

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4916105号
(P4916105)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 27/36 (2006.01) B 3 2 B 27/36 Z B P
C O 8 G 63/688 (2006.01) C O 8 G 63/688
C O 8 L 101/16 (2006.01) C O 8 L 101/16

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-324272 (P2004-324272)	(73) 特許権者	000220099 三井化学東セロ株式会社 東京都千代田区神田美土代町7
(22) 出願日	平成16年11月8日(2004.11.8)	(74) 代理人	100094813 弁理士 庄子 幸男
(65) 公開番号	特開2006-130848 (P2006-130848A)	(72) 発明者	澤井 透 茨城県猿島郡総和町北利根9番地 東セロ株式会社内
(43) 公開日	平成18年5月25日(2006.5.25)		
審査請求日	平成19年10月16日(2007.10.16)		
審判番号	不服2010-19990 (P2010-19990/J1)		
審判請求日	平成22年9月6日(2010.9.6)		
		合議体	
		審判長	鳥居 稔
		審判官	紀本 孝
		審判官	佐野 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸延伸ポリエステル積層フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリグリコール酸フィルムの少なくとも片面に、芳香族ジカルボン酸成分90～99.8モル%及びスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分10～0.2モル%からなる酸成分と脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分からなるスルホネート基含有芳香族ポリエステルフィルムを共押し出し成形して得られる積層シートを、延伸温度40～90の温度で縦方向及び横方向に延伸した後、得られる二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムを当該芳香族ポリエステルの結晶化温度以上かつ融点以下の温度範囲において熱処理(ヒートセット)することを特徴とする二軸延伸ポリエステル積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素バリア性、耐熱性に優れ、包装用フィルムを得るに適した生分解性を有する二軸延伸ポリエステル積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックフィルムの廃棄処理を容易にする目的で生分解性のあるフィルムが注目され、各種フィルムが開発されて来ている。その生分解性フィルムは、土壤中や水中で加水分解や生分解を受け、徐々にフィルムの崩壊や分解が進み、最後には微生物の作用で無害な分解物へと変化するものである。そのようなフィルムとして、芳香族系ポリエステル樹

脂やポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族系ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、デンプン等から成形したフィルムが知られている。

これら生分解性フィルムの中で、透明性、耐熱性等に優れたフィルムとして、スルホネート基含有芳香族ポリエステルからなるフィルムが幾つか提案されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 及び特許文献 3 参照）が、かかるフィルムは耐熱性に優れるが、ヒートシール性に劣り自動製袋が困難なため包装用フィルムとして使用するには制限がある。

一方、ポリ乳酸系重合体からなる二軸延伸フィルムからなる基材層の片面に、脂肪族・芳香族共重合ポリエステルあるいは脂肪族・芳香族共重合ポリエステルとポリ乳酸系重合体との組成物からなるヒートシール層を積層した生分解性積層フィルムが提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。しかしながら、かかる脂肪族・芳香族共重合ポリエステルとポリ乳酸系重合体との組成物から得られるフィルムは透明性に劣り、包装用フィルムに用いる場合に用途が制限される場合がある。

また、脂肪族系ポリエステル樹脂からなるフィルムはガスバリア性に劣ることから、酸素バリア性を改良する方法の一つとして、ポリ乳酸等の熱可塑性樹脂フィルムに二軸延伸したポリグリコール酸フィルム層を積層したガスバリア性複合フィルムが提案されている（例えば、特許文献 5）。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特表平 5 - 5 0 7 1 0 9 号公報（請求の範囲）

【特許文献 2】特表平 6 - 5 0 5 0 4 0 号公報（請求の範囲）

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 1 1 4 9 1 2 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 7 3 8 4 5 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 5】特開平 1 0 - 8 0 9 9 0 号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明は、ガスバリア性、耐熱性に優れ、且つ生分解性を有する包装材料等に好適な二軸延伸ポリエステル積層フィルムを開発することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明は、ポリグリコール酸フィルムの少なくとも片面に、芳香族ジカルボン酸成分 90 ~ 99 . 8 モル% 及びスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分 10 ~ 0 . 2 モル% からなる酸成分と脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分からなるスルホネート基含有芳香族ポリエステルフィルムが共押し成形法により積層されてなる積層シートを二軸延伸成形し、さらにこれをヒートセットすることを特徴とする二軸延伸ポリエステル積層フィルムの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、二軸延伸スルホネート基含有芳香族ポリエステルフィルムと二軸延伸ポリグリコール酸フィルムとが積層されており、耐熱性及びガスバリア性に優れるとともに、透明性及び生分解性をも具備している。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 7 】

以下、本発明を構成する要件について説明する。

ポリグリコール酸 (A)

本発明に係るポリグリコール酸 (A) は、グリコール酸若しくはその誘導体を重合して得られる重合体（脂肪族ポリエステル）であって、下記式 (1)



で表される繰返し単位を有する重合体であり、通常、式 (1) で表される繰返し単位を 60 重量% 以上、より好ましくは 70 重量% 以上、さらに好ましくは 80 重量% 以上含む重合体である。

10

20

30

40

50

本発明に係るポリグリコール酸(A)の分子量(溶融粘度)は、フィルム形成能がある限りとくに限定はされないが、通常、(Tm+20)の温度(すなわち、通常の溶融加工温度に相当する温度)及び剪断速度100/秒において測定した溶融粘度*が、500~100,000Pa・s、より好ましくは700~50,000Pa・s、さらに好ましくは800~20,000Pa・sの範囲にある。溶融粘度*が500Pa・s未満の重合体は、フィルムに溶融成形する際に溶融体がドロウダウンしたり、Tダイから溶融押出したフィルムが冷却中に変形して溶融加工が困難であったり、あるいは、得られたフィルムの強靱性が不十分となったりする虞がある。溶融粘度*が100,000Pa・sを超える重合体は、溶融加工に高い温度が必要となり、加工時にポリグリコール酸が熱劣化を起こす虞がある。

10

本発明に係るポリグリコール酸(A)は、結晶性の重合体であり、通常、融点が150以上、より好ましくは180~225、さらに好ましくは210~225の範囲にある。また、融解熱量(Hm)は、通常、20J/g以上、より好ましくは30~75J/g以上、さらに好ましくは40~75J/gの範囲にある。融点またはHmが低い重合体は、ガスバリアー性、耐熱性、機械的強度などが不十分となる虞がある。

【0008】

本発明に係るポリグリコール酸(A)は、共重合成分として、例えば、シュウ酸エチレン(すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン)、ラクチド、ラクトン類(例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 γ -メチル- ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等)、トリメチレンカーボネート及び1,3-ジオキサンなどの環状化合物；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール等の脂肪族または脂環式ジオール；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステル等の1種または2種以上を含んでいてもよい。

20

ポリグリコール酸としてかかる共重合成分を含むことにより、ポリグリコール酸単重合体の融点を下げることができる。ポリグリコール酸の融点を下げることにより、成形温度も下げることができるので、成形加工時の熱分解を低減することができる。また、共重合によりポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、押出加工性や延伸加工性を改良することもできる。

30

【0009】

本発明に係るポリグリコール酸(A)は種々公知の方法で製造し得る。具体的な重合方法は、例えば、特開平10-80990号公報、特開平11-116666号公報に記載されている。

【0010】

スルホネート基含有芳香族ポリエステル(B)

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル(B)は、芳香族ジカルボン酸成分(b1)90~99.8モル%、好ましくは92~99.5モル%及びスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分(b2)10~0.2モル%、好ましくは8~0.5モル%からなる酸成分と脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分(c)、好ましくはエチレングリコール成分(c1)50~99モル%、さらに好ましくは60~98モル%及びポリオキシアルキレングリコール成分(c2)50~1モル%、さらに好ましくは40~2モル%からなる脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分(c)からなるポリエステルである。芳香族ジカルボン酸成分(b1)及びスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分(b2)からなる酸成分のモル数は脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分(c)のモル数と実質的に等しい。

40

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル(B)は、さらに、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ヒドロキシカルボン酸成分(b3)に由来する成分を少量、好ましくは30モル%以下の範囲で含んでいてもよい。脂肪族ジカルボン酸(b3)を含む場合は

50

芳香族ジカルボン酸成分 (b 1)、スルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分 (b 2) 及び脂肪族ジカルボン酸からなる酸成分のモル数と脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分 (c) のモル数と実質的に等しい範囲とする。

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル (B) は、その重量平均分子量が、10,000 ~ 500,000 の範囲が好ましい。また、そのメルトフローレートは、ASTM D - 1238 に準拠し、220、2160 g 荷重下で測定した値が、0.1 ~ 100 (g / 10 分) であることが好ましい。分子量およびメルトフローレートが前記の範囲内にあると、押出成形に適した熔融粘度を示し、また積層フィルム基材層としての十分な機械的強度を有する。

【 0 0 1 1 】

芳香族ジカルボン酸成分 (b 1)

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル (B) を構成する成分である芳香族ジカルボン酸成分 (b 1) は、前記芳香族ジカルボン酸成分 (b) と同じ範疇の化合物である。芳香族ジカルボン酸成分 (b 1) としては、前記芳香族ジカルボン酸成分 (b) と同様に、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートまたはそれらの混合物が特に好ましい。

スルホネート基含有芳香族ポリエステル (B) の酸成分中の芳香族ジカルボン酸成分 (b 1) は 90 ~ 99.8 モル %、好ましくは 92 ~ 99.5 モル % の範囲にあり、この範囲内で芳香族ジカルボン酸成分 (b 1) 量が多いほど、得られるポリエステルの剛性が高くなる。

【 0 0 1 2 】

スルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分 (b 2)

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル (B) を構成する成分であるスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分 (b 2) は、具体的には、例えば、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸のベンゼン環にスルホン酸金属塩基 (- S O₃ M) が置換基として結合した化合物である。金属 (M) としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、あるいはマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属である。好ましい例として、5 - スルホ - イソフタル酸の金属塩、4 - スルホ - イソフタル酸の金属塩、4 - スルホ - フタル酸の金属塩を挙げることができる。この成分は、芳香族系ポリエステル共重合体に加水分解性や生分解性を付与する目的で加えられるが、特に5 - スルホ - イソフタル酸ナトリウム塩はその効果がよりすぐれているので好ましい。なお、前記の芳香族ジカルボン酸は、アルキルエステルになってもよく、例えばジメチル - 5 - スルホイソフタル酸ナトリウム塩の形で使用することができる。

スルホネート基含有芳香族ポリエステル (B) の酸成分中のスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分 (e) は 10 ~ 0.2 モル %、好ましくは 8 ~ 0.5 モル % の範囲にある。スルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分 (b 2) 量が多いほど加水分解性や生分解性が高くなるが、過剰量を用いると得られるポリエステルは水溶性となってしまう虞がある。

【 0 0 1 3 】

脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分 (c)

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル (B) を構成する成分である脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分 (c) は、とくに限定はされないが、通常、脂肪族ジヒドロキシ化合物成分であれば、2 ~ 12 個の炭素原子、好ましくは 4 ~ 6 個の炭素原子を有する枝分かれまたは線状のジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物成分であれば、5 ~ 10 個の炭素原子を有する環状の化合物が挙げられる。

かかる脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分 (c) としては、具体的には、エチレングリコール、1,2 - プロパンジオール、1,3 - プロパンジオール、1,2 - ブタンジオール、1,4 - ブタンジオール、1,5 - ペタンジオール、2,4 - ジメチル - 2 - エチルヘキサン - 1,3 - ジオール、2,2 - ジメチル - 1,3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1,3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - イソブチル -

10

20

30

40

50

1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、とくには、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）；シクロペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 2 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール類及びジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びポリオキシエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール並びにポリテトラヒドロフラン等が例示でき、とくには、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びポリオキシエチレングリコール又はこれらの混合物又は異なる数のエーテル単位を有する化合物が挙げられる。脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分は、異なる脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物の混合物も使用することができる。

10

これら脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分（c）の中でも、ポリオキシアルキレングリコール成分（c2）は、得られるポリエステル（B）の機械的物性、加水分解性あるいは生分解性を適度に調整する効果を有していることから、エチレングリコール成分（c1）が50～99モル%、さらには60～98モル%及びポリオキシアルキレングリコール成分（c2）、好ましくはジエチレングリコール成分が50～1モル%、さらには40～2モル%からなる脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分（c）の組合せが好ましい。

ポリオキシアルキレングリコール成分（c2）量が1モル%を下回ると加水分解性あるいは生分解性が不十分となる場合があり、50モル%を超えるとフィルムの機械的特性に悪影響を及ぼす虞がある。

20

【0014】

脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ヒドロキシカルボン酸成分（b3）

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル（B）を構成する成分に含まれていてもよい脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ヒドロキシカルボン酸成分（b3）は、具体的には、アゼライン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びグルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸を、グリコール酸、ヒドロキシ酢酸、乳酸及びカプロラク톤等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を夫々例示することができる。かかる脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ヒドロキシカルボン酸（b3）は、スルホネート基含有芳香族ポリエステル（B）のガラス転移点温度を下げ、好適には70以下に下げ、あるいはポリエステルの加水分解性や生分解性を向上させる目的で共重合成分の1種として加えられる。

30

【0015】

本発明に係るスルホネート基含有芳香族ポリエステル（B）の製造方法は、本願出願前に公知であり、例えば、特表平5 - 507109号公報、特表平6 - 505040号公報、特表平6 - 505513号公報等に記載されている。

【0016】

二軸延伸ポリエステル積層フィルム

本発明の二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、前記ポリグリコール酸からなる二軸延伸フィルムの少なくとも片面に、前記芳香族ジカルボン酸成分90～99.8モル%及びスルホネート基含有芳香族ジカルボン酸成分10～0.2モル%からなる酸成分と脂肪族または脂環式ジヒドロキシ化合物成分からなるスルホネート基含有芳香族ポリエステルからなる二軸延伸フィルムが積層されてなることを特徴とする。

40

本発明の二軸延伸ポリエステル多層フィルムの厚さは用途に応じて適宜決められるものであり、特に限定はされないが、通常、二軸延伸ポリグリコール酸フィルムが2～20μm、好ましくは5～15μm、二軸延伸スルホネート基含有芳香族ポリエステルフィルムが5～15μm、好ましくは10～30μmの範囲にある。

【0017】

本発明の二軸延伸ポリエステル多層フィルムは必要に応じて片面あるいは両面をコロナ処理、火炎処理等の表面処理をしてもよい。また、本発明の二軸延伸ポリエステル多層フ

50

ィルムは更に用途により、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、結晶性あるいは低結晶性のエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとのランダム共重合体あるいはプロピレンとエチレンもしくは炭素数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体、ポリブテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、脂肪族ポリエステル等の低融点のポリマーを単独あるいはそれらの組成物を積層してもよい。また、更に、ガスバリア性を改良するために、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエステル、塩化ビニリデン系重合体等を押出しコーティング、フィルムラミネート等で積層してもよいし、金属あるいはその酸化物、シリカ等を蒸着してもよい。勿論、他の物質との接着性を増すために、二軸延伸多層フィルムの表面をイミン、ウレタン等の接着剤でアンカー処理してもよいし、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを積層してもよい。

10

【0018】

本発明の二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、前記ポリグリコール酸、スルホネート基含有芳香族ポリエステルフィルムを共押出し成形して得られる積層シートを二軸延伸することによって製造される。

二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、チュ-ブ法、テンター法の何れをも採用し得るが、テンター法が好ましい。二軸延伸は、同時でも逐次でもよい。延伸条件は、(未延伸)多層シートの熱履歴によっても異なるが、例えば、延伸温度40～90℃、延伸倍率1.5～6.0倍で行われる。延伸した後は、得られた二軸延伸フィルムを熱処理(ヒートセット)する。熱処理の温度は、ポリエステルの結晶化温度以上かつ融点以下の温度範囲で行われる。熱処理温度を高温にすると、熱安定性が良く、その逆に低温にすると、熱安定性が悪くなる。すばわち、熱処理温度を変えることで熱収縮率を変化させることが可能であり、温度条件は、用途に合わせ選択できる。

20

本発明の二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、前記ポリグリコール酸及びスルホネート基含有芳香族ポリエステルを共押出し成形して得られた積層シートを、延伸ロールを用いて、55～70℃、好ましくは55～65℃の温度で縦方向に少なくとも1.5倍、好ましくは2～4倍延伸し、次いで、テンターを用いて、60～90℃、好ましくは70～80℃の温度で横方向に少なくとも1.5倍、好ましくは2～10倍延伸することにより製造し得る。

共押出し成形して得られた積層シートを縦方向に延伸する際の延伸温度が55℃未満では多層シートが均一に延伸されず、横方向に延伸する際にポリグリコール酸層が割れ、良好な二軸延伸ポリエステル積層フィルムを得ることができない虞がある。その理由は、縦方向の延伸温度は70℃を超えても積層シートは均一に延伸できるが、70℃を超えて延伸した積層フィルムは横方向に延伸する際にポリグリコール酸の結晶化が進み、横延伸でその結晶を引き延ばすことが出来ずポリグリコール酸層が割れ、均一な横延伸が行えなくなる為である。

30

また、共押出し成形して得られた積層シートを横方向に延伸する際に、積層シートの延伸点を加熱しても良い。延伸点を加熱するには、補助加熱手段、例えば、抵抗加熱、熱風加熱、誘導加熱、赤外線加熱等の加熱手段を用いることができる。これら補助加熱手段としては、赤外線、とくに遠赤外線が本発明に係わるスルホネート基含有芳香族ポリエステル、ポリグリコール酸等の高分子化合物を、効率よく、しかも、瞬時に加熱することができるので最も好ましい。

40

縦延伸した積層シートを横延伸する際の温度が60℃未満では、フィルムが破断、もしくは、シートがテンターのチャックからはずれてしまい延伸が行えない虞がある。一方、90℃を超えるとスルホネート基含有芳香族ポリエステル及びポリグリコール酸の結晶化が進み均一な横延伸が行えなくなる虞がある。

<実施例>

【0019】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に制約されるものではない。

【0020】

50

実施例及び比較例における物性値等は、以下の評価方法により求めた。

< 評価方法 >

(1) 引張特性:

二軸延伸ポリエステル積層フィルムからMD方向及びTD方向に短冊状の試験片(長さ150mm、幅15mm)を採取して、チャック間距離100mmで引張り試験機(オリエンテック社製テンシロン万能試験機 R T C 1225)を用いて引張り試験を行い、破断点における強度(応力)(MPa)、伸び(%)及びヤング率(MPa)を求めた。なお、伸び(%)はチャック間距離の変化とした。

(2) 酸素透過度:

モコン社製 O X - T R A N 2 / 2 0 を用い、J I S K 7 1 2 6 に準じ、温度20、湿度80%RHの条件で測定した。

(3) 加熱収縮率:

二軸延伸ポリエステル積層フィルムから長さ:120mm、幅:15mmのサンプルを切出し、100mm間隔で標線を記入した。次いで、当該積層フィルムを所定の温度(80、100、120)に設定したオープン中に15分間放置した後、取り出し、室温に15分以上放置した後、標線間の長さ(L:mm)を測定した。[(100-L)/100]×100(%)の値を、加熱収縮率(%)とした。

(4) 融解特性:

J I S K 7 1 2 1 及び K 7 1 2 2 に準拠し、D S C (示差走査熱量計)を用い以下の条件で求めた。

試料約5mgを精秤し、アルミパンに詰め、D S C として、T A インスツルメント社製 Q 1 0 0 を用い、50ml/分の窒素雰囲気下、20 から 10 / 分の速度で 250 まで昇温し、一旦融解させた後、250 に10分間維持し、10 / 分の速度で 20 まで降温して結晶化させた後、10 に5分間維持した後、再度10 / 分の速度で 250 まで昇温して熱融解曲線を得、得られた熱融解曲線から試料の融解熱量及び融点(吸熱ピーク温度)を求めた。

【0021】

実施例及び比較例で用いた重合体を以下に示す。

(1) ポリグリコール酸(PGA):

溶融粘度 * ; 1,000 ~ 1,500 Pa・sec、融点; 220、融解熱量; 64 J/g。

(2) スルホネート基含有芳香族ポリエステル(B)(SAE):

テレフタル酸45モル%、エチレングリコール37モル%、ジエチレングリコール9モル%、5-スルホ-イソフタル酸ナトリウム1モル%、ヒドロキシ酢酸8モル%、密度: 1.35 g/cm³、融点(Tm): 200、MFR(220、2160g荷重): 15 g/10分。

【0022】

実施例1

< 積層シートの製造 >

先端にT-ダイを具備した40mm の三種3層1軸押出機を用い、S A E / P G A / S A E を 7 0 / 7 0 / 7 0 / の厚み比率で押出し、30 のキャストイングロールで急冷し、厚さ210µmの三層構成の積層シートを得た。

P L A、P G A の押出温度はそれぞれ230、270 とした。

< 二軸延伸フィルムの製造 >

得られた積層シートの表面をパンタグラフ式バッチ2軸延伸装置(ブルックナー社製 K A R O I V 型)を用いて70 × 5秒のホットエアーにより予熱した後、8m/分の速度で縦横方向に3.0倍延伸(同時二軸延伸)した。また延伸後120 の雰囲気下で10秒間ヒートセットした後、直ちに延伸フィルムを扇風機で冷却し、厚さ18µmの三層構成の二軸延伸積層フィルムを得た。

得られた二軸延伸ポリエステル積層フィルムの物性を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

比較例 1

実施例 1 で得られた積層シートを二軸延伸する際、100 で予熱する以外は実施例 1 と同様に行ったが、二軸延伸する際に積層シートが割れ、二軸延伸が行えなかった。

【 0 0 2 4 】

参考例 1

< シートの製造 >

先端に T - ダイを具備した 40 mm の 1 軸押出機を用い、SAE を押出し、30 のキャストイングロールで急冷し、厚さ 210 μm のシートを得た。

SAE の押出温度は 230 とした。

10

< 二軸延伸フィルムの製造 >

得られたシートを 60 に加熱したロールに導き、縦方向に 3 倍にロール延伸を行った。そのロール間に赤外線ヒーター (W. C. Heraeus 社製 : 2400 W / 200 V) を用いて延伸点の加熱を行った。この縦延伸シートをテンター式の横延伸装置により横方向に 80 で 3.5 倍に延伸し 3 秒間 160 で熱固定し巻き取り、二軸延伸フィルムを得た。

得られた二軸延伸フィルムの物性を表 1 に示す。

20

【 0 0 2 5 】

30

【表 1】

			実施例 1	比較例 1	参考例 1
厚さ	μm		18	—	20
構成			SAE/PGA/SAE	SAE/PGA/SAE	SAE
引張特性					
破断点応力	MPa	MD/TD	90 / 105	—	110 / 125
破断点伸度	%	MD/TD	110 / 110	—	120 / 110
弾性率	MPa	MD/TD	2900 / 3000	—	3300 / 3400
加熱収縮率	%	MD/TD	8.3 / 6.8	—	2.5 / 0.5
酸素透過度	$\text{ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$		8	—	780
二軸延伸方法			同時二軸	同時二軸	逐次二軸
延伸性			有り	延伸できず	有り
縦延伸温度		℃	70	100	60
縦延伸倍率			3	3	3
赤外線ヒータ			無し	無し	ON
横延伸温度		℃	70	100	80
横延伸倍率			3	3	3.5
熱固定温度		℃	120	—	180

10

20

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明の二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、食品、医薬品等の包装用として用いられる際に求められる、内容物の視認性や美観などから透明性に優れると共に、内容物の酸化などを防止するためのガスバリア性に優れている。

また、本発明の二軸延伸ポリエステル積層フィルムは、優れた生分解性を有しているので使用後に容易にその形状が崩壊し、自然環境の保護に寄与することができる。

さらに、生分解樹脂としては高融点であるため耐熱性に優れたバリアフィルムとしても有効である。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-203036(JP,A)
特表平5-507109(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00