（三井石油化学アドマーＶＦ－６００、ＥＶＡ樹脂の無水マレイン酸変性物）を有する５層構成の原反フィルムを作成した。得られた原反フィルムは、ｃ：ｄ＝１５０μ：１７５μ＝１：１．２である。得られた原反フィルムをパンタグラフ式二軸延伸機にかけ、７０℃で延伸倍率を変更し同時二軸延伸を行い多層フィルムとした。得られた結果を表２に示す。

【００３１】
比較例２
表３に示すように、各樹脂層の厚みを変更（ｃ：ｄ＝０：３７５）し、それ以外は実施例２に記載と同様の条件で多層熱収縮性フィルムを得た。得られた多層熱収縮フィルムは、クラック、ムラ、偏肉も少なく、外観（透明性、ゲル、ブツ）も比較的良好であったが原反フィルムの延伸性は、実施例２と比較して不良であり、延伸倍率３×３倍までしか延伸できなかった。得られた結果を表４に示す。

【００３２】
実施例３
エチレン含有量４４モル％、けん化度９９．６％、メルトインデックス（ＭＩ）（２１０℃、２１６０ｇ荷重）１１．５ｇ／１０ｍｉｎ．のＥＶＯＨ（Ａ）を用い、４種５層共押出装置にかけ、一方の最外層が３００μのＥＶＡ樹脂層（三井デュポンケミカル：エバフレックスＥＶ－３４０）、他方の最外層が１５０μのＰＡ樹脂層、最内層中央が５０μの上記ＥＶＯＨ樹脂層であり、ＥＶＡ樹脂層とＥＶＯＨ組成物層との間に５０μの接着性樹脂（ＡＤ）層（三井石油化学　アドマーＶＦ－６００ＥＶＡ樹脂の無水マレイン酸変性物）を有する４層構成の原反フィルムを作成した。得られた原反フィルムは、ｃ：ｄ＝１００μ：２００μ＝１：２である。得られた原反フィルムをパンタグラフ式二軸延伸機にかけ、７０℃で延伸倍率を変更し同時二軸延伸を行い多層フィルムとした。得られた結果を表２に示す。

【００３３】
比較例３
表３に示すように、各樹脂層の厚みを変更（ｃ：ｄ＝０：３００）し、それ以外は実施例３に記載と同様の条件で多層フィルムを得た。ただし、延伸倍率３×３倍までしか延伸できなかった。また、水処理しないフィルムの面積収縮率も測定した。得られた結果を表４に示す。

【００３４】
実施例４
延伸前の原反多層フィルムに電子線５Ｍｒａｄを照射した以外は、実施例１に記載と同様にして多層フィルムを作成した。結果を表２に示す。

【００３５】
比較例４
表３に示すように、各樹脂層の厚みを変更（ｃ：ｄ＝０：３７５）し、それ以外は実施例４に記載と同様の条件で多層フィルムを得た。ただし、延伸倍率３×３倍までしか延伸できなかった。得られた結果を表４に示す。

【００３６】
【表１】

	EVOH (A)		原反シート構成							原反厚み構成 (μ)							
	C2H4含量 (mol%)	MI (g/10min)	外層	接着層	PA層	EVOH層	接着層	外層		外層	接着層	PA層	EVOH層	接着層	外層	比率
実施例イ 延伸後含水有	〃	〃	EVA	AD	-	(A)	AD	EVA		200	50	-	50	50	400	c:d=50:275
〃 延伸後含水無																
実施例2 延伸後含水有	〃	〃	EVA	AD	-	(A)	AD	10		200	50	-	50	50	400	c:d=50:275
																=1:5.5
実施例ハ 延伸後含水有	〃	〃	-	-	PA	(A)	AD	EVA		-	-	150	100	50	300	c:d=100:200
																=1:2
実施例ホ 延伸後含水有	〃	〃	EVA	AD	-	(A)	AD	EVA		200	50	-	50	50	400	c:d=1:5.5

【００３７】
【表２】

	延伸フィルム特性						
	外観			バリアー性	熱収縮性		延伸後フィルム
	透明性	延伸倍率	延伸ムラ(注)	O_2 TR(*)	面積収縮率(%)		含水率(%)
実施例1 延伸後含水有	〃	3×3	〃	20	54%		7%
〃 延伸後含水有	〃	4×4	〃	18	68%		6%
実施例2 延伸後含水有	〃	3×3	〃	20	60%		9%
実施例3 延伸後含水有	〃	3×3	〃	28	62%		9%
実施例4 延伸後含水有	〃	3×3	〃	19	62%		8%

(*) O_2 TR…cc．20μ／m^2．24hr．atm

(注) 得られた多層延伸フィルムの外観を目視にて観察

【0038】

【表3】

	EVOH (A)		原反シート構成						原反厚み構成 (μ)							
	C2H4含量 (mol%)	MI (g/10min)	外層	接着層	PA層	EVOH層	接着層	外層	外層	接着層	PA層	EVOH層	接着層	外層	比率
比較例1 延伸後含水無	〃	〃	EVA	AD	-	(A)	AD	EVA	295	50	-	50	50	305	c:d=5:370
〃 延伸後含水有															=1:74
〃 延伸後含水無															
比較例2 延伸後含水無	〃	〃	EVA	AD	-	(A)	AD	IO	300	50	-	50	50	300	c:d=0:375
〃 延伸後含水無															
比較例3 延伸後含水無	〃	〃	-	-	PA	(A)	AD	EVA	-	-	250	100	50	200	c:d=0:300
〃 延伸後含水無															
比較例4 延伸後含水無	〃	〃	EVA	AD	-	(A)	AD	EVA	300	50	-	50	50	300	c:d=0:375
〃 延伸後含水無															

【００３９】
【表４】

	延伸フィルム特性					
	外観			バリアー性	熱収縮性	延伸後フィルム含水率(%)
	透明性	延伸倍率	延伸ムラ(注)	O_2 TR(*)	面積収縮率(%)	
比較例1　延伸後含水無	優	3×3	微ムラ	20	35%	0.2%
〃　延伸後含水有	〃	〃	〃	20	38%	3%
〃　延伸倍率増加・延伸後含水無	4×4の延伸は不可			−	−	−
比較例2　延伸後含水無	優	3×3	微ムラ	21	38%	0.1%
〃　延伸倍率増加・延伸後含水無	4×4の延伸は不可			−	−	−
比較例3　延伸後含水無	優	3×3	微ムラ	31	34%	0.2%
〃　延伸倍率増加・延伸後含水無	4×4の延伸は不可			−	−	−
比較例4　延伸後含水無	優	3×3	微ムラ	20	39%	0.2%
〃　延伸倍率増加・延伸後含水無	4×4の延伸は不可			−	−	−

(*) O_2 TR…cc.20μ/m².24hr.atm

(注) 得られた多層延伸フィルムの外観を目視にて観察

【0040】

なお、表中の面積収縮率は次の式により計算される値である。収縮前（20℃、0%RH）の寸法をAcm、Bcm（MD×TD）とし、収縮後（90℃の熱水中一分間浸漬後）の寸法をacm、bcm（MD×TD）とした場合、{（A×B）−（a×b）}÷（A

×Ｂ）×１００％で示される値。

【００４１】

また、表中のガスバリアー性O_2 ＴＲの単位は、ｃｃ・２０μ／m^2 ・２４ｈｒ・ａｔｍである。

【００４２】

【発明の効果】

本発明により、熱収縮性の優れた、しかも厚みムラの少ない多層フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI	
Ｂ２９Ｋ	29:00	Ｂ２９Ｋ	29:00
Ｂ２９Ｌ	9:00	Ｂ２９Ｌ	9:00

(56)参考文献 特開平０２－２５１４１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２６１８１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２６１８１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２２８９５５（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２９４３５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)

B29C 61/06
B29C 55/02
B32B 27/08
B32B 27/28 102