

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4601351号
(P4601351)

(45) 発行日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 27/34 (2006.01) B 3 2 B 27/34
C 0 8 L 77/00 (2006.01) C 0 8 L 77/00

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-215918 (P2004-215918)	(73) 特許権者	000001339 グンゼ株式会社
(22) 出願日	平成16年7月23日 (2004.7.23)		京都府綾部市青野町膳所1番地
(65) 公開番号	特開2006-35511 (P2006-35511A)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二
(43) 公開日	平成18年2月9日 (2006.2.9)		
審査請求日	平成19年7月23日 (2007.7.23)	(74) 代理人	100076510 弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100115484 弁理士 林 雅仁
		(72) 発明者	佐合 茂 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ 株式会社 研究開発センター内
		(72) 発明者	豊永 武彦 福島県安達郡本宮町大字荒井字恵向88 福島プラスチック株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系多層フィルム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

5層から成るポリアミド系多層フィルムであって、
 第1層及び第5層は、それぞれポリカプラミド(ナイロン-6)、ポリ- -アミノヘブ
 タン酸(ナイロン-7)、ポリ- -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカン
 アミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジ
 アミンアジパミド(ナイロン-2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン-4
 、6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6、6)、ポリヘキサメチレンセバ
 カミド(ナイロン-6、10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン-6、12)
 、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン-8、6)、及びポリデカメチレンアジパミ
 ド(ナイロン-10、8)からなる群から選ばれる少なくとも1種であるポリアミド50
 ~95重量%とジアミン成分に芳香環を有するポリアミド5~50重量%とを含み、
 第2層及び第4層は、それぞれポリカプラミド(ナイロン-6)、ポリ- -アミノヘブ
 タン酸(ナイロン-7)、ポリ- -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカン
 アミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジ
 アミンアジパミド(ナイロン-2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン-4
 、6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6、6)、ポリヘキサメチレンセバ
 カミド(ナイロン-6、10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン-6、12)
 、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン-8、6)、及びポリデカメチレンアジパミ
 ド(ナイロン-10、8)からなる群から選ばれる少なくとも1種であるポリアミド60

10

20

～ 90 重量%とジアミン成分に芳香環を有するポリアミド 5 ～ 35 重量%と変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 1 ～ 15 重量%とを含み、

第3層は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物又はジアミン成分に芳香環を有するポリアミドを含む

ことを特徴とする耐ピンホール性に優れたポリアミド系多層フィルム。

【請求項2】

ジアミン成分に芳香環を有するポリアミドが、キシリレンジアミン系ポリアミドである請求項1に記載のポリアミド系多層フィルム。

【請求項3】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物が、エチレン含有量 20 ～ 65 モル%、けん化度 90%以上である請求項1に記載のポリアミド系多層フィルム。

10

【請求項4】

フィルムの厚みが 10 ～ 40 μm である請求項1に記載のポリアミド系多層フィルム。

【請求項5】

ポリカブラミド(ナイロン - 6)、ポリ - - アミノヘプタン酸(ナイロン - 7)、ポリ - - アミノノナン酸(ナイロン - 9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン - 11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン - 12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン - 2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン - 4、6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン - 6、6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン - 6、10)、

20

ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン - 6、12)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン - 8、6)、及びポリデカメチレンアジパミド(ナイロン - 10、8)からなる群から選ばれる少なくとも1種であるポリアミド、及びジアミン成分に芳香環を有するポリアミドを含む第1層及び第5層の樹脂組成物、

30

ポリカブラミド(ナイロン - 6)、ポリ - - アミノヘプタン酸(ナイロン - 7)、ポリ - - アミノノナン酸(ナイロン - 9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン - 11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン - 12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン - 2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン - 4、6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン - 6、6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン - 6、10)、

ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン - 6、12)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン - 8、6)、及びポリデカメチレンアジパミド(ナイロン - 10、8)からなる群から選ばれる少なくとも1種であるポリアミド、ジアミン成分に芳香環を有するポリアミド、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体を含む第2層及び第4層の樹脂組成物、

【請求項6】

食品が上記請求項1～4に記載のポリアミド系多層フィルムで包装されてなる食品包装物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、屈曲による耐ピンホール性と繰り返し接触による耐ピンホール性の改善されたポリアミド系多層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来からナイロン樹脂を含む多層フィルムは、ガスバリア性、強靱性等を有するフィルムとして各方面で多用されている。この多層フィルムは、例えば市場に流通する食品等の包装フィルムとして用いられるが、その搬送、運搬等においてピンホールを生じる場合が

50

あり、このピンホールのために多層フィルムの優れたガスバリア性が阻害される結果となっていた。そのため、市場からは更なる強靱性の向上、特に耐ピンホール性の向上が望まれている。

【0003】

この多層フィルムのピンホールは、屈曲により発生するものと、繰り返しの接触による磨耗が原因で発生するものがある。一般に、ナイロン樹脂層が硬いと、繰り返し接触の磨耗によるピンホールはできにくくなるが、屈曲によるピンホールが発生しやすくなる。一方、ナイロン樹脂層が柔らかいと、屈曲によるピンホールが発生しにくい、繰り返しの接触による磨耗でピンホールが出来やすくなる。

【0004】

そのため、屈曲と繰り返しの接触のいずれに対しても、高い耐ピンホール性を有する多層フィルムが強く望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、屈曲による耐ピンホール性及び繰り返し接触による耐ピンホール性を兼ね備えたポリアミド系多層フィルム、並びにその製造方法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】

【0006】

本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意研究を行った結果、第1層及び第5層がそれぞれ結晶性ポリアミドとジアミン成分に芳香環を有するポリアミドとを含み、第2層及び第4層がそれぞれ結晶性ポリアミドとジアミン成分に芳香環を有するポリアミドと変性エチレン-酢酸ビニル共重合体とを含み、第3層がエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物又はジアミン成分に芳香環を有するポリアミドを含む少なくとも5層からなる多層フィルムが、上記の目的を達成できることを見出した。この知見に基づき、さらに研究を重ねて本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、以下のポリアミド系多層フィルム及びその製造方法を提供する。

【0008】

項1．少なくとも5層を有するポリアミド系多層フィルムであって、第1層及び第5層は、それぞれ結晶性ポリアミドとジアミン成分に芳香環を有するポリアミドとを含み、第2層及び第4層は、それぞれ結晶性ポリアミドとジアミン成分に芳香環を有するポリアミドと変性エチレン-酢酸ビニル共重合体とを含み、第3層は、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物又はジアミン成分に芳香環を有するポリアミドを含むことを特徴とする耐ピンホール性に優れたポリアミド系多層フィルム。

【0009】

項2．第1層及び第5層が、それぞれ結晶性ポリアミド50～95重量%及びジアミン成分に芳香環を有するポリアミド5～50重量%を含み、第2層及び第4層が、それぞれ結晶性ポリアミド60～90重量%とジアミン成分に芳香環を有するポリアミド5～35重量%と変性エチレン-酢酸ビニル共重合体1～15重量%とを含み、第3層が、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物又はジアミン成分に芳香環を有するポリアミドからなる項1に記載のポリアミド系多層フィルム。

【0010】

項3．ジアミン成分に芳香環を有するポリアミドが、キシリレンジアミン系ポリアミドである項1又は2に記載のポリアミド系多層フィルム。

【0011】

項4．結晶性ポリアミドが、ポリカプラミド(ナイロン-6)、ポリ- -アミノヘプタン酸(ナイロン-7)、ポリ- -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン-2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン-4

10

20

30

40

50

、 6)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン - 6、 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン - 6、 10)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン - 6、 12)、ポリオクタメチレンアジパミド (ナイロン - 8、 6)、及びポリデカメチレンアジパミド (ナイロン - 10、 8) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載のポリアミド系多層フィルム。

【 0 0 1 2 】

項 5 . エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物が、エチレン含有量 20 ~ 65 モル % 程度、けん化度約 90 % 以上である項 1 又は 2 に記載のポリアミド系多層フィルム。

【 0 0 1 3 】

項 6 . フィルムの厚みが 10 ~ 40 μm 程度である項 1 に記載のポリアミド系多層フィルム。 10

【 0 0 1 4 】

項 7 . 結晶性ポリアミド及びジアミン成分に芳香環を有するポリアミドを含む第 1 層及び第 5 層の樹脂組成物、結晶性ポリアミド、ジアミン成分に芳香環を有するポリアミド、変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体を含む第 2 層及び第 4 層の樹脂組成物、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物又はジアミン成分に芳香環を有するポリアミドからなる第 3 層の樹脂組成物を、第 1 層 ~ 第 5 層の順序になるように共押出により積層し、縦横 2 軸に延伸し、加熱処理することを特徴とするポリアミド系多層フィルムの製造方法。

【 0 0 1 5 】

項 8 . 食品が上記項 1 ~ 6 に記載のポリアミド系多層フィルムで包装されてなる食品包装物。 20

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を詳述する。

【 0 0 1 7 】

ポリアミド系多層フィルム

本発明のポリアミド系多層フィルムは、屈曲による耐ピンホール性と繰り返し接触による耐ピンホール性とを兼ね備えた少なくとも 5 層からなるポリアミド系多層フィルムである。即ち、本発明のポリアミド系多層フィルムは、バリア層からなる第 3 層を、柔軟性を備えた第 2 層及び第 4 層でサンドイッチし、さらにこれを、硬さを備えた第 1 層及び第 5 層でサンドイッチした積層構造を有しているため、硬さと柔軟性を兼ね備え、屈曲や繰り返し接触に対する優れた耐ピンホール性を有している。 30

【 0 0 1 8 】

本発明の多層フィルムにおける第 1 層及び第 5 層は、結晶性ポリアミドとジアミン成分に芳香環を有するポリアミドとを含んでいる。各成分の配合比は、結晶性ポリアミド 50 ~ 95 重量 % 程度、及びジアミン成分に芳香環を有するポリアミド 5 ~ 50 重量 % 程度を例示でき、好ましくは結晶性ポリアミド 70 ~ 93 重量 % 程度 (特に、80 ~ 90 重量 % 程度)、及びジアミン成分に芳香環を有するポリアミド 7 ~ 30 重量 % 程度 (特に、10 ~ 20 重量 % 程度) である。上記の組成とするのは、第 1 層及び第 5 層に硬さを付与するためである。なお、配合比は、第 1 層又は第 5 層の全重量を 100 重量 % とした場合の各成分の占める割合を意味する。 40

【 0 0 1 9 】

第 1 層及び第 5 層の組成及び配合量は、同一又は異なってもよいが、後述する多層フィルムの製造における簡便さ等の点から、同一であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の多層フィルムにおける第 2 層及び第 4 層は、結晶性ポリアミドと、ジアミン成分に芳香環を有するポリアミドに加え、改質剤として変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体とを含んでいる。各成分の配合比は、結晶性ポリアミド 60 ~ 90 重量 % 程度、ジアミン成分に芳香環を有するポリアミド 9 ~ 35 重量 % 程度、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 1 ~ 15 重量 % 程度を例示できる。好ましくは結晶性ポリアミド 70 ~ 90 重量 % (特に、80 ~ 90 重量 % 程度)、ジアミン成分に芳香環を有するポリアミド 9 ~ 30 重 50

量%程度(特に、9~20重量%程度)、及び変性エチレン-酢酸ビニル共重合体1~10重量%程度(特に、1~8重量%程度)である。上記の組成とするのは、第2層及び第4層に柔軟性を付与するためである。なお、配合比は、第2層又は第4層の全重量を100重量%とした場合の各成分の占める割合を意味する。

【0021】

第2層及び第4層の組成及び配合量は、同一又は異なってもよいが、後述する多層フィルムの製造における簡便さ等の点から、同一であることが好ましい。

【0022】

本発明の多層フィルムにおける第3層は、バリア層からなる。バリア層とは、高いガスバリア性、水蒸気バリア性等を有する樹脂層を意味する。このバリア層を構成する樹脂としては、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、ジアミン成分に芳香環を含むポリアミドなどが例示される。

10

【0023】

次に、各層を構成する樹脂成分を具体的に説明する。

【0024】

本発明の多層フィルムにおける第1層、第2層、第4層及び第5層を構成する結晶性ポリアミドとしては、特に制限はないが、ポリカブラミド(ナイロン-6)、ポリ- ϵ -アミノヘプタン酸(ナイロン-7)、ポリ- ω -アミノノナン酸(ナイロン-9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン-2、6)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン-4、6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6、6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6、10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン-6、12)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン-8、6)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン-10、8)などを例示でき、これらのうち、2種以上の上記ポリアミド等を混合しても良い。そのうち、好ましくはナイロン-6である。

20

【0025】

本発明の多層フィルムにおける第1層、第2層、第4層及び第5層を構成するジアミン成分に芳香環を有するポリアミドとは、芳香環を含むジアミン成分とジカルボン酸成分とからなるポリアミドであり、好ましくはキシリレンジアミン系ポリアミドである。具体的にはメタキシリジンジアミンとアジピン酸からなるMXD-6ナイロンが挙げられる。

30

【0026】

本発明の多層フィルムにおける第2層及び第4層を構成する変性エチレン-酢酸ビニル共重合体とは、(1)- OCCCH_3 を部分的にけん化した樹脂、(2)- OCCCH_3 を部分的に $-\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$ に置換した樹脂、(3)無水マレイン酸等の酸無水物を部分的にグラフト重合した樹脂をあげることができる。好ましくは、 $-\text{OCCCH}_3$ を部分的にけん化した樹脂である。

【0027】

本発明の多層フィルムにおける第3層を構成するエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とは、特に制限はないが、エチレン含有量20~65モル%程度、好ましくは29~44モル%程度、けん化度約90%以上、好ましくは約95%以上のものを例示できる。

40

【0028】

なお、本発明の多層フィルムの各層中には、本発明の目的を阻害しない範囲で、異種のポリマーを混合しても良いし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されても良い。

【0029】

本発明のフィルム全体の厚みは、10~40 μm 程度、好ましくは12~25 μm 程度である。第1層及び第5層の厚みは、同一又は異なって2~8 μm 程度、好ましくは2~5 μm 程度である。第2層及び第4層の厚みは、同一又は異なって2~8 μm 程度、好ましくは2~5 μm 程度である。第3層の厚みは2~8 μm 程度、好ましくは2~5 μm 程度である。

50

【 0 0 3 0 】

なお、本発明の多層フィルムの外層或いは各層間には、必要に応じてシーラント層、接着樹脂層などを設けても良い。

【 0 0 3 1 】

ポリアミド系多層フィルムの製造方法

本発明のポリアミド系多層フィルムは、例えば各層の樹脂組成物を上記した第1層～第5層の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押出せしめフラット状の多層フィルムとして得ることができる。

【 0 0 3 2 】

得られたフィルムは、例えば50～100のロール延伸機により2～4倍（好ましくは2.5～3倍）に縦延伸し、更に90～150の雰囲気テンター延伸機により2～5倍（好ましくは3～4倍）に横延伸せしめ、引き続いて同テンターにより180～220雰囲気中で熱処理して得ることができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の多層フィルムは一軸延伸または二軸延伸（同時二軸延伸、逐次二軸延伸）しても良く得られた多層フィルムは、必要ならばその両表面又は片表面にコロナ放電処理を施すこともできる。

【 0 0 3 4 】

本発明の多層フィルムの特徴

本発明の多層フィルムの「屈曲による耐ピンホール性」については、後述の実施例に記載のゲルボフレックステスターを用いて評価する。本発明の多層フィルムでは、5の条件下において1000回屈曲の耐ピンホール性の評価で発生するピンホール数が10個未満、好ましくは8個以下、より好ましくは5個以下である。発生するピンホール数が10個以上であると、耐ピンホール性が改善されたとは言いがたく、このフィルムで包装された製品においては、実際の輸送時にピンホールが発生し易くなる。

【 0 0 3 5 】

本発明の多層フィルムの「繰り返し接触による耐ピンホール性」については、後述の実施例に記載の方法により評価する。具体的には、錐状のアルミ製治具に多層フィルムを装着し、錐状の頂点を多層フィルムを介してボール紙に接触させる。次に、治具に10～120gの荷重を載せて湿度65%の条件下、2700mm/秒の速度で、移動距離45mの範囲で摺動させて、ピンホールが開くまでの摺動回数を数える（例えば、図3）。ピンホールの発生は、フィルムに治具の頂点が当たっていたところに浸透液を滴下して判定する。かかる測定条件において、本発明の多層フィルムでは、荷重63gのとき、ピンホールが開くまでの摺動回数が、250回以上、好ましくは270回以上、より好ましくは290回以上である。250未満であると、屈曲性能が低く実際の輸送時等による繰り返しの屈曲によりピンホールが発生し易くなる。

【 0 0 3 6 】

本発明の多層フィルムは、強靱性、屈曲および繰り返し接触による耐ピンホール性に優れているので、重量物の包装、とりわけ、餅、ウィンナー等の食品の包装などに好適である。また、低温の状態では輸送される冷凍食品の包装に好適である。さらに、本発明の多層フィルムは、高い透明性を有しているため、食品包装物としたとき内容物（食品）の目視が容易である。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 7 】

本発明のポリアミド系多層フィルムは、屈曲に耐えるソフト性と、繰り返し接触による磨耗に耐える硬さを備えた、優れたタイピンホール性を有している。

【 0 0 3 8 】

本発明のポリアミド系多層フィルムは、強靱性、屈曲および繰り返し接触による耐ピンホール性に優れているので重量物の包装、とりわけ、餅、ウィンナー等の食品の包装に好適である。また低温の状態では輸送される冷凍食品の包装に好適である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

次に本発明を、比較例と共に実施例によって更に詳述するが、これに限定されるものではない。

【0040】

なお、本発明の特性値の測定方法は、次の通りである。

A．屈曲によるピンホールの評価

屈曲によるピンホール性の評価は、理化学工業（株）製のゲルボフレックステスターによるもので、その方法は折り径150mm、長さ300mmの筒状に製袋したフィルムをゲルボフレックステスターに装着し、捻り角度440°で15.0cmの屈曲直線運動を5条件下で1000回繰り返した後、浸透液を用いてピンホールの数を調べるものである。なお、ピンホール数の測定はサンプルの中央部における300cm²の箇所で行った。6枚のサンプルについてピンホールの数を測定し、その平均値を表1に示す。

10

B．繰り返し接触により発生するピンホールの評価

繰り返し接触により磨耗が原因で発生するピンホールの評価は、次の方法により行なった。

【0041】

形が錐状のアルミ製の治具に、テープ等を用いてフィルムを装着し、錐状の治具の頂点を、フィルムを介してボール紙（コクヨCampus 板目 美濃判用 430g/m²）に接触させた。頂点のRは摺動方向R=0.1~1.0mm、摺動方向と直角の方向R=0.1~1.0mmとした。次に、治具に63gの荷重を乗せた。湿度65%の条件下で、治具を2700mm/秒の速度で、かつ移動距離45mmの範囲でボール紙に対して平行に摺動させ、ピンホールができるまでの摺動回数を数えた。ピンホールの発生は、フィルムに治具の頂点が当たっていたところに浸透液を滴下して、白色紙の上で浸透するか否かにより判定した。8枚のサンプルについてピンホールができるまでの摺動回数を測定し、その平均値を表2に示す。

20

【0042】

なお、図3に測定装置の模式図を示す。また、図4に錐状のアルミ製治具の一例を示す。

【0043】

実施例1

ナイロン-6（85重量%）及びMXD-6ナイロン（15重量%）を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

30

【0044】

また、ナイロン-6（80重量%）、MXD-6ナイロン（16重量%）、及び変性エチレン-酢酸ビニル共重合体（4重量%）を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0045】

また、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物（エチレン含有量32モル%、けん化度99%）を、第3層を構成する樹脂組成物とした。

【0046】

各層を構成する樹脂組成物を、第1層/第2層/第3層/第4層/第5層の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押しせしめて、フラット状の5層フィルムを得た。この5層フィルムを、65のロール延伸機により3.0倍に縦延伸し、次いで110の雰囲気テンター延伸機により4.0倍に横延伸し、さらに同テンターにより210の雰囲気中で熱処理して厚さ15μmのフィルムを得た。各層の厚さは3/3/3/3/3（μm）であった。

40

【0047】

実施例2

ナイロン-6（80重量%）及びMXD-6ナイロン（20重量%）を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

50

【0048】

また、ナイロン - 6 (80 重量%)、MXD - 6 ナイロン (16 重量%)、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (4 重量%) を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0049】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物 (エチレン含有量 32 モル%、けん化度 99%) を、第3層を構成する樹脂組成物とした。

【0050】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例1と同様に処理することにより、厚さ 15 μm のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μm) であった。

10

【0051】

実施例3

ナイロン - 6 (90 重量%) 及びMXD - 6 ナイロン (10 重量%) を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0052】

また、ナイロン - 6 (80 重量%)、MXD - 6 ナイロン (16 重量%)、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (4 重量%) を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0053】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物 (エチレン含有量 32 モル%、けん化度 99%) を、第3層を構成する樹脂組成物とした。

20

【0054】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例1と同様に処理することにより、厚さ 15 μm のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μm) であった。

【0055】

実施例4

ナイロン - 6 (85 重量%) 及びMXD - 6 ナイロン (15 重量%) を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0056】

また、ナイロン - 6 (80 重量%)、MXD - 6 ナイロン (16 重量%)、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (4 重量%) を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

30

【0057】

また、MXD - 6 ナイロンを、第3層を構成する樹脂組成物とした

各層を構成する樹脂組成物を、第1層 / 第2層 / 第3層 / 第4層 / 第5層の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押しせしめて、フラット状の5層フィルムを得た。この5層フィルムを、65 のロール延伸機により3.0倍に縦延伸し、次いで110 の雰囲気でのテンター延伸機により4.0倍に横延伸し、さらに同テンターにより210 の雰囲気中で熱処理して厚さ 15 μm のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μm) であった。

40

【0058】

比較例1

ナイロン - 6 (85 重量%) 及びMXD - 6 ナイロン (15 重量%) を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0059】

また、ナイロン - 6 (85 重量%) 及びMXD - 6 ナイロン (15 重量%) を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0060】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物 (エチレン含有量 32 モル%、けん化度 99%) を、第3層を構成する樹脂組成物とした。

50

【0061】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例1と同様に処理することにより、厚さ15 μ mのフィルムを得た。各層の厚さは3/3/3/3/3(μ m)であった。

【0062】

比較例2

ナイロン-6(80重量%)及びMXD-6ナイロン(20重量%)を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0063】

また、ナイロン-6(80重量%)及びMXD-6ナイロン(20重量%)を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

10

【0064】

また、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(エチレン含有量32モル%、けん化度99%)を、第3層を構成する樹脂組成物とした。

【0065】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例1と同様に処理することにより、厚さ15 μ mのフィルムを得た。各層の厚さは3/3/3/3/3(μ m)であった。

【0066】

比較例3

ナイロン-6(90重量%)及びMXD-6ナイロン(10重量%)を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

20

【0067】

また、ナイロン-6(90重量%)及びMXD-6ナイロン(10重量%)を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0068】

また、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(エチレン含有量32モル%、けん化度99%)を、第3層を構成する樹脂組成物とした。

【0069】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例1と同様に処理することにより、厚さ15 μ mのフィルムを得た。各層の厚さは3/3/3/3/3(μ m)であった。

【0070】

比較例4

ナイロン-6(85重量%)及びMXD-6ナイロン(15重量%)を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

30

【0071】

また、ナイロン-6(85重量%)及びMXD-6ナイロン(15重量%)を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0072】

また、MXD-6ナイロンを、第3層を構成する樹脂組成物とした。

【0073】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例1と同様に処理することにより、厚さ15 μ mのフィルムを得た。各層の厚さは3/3/3/3/3(μ m)であった。

40

【0074】

比較例5

ナイロン-6(80重量%)、MXD-6ナイロン(16重量%)及び変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(4重量%)を配合して、第1層及び第5層を構成する樹脂組成物を製造した。

【0075】

また、ナイロン-6(80重量%)、MXD-6ナイロン(16重量%)、及び変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(4重量%)を配合して、第2層及び第4層を構成する樹脂組成物を製造した。

50

【 0 0 7 6 】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物（エチレン含有量 3 2 モル%、けん化度 9 9 %）を、第 3 層を構成する樹脂組成物とした。

【 0 0 7 7 】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例 1 と同様に処理することにより、厚さ 1 5 μ m のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μ m) であった。

【 0 0 7 8 】

比較例 6

ナイロン - 6 (8 0 重量%)、MXD - 6 ナイロン (1 2 重量%) 及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (8 重量%) を配合して、第 1 層及び第 5 層を構成する樹脂組成物を製造した。

10

【 0 0 7 9 】

また、ナイロン - 6 (8 0 重量%)、MXD - 6 ナイロン (1 2 重量%)、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (8 重量%) を配合して、第 2 層及び第 4 層を構成する樹脂組成物を製造した。

【 0 0 8 0 】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物（エチレン含有量 3 2 モル%、けん化度 9 9 %）を、第 3 層を構成する樹脂組成物とした。

【 0 0 8 1 】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例 1 と同様に処理することにより、厚さ 1 5 μ m のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μ m) であった。

20

【 0 0 8 2 】

比較例 7

ナイロン - 6 (8 0 重量%)、MXD - 6 ナイロン (1 8 重量%) 及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (2 重量%) を配合して、第 1 層及び第 5 層を構成する樹脂組成物を製造した。

【 0 0 8 3 】

また、ナイロン - 6 (8 0 重量%)、MXD - 6 ナイロン (1 8 重量%)、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (2 重量%) を配合して、第 2 層及び第 4 層を構成する樹脂組成物を製造した。

30

【 0 0 8 4 】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物（エチレン含有量 3 2 モル%、けん化度 9 9 %）を、第 3 層を構成する樹脂組成物とした。

【 0 0 8 5 】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例 1 と同様に処理することにより、厚さ 1 5 μ m のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μ m) であった。

【 0 0 8 6 】

比較例 8

ナイロン - 6 (8 0 重量%)、MXD - 6 ナイロン (1 6 重量%) 及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (4 重量%) を配合して、第 1 層及び第 5 層を構成する樹脂組成物を製造した。

40

【 0 0 8 7 】

また、ナイロン - 6 (8 0 重量%)、MXD - 6 ナイロン (1 6 重量%)、及び変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (4 重量%) を配合して、第 2 層及び第 4 層を構成する樹脂組成物を製造した。

【 0 0 8 8 】

また、MXD - 6 ナイロンを、第 3 層を構成する樹脂組成物とした。

【 0 0 8 9 】

各層を構成する樹脂組成物を、実施例 1 と同様に処理することにより、厚さ 1 5 μ m のフィルムを得た。各層の厚さは 3 / 3 / 3 / 3 / 3 (μ m) であった。

50

【 0 0 9 0 】

比較例 9

ナイロン - 6 / エチレン - 酢酸ビニル共重合体けん化物 (エチレン含有量 32 モル%、けん化度 99%) / ナイロン - 6 の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押しせしめて、フラット状の 3 層フィルムを得た。この 3 層フィルムを、65 のロール延伸機により 3.0 倍に縦延伸し、次いで 110 の雰囲気テンター延伸機により 4.0 倍に横延伸し、さらに同テンターにより 210 の雰囲気中で熱処理して厚さ 15 μm のフィルムを得た。各層の厚さは 5 / 5 / 5 (μm) であった。

【 0 0 9 1 】

比較例 10

ナイロン - 6 / MXD - 6 ナイロン / ナイロン - 6 の順序になるように、Tダイスより冷却水が循環するチルロール上に共押しせしめて、フラット状の 3 層フィルムを得た。この 3 層フィルムを、65 のロール延伸機により 3.0 倍に縦延伸し、次いで 110 の雰囲気テンター延伸機により 4.0 倍に横延伸し、さらに同テンターにより 210 の雰囲気中で熱処理して厚さ 15 μm のフィルムを得た。各層の厚さは 5 / 5 / 5 (μm) であった。

10

【 0 0 9 2 】

次に、上記の実施例及び比較例の多層フィルムについて、屈曲によるピンホールの評価の結果を表 1 及び図 1 に、繰り返し接触による磨耗が原因で発生するピンホールの評価の結果を表 2 及び図 2 に示す。

20

【 0 0 9 3 】

【表 1】

サンプル	ピンホールの数
実施例 1	4.3
実施例 2	4.6
実施例 3	4.2
実施例 4	4.5
比較例 1	1.6
比較例 2	1.9
比較例 3	1.6
比較例 4	1.8
比較例 5	3.7
比較例 6	3.5
比較例 7	4.0
比較例 8	3.9
比較例 9	4.3
比較例 10	4.3

30

40

【 0 0 9 4 】

【表 2】

サンプル	回数(荷重 63g)
実施例 1	3 7 5
実施例 2	3 9 0
実施例 3	3 7 0
実施例 4	3 8 0
比較例 1	4 4 0
比較例 2	4 5 0
比較例 3	4 2 0
比較例 4	4 5 0
比較例 5	2 1 0
比較例 6	1 8 0
比較例 7	2 4 0
比較例 8	2 3 0
比較例 9	2 0 0
比較例 1 0	1 5 0

10

20

図 1 及び図 2 によれば、実施例 1 ~ 4 の多層フィルムは、屈曲による耐ピンホール性と繰り返し接触による耐ピンホール性とが、ともに優れていることが分かる。

【 0 0 9 5 】

これに対し、比較例 1 ~ 4 の多層フィルムは、繰り返し接触による耐ピンホール性は良いが、屈曲による耐ピンホール性が低いことが分かる。また、比較例 5 ~ 1 0 の多層フィルムは、屈曲による耐ピンホール性は良いが、繰り返し接触による耐ピンホール性が低いことが分かる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 6 】

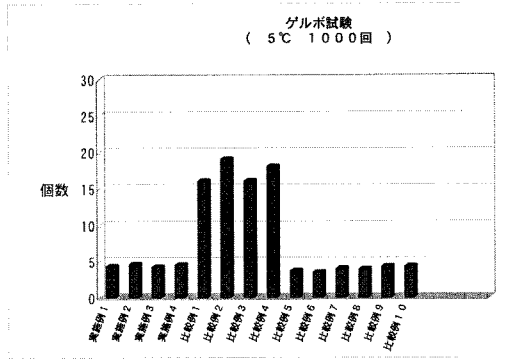
【図 1】実施例及び比較例の多層フィルムにおける、屈曲によるピンホールの評価の結果を示すグラフである。

【図 2】実施例及び比較例の多層フィルムにおける、繰り返し接触により磨耗が原因で発生するピンホールの評価の結果を示すグラフである。

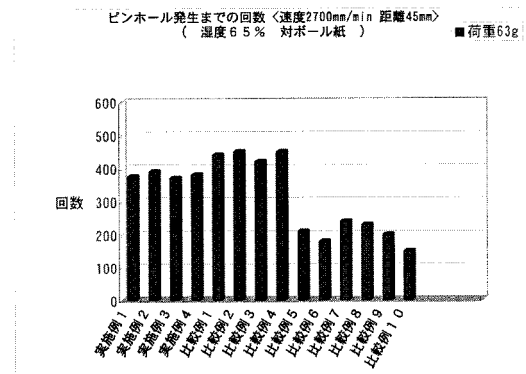
【図 3】繰り返し接触により発生するピンホールの評価に用いた測定装置の模式図を示す。

【図 4】錐状のアルミ製治具の一例を示す図である。

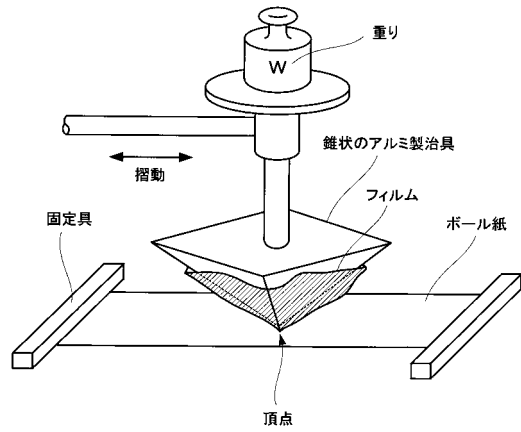
【図1】



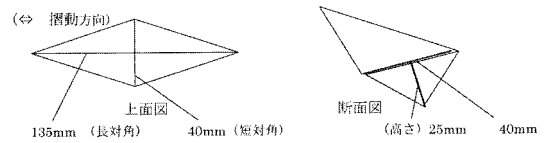
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 丹羽 治

福島県安達郡本宮町大字荒井字恵向 8 8 福島プラスチック株式会社内

(72)発明者 三田 明

滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 ゲンゼ株式会社 研究開発センター内

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 国際公開第 0 0 / 0 5 6 5 4 8 (W O , A 1)

特開平 0 8 - 1 1 8 5 6 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 7 2 7 4 2 (J P , A)

特開平 0 5 - 0 7 7 3 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

C 0 8 L 7 7 / 0 0