

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176212 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 55/12 (2006.01) *B32B 15/085* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01) *B32B 15/088* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 15/09* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/004181

(22) 国際出願日: 2023年2月8日(08.02.2023)

(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 2022-041878 2022年3月16日(16.03.2022) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 後藤 考道 (GOTO Takamichi);
〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 玉利 昇 (TAMARI Noboru); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 鳥居 彩芽 (TORII Ayame); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡株式会社内 Aichi (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYAMIDE FILM, AND LAMINATE CONTAINING BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 二軸配向ポリアミドフィルム及び二軸配向ポリアミドフィルムを含む積層体

(57) Abstract: [Problem] To provide a polyamide film which not only has excellent cold-forming properties regardless of the removal position in the widthwise direction of the film, but also springs back very little, resulting in excellent dimensional accuracy after formation thereof, and has excellent warp resistance. [Solution] A biaxially oriented polyamide film which contains polyamide 6 in the amount of 60 mass% or more, wherein: (a) the piercing strength measured according to JISZ 7102 is 0.5-1.0N/μm, inclusive; (b) the thermal shrinkage at 160 °C is 3.0% or less in both the MD direction and the TD direction; and (c) the stress attenuation rate is at least 12.0% in both the MD direction and the TD direction in a tensile stress relaxation test at 25°C.

(57) 要約: 【課題】 フィルムの幅方向の取り位置によらず優れた冷間成形性を有するだけでなく、スプリングバックによる成形後の寸法精度の低下が少なく、耐反りに優れたポリアミドフィルムを提供する。【解決手段】 ポリアミド6を60質量%以上含み、(a) JISZ 7102に準じて測定される突き刺し強度が0.5N/μm以上、1.0N/μm以下であり、(b) 160°Cでの熱収縮率がMD方向及びTD方向においていずれも3.0%以下であり(c) 25°Cにおける引張応力緩和試験において、応力減衰率がMD方向及びTD方向においていずれも12.0%以上である、二軸配向ポリアミドフィルム。



WO 2023/176212 A1

明 細 書

発明の名称：

二軸配向ポリエステルフィルム及び二軸配向ポリアミドフィルムを含む積層体

技術分野

[0001] 本発明は二軸配向ポリエステルフィルム及び二軸配向ポリアミドフィルムを含む積層体であり、とりわけ冷間成形用途に好適に使用できる積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ラミネート型リチウムイオン電池外装材や、プレススルーパックなどは、樹脂フィルムや金属箔から構成される積層体を冷間成形することで得られている。上記冷間成形を行なうための積層体は、一般的に、ポリエチレンテレフタレートフィルム／二軸延伸ナイロンフィルム／アルミニウム箔／ポリプロピレンフィルムなどの構成が用いられている。（例えば特許文献1参照）

[0003] また、医薬包装についても、内容物の劣化を防ぐために、アルミニウムを始めとする金属箔を有する包装形態のニーズが高まっており、内容物の形状に合わせて金属箔の成形性向上が求められている。

[0004] 冷間成形時の成型性に影響を与える要因として、樹脂フィルムの柔軟性が挙げられる。樹脂フィルムは、柔軟性が低いと、冷間成形の伸長時に強い負荷がかかってしまい、ピンホールやデラミネーションが発生する可能性がある。逆に樹脂フィルムは、柔軟性が高すぎると、基材としての、金属箔を含む積層体を保護する効果が薄れ、得られる積層体は、物性が低下してしまう。このため、樹脂フィルムは、高すぎず、低すぎない柔軟性を持つことが重要である。

[0005] これらの課題を解決する手段として、例えば特許文献2によれば、少なくとも、基材層、接着層、金属層、及びシーラント層が順次積層された積層体か

らなり、前記基材層は、MD方向における50%伸長時の応力/5%伸長時の応力の値Aと、TD方向における50%伸長時の応力/5%伸長時の応力の値Bとの和(A+B)を特定の範囲とすることで良好な成形性が得られることが開示されている。

[0006] 一方で上述した冷間成形では、絞り成形後に、成形品の一部が成形後の形状から成形前の形状に戻ってしまうという現象(スプリングバック)が問題となりやすい。このようなスプリングバックにより、絞り成型後の形状の寸法精度が不十分となるという問題が生じるおそれがある。また成形加工時には周囲の部分が強く引っ張られることにより、成型加工した際に、成形加工された周囲の基材層が元の状態に戻ろうとするために反りが発生し、後加工における歩留まりを低下させてしまう恐れがあった。

[0007] これに対し先に上げた特許文献2に記載のように、フィルムのF5値やF50値を制御するだけでは、成形深さは改善されるものの、成形後のスプリングバックによる寸法精度の悪化や、成形後の耐反り性を改善するには不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-053133号公報

特許文献2：国際公開2015-125806号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。本発明の目的は優れた冷間成形性を有するだけでなく、スプリングバックによる成形後の寸法精度低下を抑制し、かつ耐反り性に優れた、二軸配向ポリエステルフィルム及び二軸配向ポリアミドフィルムを含む積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定の延伸条件範囲を選択し、フィルムの機械的特性を所定の範囲内にコントロールすることによって、優れた冷間成形性と成形後のスプリングバックやカールが抑制できることを見出し、本発明に至った。

[0011] すなわち本発明は、以下の構成からなる。

[項1]

基材層、中間層、金属箔及びシーラント層を含む積層体であり、前記基材層は、下記(a)から(c)を満たす二軸配向ポリエステルフィルムであり、

前記中間層は、下記(d)から(f)を満たす二軸配向ポリアミドフィルムである、積層体。

(a) 突き刺し強度が $0.45\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上、 $0.80\text{ N}/\mu\text{m}$ 以下

(b) 150°C での熱収縮率がMD方向及びTD方向においていずれも2.5%以下

(c) 25°C における引張応力緩和試験において、下記式(1)で示される応力減衰率が、MD方向及びTD方向においていずれも15.0%以上

$$\text{式(1)} \quad \text{応力減衰率(\%)} = 100 \times (\sigma_0 - \sigma_1) / \sigma_0$$

ここで、 σ_0 は、前記フィルムに引張速度 $200\text{ mm}/\text{min}$ の速度で引張力を与えて前記50%の引張ひずみが印加された直後における引張応力の値を表し、 σ_1 は、50%の引張ひずみを2秒間保持したときの引張応力の値を表す

(d) JIS Z 7102に準じて測定される突き刺し強度が $0.5\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\text{ N}/\mu\text{m}$ 以下

(e) 160°C での熱収縮率がMD方向及びTD方向においていずれも3.0%以下

(f) 25°C における引張応力緩和試験において、前記式(1)で示される応力減衰率が、MD方向及びTD方向においていずれも12.0%以上

[項2]

前記基材層がさらに下記（g）を満たす、項1記載の積層体。

（g）25℃における、フィルムのMD方向及びTD方向の3%伸長時応力をそれぞれX（MD）及びX（TD）、MD方向及びTD方向の及び30%伸長時応力をそれぞれY（MD）及びY（TD）、Y（MD）／X（MD）及びY（MD）／X（MD）の値をそれぞれZ（MD）及びZ（TD）としたとき、下記式（2）～（5）のいずれも満たす

$$\text{式（2） } 125 \text{ MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 155 \text{ MPa}$$

$$\text{式（3） } 140 \text{ MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 190 \text{ MPa}$$

$$\text{式（4） } 1.3 \leq Z(\text{MD}) \leq 1.6$$

$$\text{式（5） } 1.7 \leq Z(\text{TD}) \leq 2.2$$

[項3]

さらに下記（h）を満たす、項1又2は記載の積層体。

（h）25℃における、フィルムのMD方向及びTD方向の3%伸長時応力をそれぞれX（MD）及びX（TD）、MD方向及びTD方向の及び30%伸長時応力をそれぞれY（MD）及びY（TD）、Y（MD）／X（MD）及びY（MD）／X（MD）の値をそれぞれZ（MD）及びZ（TD）としたとき、下記式（6）～（9）のいずれも満たす

$$\text{式（6） } 100 \text{ MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 150 \text{ MPa}$$

$$\text{式（7） } 110 \text{ MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 200 \text{ MPa}$$

$$\text{式（8） } 1.4 \leq Z(\text{MD}) \leq 2.2$$

$$\text{式（9） } 2.5 \leq Z(\text{TD}) \leq 3.5$$

[項4]

更に印刷層を備える、項1～3のいずれかに記載の積層体。

[項5]

項1～4のいずれかに記載の積層体を含む電池外装用材料。

発明の効果

[0012] 本発明の積層体として用いることにより、成形時に金型の形状に応じて、金属箔が適度に追従できるので、ピンホールやクラック等の発生を抑制でき

るばかりでなく、成形加工後のスプリングバックや反りを抑制することができる。成形加工の寸法精度に優れるため、生産性の向上にも寄与する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]フィルムの製造工程におけるTD方向の多段延伸の方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0015] [基材層]

本発明における基材層は二軸配向ポリエステルフィルムで構成される。二軸配向ポリエステルフィルムは、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸と、ジオール成分としてエチレングリコールを主たる構成成分として含むポリエステル樹脂組成物から形成されるフィルムである。ここで「主たる構成成分として含む」とは、ポリエステル樹脂組成物中の当該成分の含有率が、ポリエステル樹脂の全構成成分を100モル%として、80モル%以上であることを意味し、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上がより好ましく、97モル%以上が最も好ましい。

[0016] また、これらのポリエステル樹脂には、本発明の目的が損なわれない範囲であれば、他の成分が共重合されていてもよい。具体的には、共重合成分としては、ジカルボン酸成分では、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4、4-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸及びそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。また、ジオール成分としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールが挙げられる。また、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールも挙げられる。共重合量としては、構成する繰り返し単位あたり10モル%以内が好ましく、5モル%以内がより好ましく、3モル%以下が最も好ましい。

[0017] 前記ポリエステル樹脂組成物は、単一のポリエステル樹脂を含んでもよく、複数のポリエステル樹脂を含んでもよい。また、ポリエステル樹脂以

外の樹脂を含んでいてもよい。

[0018] 前記ポリエステル樹脂組成物の極限粘度としては、製膜性や再回収性などの点から0.50~0.90 dl/gの範囲が好ましく、より好ましくは0.55~0.80 dl/gの範囲である。

[0019] ポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂以外に、従来公知の添加剤、例えば滑剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等を含含有しても良い。

[0020] 例えば、前記滑剤は、フィルムの動摩擦係数を調整することができるものであり、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナなどの無機系滑剤のほか、有機系滑剤が挙げられる。無機系滑剤としては、シリカ、炭酸カルシウムが好ましく、透明性と滑り性を両立する観点から、中でも多孔質シリカが最も好ましい。

[0021] 本発明の二軸配向ポリエステルフィルムにおける滑剤含有量の下限は、好ましくは400質量ppmであり、より好ましくは600質量ppmである。500質量ppm以上とすることで、フィルムの滑り性を良好なものとすることができる。滑剤含有量の上限は、好ましくは1500質量ppmであり、より好ましくは1200質量ppmである。1500質量ppm以下とすることで、フィルムの透明性を良好なものとすることができる。

[0022] 二軸配向ポリエステルフィルムを得るための方法として、特に限定はなくTダイ方式やインフレーション方式など適宜選択することができる。ここでTダイ方式の代表的な製造工程を説明する。Tダイ方式は、(1)ポリエステル樹脂組成物をシート状に溶融押出し、冷却ロール上で冷却して未延伸シートを成形する工程、(2)成形された前記未延伸シートをMD方向(長手方向)及びMD方向と直交するTD方向(幅方向)に延伸する延伸工程、(3)前記延伸を行なった後のフィルムを加熱し結晶化させる熱固定工程、(4)前記熱固定されたフィルムの残留歪みを除去する熱緩和工程(リラックス工程ともいうことがある)、及び(5)熱緩和後のフィルムを冷却する冷却工程を含む。

[0023] 本発明の基材層は1層の単層構造でも、2層以上の積層構造であってもよい。2層、3層、4層、5層であってもかまわない。各層を形成する樹脂組成物は同一でも異なってもよい。

[0024] 冷却ロール温度の上限は好ましくは40℃であり、より好ましくは20℃以下である。40℃以上であると溶融したポリエステル樹脂組成物が冷却固化する際の結晶化度が高くなりすぎず、延伸がより容易となるほか、結晶化による透明性の低下も抑制することができる。

冷却ロールの温度の下限は好ましくは0℃である。0℃以上であると、溶融したポリエステル樹脂組成物が冷却固化する際の結晶化抑制効果を十分に発揮できる。また、冷却ロール温度を上記の範囲とする場合、結露防止のため冷却ロール付近の環境の湿度を下げておくことが好ましい。

[0025] 未延伸シートの厚みは15～2500 μm の範囲が好適である。より好ましくは600 μm 以下であり、最も好ましくは400 μm 以下である。

[0026] 次に延伸工程について説明する。延伸方法は、同時二軸延伸でも逐次二軸延伸でも可能である。以下、逐次二軸延伸を例に説明する。

[0027] MD方向の延伸倍率の下限は好ましくは2.5倍であり、より好ましくは2.8倍であり、特に好ましくは3.1倍である。2.5倍以上であると、フィルムの力学強度が良好なものとなるばかりだけでなく、厚みムラも良好となりロールとした際の巻き品質の向上につながる。

MD方向の延伸倍率の上限は好ましくは5.0倍である、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。MD方向の延伸倍率が5.0倍以下とすることにより、フィルムの配向が高くなりすぎるために成形後のスプリングバックやカールが大きくなることを抑制することができる。

[0028] MD方向の延伸時温度としては、80～130℃の範囲とすることが好ましい。MD方向の延伸温度が80℃より低いと、フィルムの配向が高くなりすぎるために成形後のスプリングバックやカールが大きくなることがある。一方MD方向の延伸温度が130℃より高いとMD方向の配向が低くなるため成形性が低下する恐れがある。

[0029] MD方向への延伸方法としては複数のロールを加熱しながらロール間で延伸する方法や、赤外線ヒーターなどにより加熱して延伸する方法が用いられる。赤外線ヒーターなどにより加熱して延伸する方法では、高温が得やすく局部加熱も容易であり、ロールによる傷欠点を低減させることができるという点から好ましい。一方、複数のロールを加熱しながらロール間で延伸する方法を用いる場合、複数のロール間で多段延伸する方法が好ましい。複数のロール間で多段延伸する方法を用いることで、高倍率の延伸であってもMD方向の配向の上昇を抑制することができ、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。多段延伸する場合のロール数は、2以上が好ましく、3以上がより好ましい。

[0030] 延伸工程において、MD方向の延伸工程の後に続くTD方向への延伸工程への間にMD方向へのリラックス工程（以下、MDリラックスともいう）があることが好ましい。

MDリラックス率の下限は好ましくは1%であり、より好ましくは3%であり、特に好ましくは5%である。1%以上であると、フィルム中の非晶成分が緩和され、その後続くTD方向の延伸工程での延伸応力を下げることができ、結果的にフィルムの配向が高くなりすぎることを抑制できるので、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。

MDリラックス率の上限は好ましくは10%であり、より好ましくは8%であり、特に好ましくは6%である。10%以下であると、収縮によるシワを抑制することができ、フィルムの品位を向上させることができるばかりか、配向緩和による力学強度の低下を抑制することができる。

MDリラックスの方法は特に限定されないが、例えば熱風ヒーターで加熱した後にロール間の速度差を利用してリラックス処理を施す方法が挙げられる。

[0031] TD方向の延伸温度の下限は好ましくは90℃であり、より好ましくは100℃であり、特に好ましくは110℃である。90℃以上であると、延伸応力を下げることができるので、成形後のスプリングバックやカールを抑制

することができる。

T D方向の延伸温度の上限は好ましくは140℃であり、より好ましくは130℃であり、特に好ましくは120℃である。T D方向の延伸温度が140℃を超えると、製膜性が低下するばかりか、得られたフィルムのT D方向の配向が弱くなるため、成形性が低下する恐れがある。

[0032] T D方向の延伸倍率の下限は好ましくは2.5倍であり、より好ましくは3.0倍であり、特に好ましくは3.5倍である。2.5倍以上であると、フィルムの力学強度や厚みムラも良好となるばかりでなく、成形性が向上する。

T D方向延伸倍率の上限は好ましくは5.0倍である、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。5.0倍以下とすることにより、T D方向の配向の上昇を抑制し、成形後のスプリングバックやカールの発生を抑制することができる。

[0033] T D方向の延伸パターンは一般的に用いられる直線的に延伸倍率が増大する直線形の延伸パターンに加えて、多段延伸を好ましく用いることができる。多段延伸は通常の1段延伸、すなわち直線形の延伸パターンに対して、図1に一例を示すように、2段以上の延伸工程を施すことであり、T D方向の延伸時にかかる延伸応力を低くすることができる。結果的に、同一の延伸倍率であってもT D方向の配向が高くなりすぎるのを抑制でき、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。

[0034] T D方向の多段延伸は2段延伸以上5段延伸以下であることが好ましい。多段延伸により、各々の延伸温度を変更し、延伸応力を変化させることが可能であり、T D方向の延伸時の延伸応力を低くすることができ好ましい。2段延伸以上であると、延伸応力を下げることができ、同一の延伸倍率であってもT D方向の配向が高くなりすぎるのを抑制でき、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。5段延伸以下であると、設備が大きくなりすぎることを防ぐことができる。多段延伸においては各段階の延伸において2℃以上の温度差をつけて1段目の延伸から最終段目の延伸にかけて

温度を低下させる温度パターンとすることが好ましい。

また、多段延伸を行う場合、各延伸段階の後に定長とするゾーンを適宜設けることができる。各延伸段階の後に定長とするゾーンを設けることで、延伸時に発生した内部応力を定長ゾーンで緩和することにより、次の延伸を行う際の延伸応力をより低減でき、同一の延伸倍率であってもTD方向の配向が高くなりすぎるのを抑制でき、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。

[0035] 熱固定工程における、熱固定温度の下限は好ましくは170℃であり、より好ましくは180℃であり、特に好ましくは190℃である。170℃以上であると熱収縮率を小さくすることができる。熱固定温度の上限は好ましくは230℃であり、より好ましくは220℃であり、特に好ましくは210℃である。230℃以下であると、二軸配向ポリエステルフィルムが脆くなることによる力学強度の低下を抑制することができる。

[0036] 熱緩和工程における、TD方向のリラックス率の下限は好ましくは0.5%であり、より好ましくは1.0%であり、特に好ましくは2.0%である。0.5%以上であるとTD方向の熱収縮率を低く保つことができる。TD方向のリラックス率の上限は好ましくは10%であり、より好ましくは8%であり、特に好ましくは6%である。10%以下であると弛みなどが生じることを防止でき、平面性を向上させることができる。

[0037] [基材層の構成及び特性]

本発明の基材層の厚みの下限は好ましくは5 μm であり、より好ましくは10 μm である。5 μm 以上とすることで、良好な機械特性、成形性を得ることができる。基材層の厚みの上限は好ましくは100 μm であり、より好ましくは70 μm であり、特に好ましくは40 μm である。

[0038] 本発明の基材層の突き刺し強度の下限は好ましくは0.45N/ μm であり、さらに好ましくは0.50N/ μm である。突き刺し強度が0.45N/ μm 以上であると、良好な成形性を得ることができる。基材層の突き刺し強度の上限は0.80N/ μm である。突き刺し強度が0.80N/ μm を超える

と成形性向上効果が飽和する。ここで、本発明における突き刺し強度（単位N/ μm ）とは、先端部半径0.5mmの針を、突刺し速度50mm/分でフィルムに突き刺し、針がフィルムを貫通する際の強度（単位N）を、フィルムの厚み（単位 μm ）で割った値のことをいう。

[0039] 本発明の基材層のMD方向及びTD方向の熱収縮率の下限は、好ましくは0.1%であり、より好ましくは0.2%であり、特に好ましくは0.3%である。MD方向及びTD方向の熱収縮率の上限は好ましくは2.5%であり、より好ましくは2.0%であり、特に好ましくは1.8%である。2.5%以下であることにより、二次加工工程で加熱された際の寸法変化を抑え、シワの発生を低減することができる。

[0040] 本発明の基材層のTD方向の厚みムラは、好ましくは18%以下であり、より好ましくは16%以下であり、更に好ましくは14%以下である。18%以下であると、ロールとしたときの巻き品質が良好なものとなる。

[0041] 本発明の基材層のヘイズは、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは3.0%以下であり、更に好ましくは2.5%以下である。5.0%以下とすることで、印刷が綺麗に見えるので好ましい

[0042] 次に、成形時のスプリングバックについて説明する。

電池外装用、医薬包装用などの用途で成型を施す場合、所定の形状の金型を用いてフィルムを押し込んだ後、押し込んだ状態で一定時間保持した後に金型を引き上げることで成形体を作製するが、上記保持時間中にフィルム中の内部応力が十分に緩和されないまま金型が引き上げられてしまうと、フィルムが元の形状に戻ろうとする力が働き、スプリングバックが大きくなる結果、成形体の寸法精度が低下してしまう恐れがある。本発明者らは、得られた二軸配向ポリエステルフィルムの引張応力緩和試験において、2秒保持後の応力減素率を特定の範囲内とすることにより、上記スプリングバックが低減できることを見出した。

[0043] 本発明の基材層は、25℃における引張応力緩和試験において、下記式（1）で示される応力減衰率は、MD方向およびTD方向において、いずれも1

5%以上であることが好ましく、16%以上であることが更に好ましい。

$$\text{式(1)} \quad 2\text{秒保持後の応力減衰率}(\%) = 100 \times (\sigma_0 - \sigma_1) / \sigma_0$$

ここで、 σ_0 は、前記フィルムに引っ張り速度200mm/minの速度で引張力を与えて前記50%の引張ひずみが印加された直後における前記フィルムの引張応力の値を表し、 σ_1 は、50%の引張ひずみを2秒間保持したときの引張応力の値を示す。

[0044] 本発明の基材層は、25℃における、フィルムのMD方向の30%伸長時応力(F30値)をY(MD)、TD方向の30%伸長時応力(F30値)をY(TD)としたとき、下記式(2)及び式(3)を満たすことが好ましい。

$$\text{式(2)} \quad 125\text{MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 155\text{MPa}$$

$$\text{式(3)} \quad 140\text{MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 190\text{MPa}$$

[0045] Y(MD)の値を125MPa以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。一方、Y(MD)の値を155MPa以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。同様に、Y(TD)の値を140MPa以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。Y(TD)の値を190MPa以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。

[0046] 本発明の基材層は、25℃における、フィルムのMD方向の3%伸長時応力(F3値)をX(MD)、TD方向の3%伸長時応力(F3値)をX(TD)とし、Y(MD)/X(MD)の値をZ(MD)、Y(TD)/X(TD)の値をZ(TD)としたとき、下記式(4)及び式(5)を満たすことが好ましい。

$$\text{式(4)} \quad 1.3 \leq Z(\text{MD}) \leq 1.6$$

$$\text{式(5)} \quad 1.7 \leq Z(\text{TD}) \leq 2.2$$

[0047] Z(MD)の値を1.3以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。一方、Z(MD)の値を1.6以下とすることで、成形後のフィルムの

応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。同様に、 $Z(TD)$ の値を11.7以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。 $Z(TD)$ の値を2.2以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。

[0048] 本発明の基材層は、成型性の観点から金属表面との動摩擦係数 μd が0.10以上、0.50以下であることが好ましい。本発明のポリエステルフィルムを電池外装用又は、医薬包装用として用いた場合、これらの構成体は、オスメス型のプレス成型によって成型されるが、フィルムと金属との間の動摩擦係数 μd を0.10以上、0.50以下とすることで、プレス型との滑り性が良好となるためスムーズに成型することが可能となる。より好ましくは、0.20以上、0.50以下であり、更に好ましくは、0.25以上、0.40以下である。本発明における、金属との動摩擦係数とは、フィルムの任意の面と、SUS304-#400鏡面仕上げ材との動摩擦係数のことを示す。前記動摩擦係数は、フィルムに添加する滑剤の含有量により制御することができる。

[0049] [中間層]

本発明の中間層は二軸配向ポリアミドフィルムで構成される。二軸配向ポリアミドフィルムは、ポリアミド6を60質量%以上含むポリアミド樹脂組成物から形成されることが好ましく、より好ましくはポリアミド6を80質量%以上含む、更に好ましくはポリアミド6を90質量%以上含む。ポリアミド6を60質量%以上含むことで、優れた衝撃強度などの機械的強度やガスバリア性が得られる。

[0050] 本発明に使用するポリアミド6は、通常、 ϵ -カプロラクタムの開環重合によって製造される。開環重合で得られたポリアミド6は、通常、熱水でラクタムモノマーを除去した後、乾燥してから押出し機で熔融押出しされる。

[0051] ポリアミド6の相対粘度は、1.8~4.5であることが好ましく、より

好ましくは、2.6～3.2である。相対粘度が1.8より小さい場合は、フィルムの衝撃強度が不足する場合がある。4.5より大きい場合は、押出機の負荷が大きくなり延伸前の無延伸フィルムを得るのが困難になる場合がある。本発明におけるポリアミド6は、宇部興産（株）社、BASF社などで市販されているものを用いてもよい。特にフィルム用で市販されている上記の相対粘度を持ち、残存ラクタムモノマー含量が1質量%以下で、末端封鎖又は末端修飾した熔融時にラクタムモノマーが生成しにくいポリアミド6が好ましい。

[0052] ポリアミド6として、通常使用されている化石燃料由来のモノマーから重合されたものに加え、廃棄プラスチック製品、廃棄タイヤゴム、繊維、漁網などの廃棄ポリアミド6製品からケミカルリサイクルしたポリアミド6を用いることもできる。廃棄ポリアミド6製品からケミカルリサイクルしたポリアミド6を得る方法としては、例えば、ポリアミド製製品の使用済み品を回収した後、解重合を行って ϵ -カプロラクタムを得てこれを精製してからポリアミド6を重合する方法を用いることができる。

[0053] 加えて、ポリアミドフィルムの製造工程から出された廃材をメカニカルリサイクルしたポリアミド6を併用することができる。メカニカルリサイクルしたポリアミド6とは、例えば、二軸延伸ポリアミドフィルムを製造する際に生成する規格外の出荷できないフィルムや切断端材（耳トリム）として発生する屑材を回収し、熔融押し出しや圧縮成形でペレット化させた原料である。

[0054] 本発明の中間層は、主成分であるポリアミド6以外に延伸性、耐ピンホール性、易カット性などを改良する目的で、他の熱可塑性樹脂を含んでも良い。また、少量の耐ブロッキング剤、潤滑剤、帯電防止剤、熱安定剤、耐光剤などの添加剤を含んでも良い。

[0055] 本発明で使用されるポリアミド6以外の他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニル系樹脂、ウレタン系樹脂などの単独重合体あるいは共重合体が挙げられる。

- [0056] 本発明の一態様として、二軸配向ポリアミドフィルムは、製膜時の延伸性向上のために、ポリアミドMXD6及び／又はポリアミド6Iを含んでも良い。これらのポリアミドの含有量は、二軸配向ポリアミドフィルムを形成する樹脂組成物に対して、20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは5質量%以下である。
- [0057] 本発明の一態様として、二軸配向ポリアミドフィルムは、耐ピンホール性向上のため、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィンエラストマーなどを含んでも良い。
- [0058] 本発明の一態様として、二軸配向ポリアミドフィルムは、耐ブロッキング剤又は滑剤として、シリカ、カオリン、ゼオライト等の無機微粒子、アクリル、ポリスチレン等の架橋高分子微粒子を含んでも良い。透明性、滑り性の面から、シリカ微粒子が好適に用いることができる。
- [0059] 本発明の一態様として、二軸配向ポリアミドフィルムは、潤滑剤として、表面エネルギーを下げる効果のある有機潤滑剤を、接着性や濡れ性に問題が生じない範囲で含んでも良い。有機潤滑剤として、例えばエチレンビスステアリン酸アミド（EBS）が挙げられる。上記耐ブロッキング剤と潤滑剤とを併用すると、フィルムに優れた滑り性と透明性を同時に付与でき、好ましい。
- [0060] 本発明の二軸配向ポリアミドフィルムを得るための方法として、特に限定はなくTダイ方式やインフレーション方式など適宜選択することができる。ここでTダイ方式の代表的な製造工程を説明する。Tダイ方式は、（1）ポリアミド樹脂組成物をシート状に溶融押出し、冷却ロール上で冷却して未延伸シートを成形する工程、（2）成形された前記未延伸シートをMD方向（長手方向）及びMD方向と直交するTD方向（幅方向）に延伸する延伸工程、（3）前記延伸を行なった後のフィルムを加熱し結晶化させる熱固定工程、（4）前記熱固定されたフィルムの残留歪みを除去する熱緩和工程（リラックス工程ともいうことがある）、及び（5）熱緩和後のフィルムを冷却する冷却工程を含む。

0) °Cを越えると厚み斑が大きくなるおそれがある。より好ましくは、(T_g + 25) °C以上、(T_c + 10) °C以下である。MD主延伸第1段目は、熱ロール延伸、赤外線輻射延伸など公知のMD延伸方法を用いることができる。

[0067] 第2段目以降のMD主延伸の倍率は、MD予備延伸倍率も含めた各延伸倍率を乗じた合計の延伸倍率が2.8倍以上、5.0倍以下になるように設定することが好ましく、より好ましくは3.0倍以上、3.8倍以下であり、更に好ましくは3.0倍以上、3.6倍以下である。2.8倍未満であると2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキは小さくなるものの、縦方向の強度が小さくなる場合がある。合計の縦延伸倍率が大きくなりすぎると、2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキを低減させる効果が発現しない場合もでてくる。

[0068] 上記MD主延伸における第2段目の延伸温度は、(T_g + 20) °C以上、(T_c + 20) °C以下の温度が好ましく、より好ましくは(T_g + 25) °C以上、(T_c + 10) °C以下である。該延伸温度が(T_g + 20) °C未満では延伸応力が高くなりTD延伸で破断しやすくなる場合があり、(T_c + 20) °Cを越えると厚み斑が大きくなるおそれがある。

[0069] MD主延伸の第2段目は、熱ロール延伸法が好ましい。熱ロールとして、表面粗さR_aが0.2 μm以下のセラミックロールを用いることが好ましい。R_aが0.2 μmより大きいロールを用いると、ロール上をフィルムが滑った状態で延伸が行われるおそれがあり、フィルム表面に擦傷が生じ好ましくない。またロール上での延伸開始点が幅方向で不均一になったり、延伸開始点の変動したりするため、厚み斑が生じるおそれがある。MD主延伸第2段目では、MD主延伸第1段目を行なったフィルムの幅方向の厚みプロファイルにかかわらず、ロール上で幅方向に直線的に密着させられた状態で延伸され、幅方向に均一な加熱延伸になることが好ましい。ここでR_aとは、中心線平均粗さのことで平均的な凹凸の高さ(単位=μm)であり、JIS B 0601で規定される値である。

- [0070] 延伸工程において、MD方向の延伸工程の後に続くTD方向への延伸工程への間にMD方向へのリラックス工程（以下、MDリラックスともいう）があることが好ましい。MDリラックス率の下限は好ましくは1%であり、より好ましくは3%であり、特に好ましくは5%である。1%以上であると、フィルム中の非晶成分が緩和され、その後に続くTD方向の延伸工程での延伸応力を下げることができ、結果的にフィルムの配向が高くなりすぎることを抑制できるので、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。MDリラックス率の上限は好ましくは10%であり、より好ましくは8%であり、特に好ましくは6%である。10%以下であると、収縮によるシワを抑制することができ、フィルムの品位を向上させることができるばかりか、配向緩和による力学強度の低下を抑制することができる。MDリラックスの方法は特に限定されないが、例えば熱風ヒーターで加熱した後にロール間の速度差を利用してリラックス処理を施す方法が挙げられる。
- [0071] TD方向の延伸温度の下限は好ましくは90℃であり、より好ましくは100℃であり、特に好ましくは110℃である。90℃以上であると、延伸応力を下げることができるので、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。TD方向の延伸温度の上限は好ましくは140℃であり、より好ましくは130℃であり、特に好ましくは120℃である。TD方向の延伸温度が140℃を超えると、製膜性が低下するばかりか、得られたフィルムのTD方向の配向が弱くなるため、成形性が低下する恐れがある。
- [0072] TD方向の延伸倍率の下限は好ましくは2.5倍であり、より好ましくは3.0倍であり、特に好ましくは3.5倍である。2.5倍以上であると、フィルムの力学強度や厚みムラも良好となるばかりでなく、成形性が向上する。TD方向延伸倍率の上限は好ましくは5.0倍である、より好ましくは4.5倍であり、特に好ましくは4.0倍である。5.0倍以下とすることにより、TD方向の配向の上昇を抑制し、成形後のスプリングバックやカールの発生を抑制することができる。
- [0073] TD方向の延伸パターンは一般的に用いられる直線的に延伸倍率が増大す

る直線形の延伸パターンに加えて、多段延伸を好ましく用いることができる。多段延伸は通常の1段延伸、すなわち直線形の延伸パターンに対して、図1に一例を示すように、2段以上の延伸工程を施すことであり、TD方向の延伸時にかかる延伸応力を低くすることができる。結果的に、同一の延伸倍率であってもTD方向の配向が高くなりすぎるのを抑制でき、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。

[0074] TD方向の多段延伸は2段延伸以上5段延伸以下であることが好ましい。多段延伸により、各々の延伸温度を変更し、延伸応力を変化させることが可能であり、TD方向の延伸時の延伸応力を低くすることができ好ましい。2段延伸以上であると、延伸応力を下げることができ、同一の延伸倍率であってもTD方向の配向が高くなりすぎるのを抑制でき、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。5段延伸以下であると、設備が大きくなりすぎることを防ぐことができる。多段延伸においては各段階の延伸において2℃以上の温度差をつけて1段目の延伸から最終段目の延伸にかけて温度を低下させる温度パターンとすることが好ましい。また、多段延伸を行う場合、各延伸段階の後に定長とするゾーンを適宜設けることができる。各延伸段階の後に定長とするゾーンを設けることで、延伸時に発生した内部応力を定長ゾーンで緩和することにより、次の延伸を行う際の延伸応力をより低減でき、同一の延伸倍率であってもTD方向の配向が高くなりすぎるのを抑制でき、成形後のスプリングバックやカールを抑制することができる。

[0075] 熱固定工程における、熱固定温度の下限は好ましくは170℃であり、より好ましくは180℃であり、特に好ましくは190℃である。170℃以上であると熱収縮率を小さくすることができる。熱固定温度の上限は好ましくは230℃であり、より好ましくは220℃であり、特に好ましくは210℃である。230℃以下であると、二軸配向ポリアミドフィルムが脆くなることによる力学強度の低下を抑制することができる。

[0076] 熱緩和工程における、TD方向のリラククス率の下限は好ましくは0.5%であり、より好ましくは1.0%であり、特に好ましくは2.0%である

。0.5%以上であるとTD方向の熱収縮率を低く保つことができる。TD方向のリラックス率の上限は好ましくは10%であり、より好ましくは8%であり、特に好ましくは6%である。10%以下であると弛みなどが生じることを防止でき、平面性を向上させることができる。

[0077] 二軸配向ポリアミドフィルムは、接着性や濡れ性を一層向上させるために、コロナ処理、コーティング処理、火炎処理などを施すこともできる。上記処理は、二軸配向ポリアミドフィルムの製造工程中で処理することもできる。また、ミルロール又はスリットされたロールを巻き出して処理してもよい。

[0078] [中間層の構成及び特性]

本発明の中間層の厚みの下限は好ましくは5 μ mであり、より好ましくは10 μ mである。5 μ m以上とすることで、良好な機械特性、成形性を得ることができる。中間層の厚みの上限は好ましくは100 μ mであり、より好ましくは70 μ mであり、特に好ましくは40 μ mである。

[0079] 本発明の中間層の突き刺し強度の下限は好ましくは0.5N/ μ mであり、さらに好ましくは0.6N/ μ mである。突き刺し強度が0.5N/ μ m以上であると、良好な成形性を得ることができる。中間層の突き刺し強度の上限は特に制限されないが、好ましくは1.0N/ μ m以下である。1.0N/ μ mを超えると成形性向上効果が飽和する可能性がある。ここで、本発明における突き刺し強度（単位N/ μ m）とは、先端部半径0.5mmの針を、突刺し速度50mm/分でフィルムに突き刺し、針がフィルムを貫通する際の強度（単位N）を、フィルムの厚み（単位 μ m）で割った値のことをいう。

[0080] 本発明の二軸配向ポリアミドフィルムのMD方向及びTD方向の熱収縮率の下限は、好ましくは0.5%であり、より好ましくは0.8%であり、特に好ましくは1.0%である。MD方向及びTD方向の熱収縮率の上限は好ましくは3.0%であり、より好ましくは2.5%であり、特に好ましくは2.0%である。3.0%以下であることにより、二次加工工程で加熱された際の寸法変化を抑え、シワの発生を低減することができる。

[0081] 本発明の中間層は、25℃における引張応力緩和試験において、下記式（1）で示される応力減衰率は、MD方向およびTD方向において、いずれも12%以上であることが好ましく、14%以上であることが更に好ましい。

$$\text{式（1）} \quad 2 \text{秒保持後の応力減衰率（\%）} = 100 \times (\sigma_0 - \sigma_1) / \sigma_0$$

ここで、 σ_0 は、前記フィルムに引っ張り速度200mm/minの速度で引張力を与えて前記50%の引張ひずみが印加された直後における前記フィルムの引張応力の値を表し、 σ_1 は、50%の引張ひずみを2秒間保持したときの引張応力の値を表す。

[0082] 本発明の二軸配向ポリアミドフィルムは、25℃における、フィルムのMD方向の30%伸長時応力（F30値）をY（MD）、TD方向の30%伸長時応力（F30値）をY（TD）としたとき、下記式（2）及び式（3）を満たすことが好ましい。

$$\text{式（2）} \quad 100 \text{MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 150 \text{MPa}$$

$$\text{式（3）} \quad 110 \text{MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 200 \text{MPa}$$

[0083] Y（MD）の値を100MPa以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。一方、Y（MD）の値を150MPa以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。同様に、Y（TD）の値を110MPa以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。Y（TD）の値を200MPa以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。

[0084] 本発明の二軸配向ポリアミドフィルムは、25℃における、フィルムのMD方向の3%伸長時応力（F3値）をX（MD）、TD方向の3%伸長時応力（F3値）をX（TD）とし、Y（MD）/X（MD）の値をZ（MD）、Y（TD）/X（TD）の値をZ（TD）としたとき、下記式（4）及び式（5）を満たすことが好ましい。

$$\text{式（4）} \quad 1.4 \leq Z(\text{MD}) \leq 2.2$$

式 (5) $2.5 \leq Z(TD) \leq 3.5$

[0085] $Z(MD)$ の値を 1.4 以上とすること、優れた成形性を得ることができる。一方、 $Z(MD)$ の値を 2.2 以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。同様に、 $Z(TD)$ の値を 12.5 以上とすることで、優れた成形性を得ることができる。 $Z(TD)$ の値を 3.5 以下とすることで、成形後のフィルムの応力が大きくなりすぎることを抑制し、成形後のスプリングバックや耐反り性を低減して、良好な成形性を得ることができる。

[0086] [金属箔]

金属箔としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の各種金属箔を使用することができ、防湿性、延展性等の加工性、コストの面から、アルミニウム箔が好ましい。アルミニウム箔としては、一般の軟質アルミニウム箔を用いることができる。なかでも、耐ピンホール性、及び成型時の延展性に優れる点から、鉄を含むアルミニウム箔が好ましい。鉄を含むアルミニウム箔 (100 質量%) 中の鉄の含有量は、0.1~9.0 質量% が好ましく、0.5~2.0 質量% がより好ましい。鉄の含有量が下限値以上であれば、耐ピンホール性、延展性に優れる。鉄の含有量が 9.0 質量% 以下であれば、柔軟性に優れる。金属箔の厚さは、バリア性、耐ピンホール性、加工性の点から、9~200 μm が好ましく、15~100 μm がより好ましい。

[0087] [シーラント層]

シーラント層としては、ポリオレフィン系樹脂、又はポリオレフィン系樹脂に無水マレイン酸等の酸をグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂フィルムが挙げられる。前記ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度、中密度、高密度のポリエチレン；エチレン- α オレフィン共重合体；ホモ、ブロック、又はランダムポリプロピレン；プロピレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。これらポリオレフィン系樹脂は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0088] シーラント層は、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよく、必要とされる機能に応じて選択すればよい。例えば、防湿性を付与する点では、エチレン-環状オレフィン共重合体やポリメチルペンテン等の樹脂を介在させた多層フィルムが使用できる。また、シーラント層は、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤等の各種添加剤が配合されてもよい。シーラント層の厚さは、10~100 μm が好ましく、20~60 μm がより好ましい。

[0089] [積層体]

本発明の積層体は、基材層、中間層、金属箔及びシーラント層がこの順に積層されていることが好ましい。基材層と中間層の間、中間層と金属箔の間、及び/又は金属箔とシーラント層の間に、接着剤層、印刷層などを設けて積層体を構成することもできる。

[0090] 本発明の積層体は、冷間成形用途に好適に使用される。本発明は更に前記積層体を用いた電池外装用材料を提供する。とりわけ、ラミネート型リチウムイオン電池用電池外装材を提供する。別の態様として、本発明は、医薬品包装用材料を提供する。

実施例

[0091] フィルム及び積層体の評価は次の測定法によって行った。特に記載しない場合は、測定は23℃、相対湿度65%の環境の測定室で行った。

[0092] [フィルムの厚み]

JIS K7130-1999 A法に準拠し、ダイヤルゲージを用いて測定した。

[0093] [厚みムラ]

フィルムロールからTD方向に800mm、長手方向に40mmサンプリングし、フィルムテスター連続厚み測定器（フジワーク社製）を用いて、5m/秒で連続的に幅方向の厚みを測定した。測定時の最大厚みを T_{max} 、最小厚みを T_{min} 、平均厚みを T_{ave} とし、下記式（6）からフィルムTD方向の厚みムラを算出した。

式(6) 厚みムラ = $\{ (T_{max.} - T_{min.}) / T_{ave.} \} \times 100$ (%)

[0094] [ヘイズ]

JIS-K-7105に準ずる方法で、試料をヘイズメーター（日本電色製、NDH2000）を用いて異なる箇所3ヶ所について測定し、その平均値をヘイズとした。単位は [%] である。

[0095] [熱収縮率]

二軸配向ポリエステルフィルムの熱収縮率は試験温度150℃、加熱時間15分間とした以外は、JIS-C-2318に準拠した寸法変化試験法で実施した。MD方向及びTD方向からそれぞれ試料を切り出し、測定した。

二軸配向ポリアミドフィルムの熱収縮率は試験温度160℃、加熱時間10分間とした以外は、JIS-C-2318に準拠した寸法変化試験法で実施した。MD方向及びTD方向からそれぞれ試料を切り出し、測定した。

[0096] [突き刺し強度]

食品衛生法における「食品、添加物等の規格基準 第3：器具及び容器包装」（昭和57年厚生省告示第20号）の「2. 強度等試験法」に準拠して測定した。先端部半径0.5mmの針を、突刺し速度50mm/分でフィルムに突き刺し、針がフィルムを貫通する際の強度(N)を、フィルムの厚み(μ m)で割った値を突き刺し強度とした。測定は常温(23℃)で行い、単位は [N/ μ m] である。

[0097] [二軸配向フィルムの強伸度]

JIS-K-7127に準拠し、フィルムのMD方向に15mm幅、100mm長の試験サンプルを切り出した。引張試験機（株式会社島津製作所社製 オートグラフAG-1）にて、標点間距離50mm、引張速度200mm/minの条件で、試験サンプルを引張試験した。得られた応力-歪み曲線から試験サンプルの3%変形時の応力値(F3)、30%変形時応力値(F30値)を算出した。

[0098] [二軸配向フィルムの応力減衰率]

フィルムのMD方向に15mm幅、100mm長の試験サンプルを切り出した。引張試験機（株式会社島津製作所社製 オートグラフAG-1）にて、標点間距離50mm、引張速度200mm/minの条件で、50%の引張ひずみを印加し、前記50%の引張ひずみを印加した時から100秒後まで前記引張ひずみを保持し、その間の応力の変化を記録した。

得られた保持時間-応力のグラフから、50%歪み印加直後から2秒保持後の応力値を読み取り、下記式（1）により2秒保持後の応力減衰率を求めた。

[0099] 式（1） 2秒保持後の応力減衰率（%） = $100 \times (\sigma_0 - \sigma_1) / \sigma_0$

[0100] ここで、 σ_0 は、前記フィルムに引っ張り速度200mm/minの速度で引張力を与えて前記50%の引張ひずみが印加された直後における前記フィルムの引張応力を表し、 σ_1 は、 σ_0 から50%の引張ひずみを2秒間保持したときの応力値を示す。

[0101] [冷間成形性]

積層体をダイセット金型（凸部形状90mm×50mm）に設置し、プレス機により23℃下で加圧し、絞り成形を行った。成形時の絞り深さを0.2mm単位で深くしていき、上記積層体が破損しない最大の深さを絞り深さとして、次の通り評価した。

A： 絞り深さが8mm以上である

B： 絞り深さが6mm～8mm未満である

C： 絞り深さが4mm～6mm未満である

D： 絞り深さが4mm未満である

[0102] [成形後のスプリングバック]

積層体をダイセット金型（凸部形状90mm×50mm）に設置し、プレス機により23℃下で加圧し、絞り成形を行った。尚、絞り成形時の金型の押し込み速度は200mm/min、押し込み後の保持時間は2秒とした。金型を取り去った後の容器深さを測定し、保持率（容器深さと成型深さの比）を算出して、次の通り評価した。

- A: 保持率が90%以上である
- B: 保持率が80%以上90%未満である
- C: 保持率が70%以上80%未満である
- D: 保持率が70%未満である

[0103] [成形後のカール]

前記冷間成形性評価で破損せずに成形できたサンプルを凸部が上になるように水平な台に置く。成形後の試験片4角が前記台を起点に浮き上がった高さ平均値を反り高さ平均値として、下記の基準で評価を行った。

- A: 反り高さ平均値が3mm未満である
- B: 反り高さ平均値が3mm以上5mm未満である
- C: 反り高さ平均値が5mm以上10mm未満である
- D: 反り高さ平均値が10mm以上である

[0104] [二軸配向ポリエステルフィルムの作製]

(ポリエステル樹脂A)

テレフタル酸//エチレングリコール=100//100(モル%) (固有粘度0.62dl/g)である、化石燃料由来PET樹脂を用いた。

(ポリエステル樹脂B)

テレフタル酸//エチレングリコール=100//100(モル%)、多孔質シリカ粒子の含有量0.72質量%(固有粘度0.62dl/g)である、化石燃料由来PET樹脂を用いた。

[0105] [PET-1]

押出機に、ポリエステル樹脂Aを87質量部及びポリエステル樹脂Bを13質量部の混合比で投入した。押出機にて樹脂を280℃で融解させた後、Tダイからキャストし、10℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。次いで、得られた未延伸フィルムを80℃の温度に加熱したロールで予熱した後に赤外線ヒーターで120℃に加熱し、延伸倍率3.7倍でMD方向に一段延伸した。

引き続き、テンター式横延伸機にて予熱温度120℃、延伸温度140℃

、延伸倍率4.6倍にてTD方向に延伸した。その後、210℃で熱固定し、TD方向に5%リラックス処理を行い、フィルムの片面をコロナ処理した後、厚み12μmの二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

[0106] [PET-2、PET-3]

MD方向の延伸倍率を表1に示した倍率に変更した以外、PET-1と同様に製膜して厚さ12μmの二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

[0107] [PET-4]

MD方向の延伸工程をロール3段延伸とした。ロール加熱温度115℃に加熱し、一段目を1.24倍、二段目を1.4倍、三段目を2.6倍とし、全延伸倍率4.5倍でMD方向に延伸した以外は、PET-1と同様に製膜して厚さ12μmの二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

[0108] [PET-5]

押出機に、ポリエステル樹脂A及びポリエステル樹脂Bを表1に示した比率にて投入した。押出機にて樹脂を280℃で融解させた後、Tダイからキャストし、10℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて未延伸シートを得た。次いで、得られた未延伸フィルムを80℃の温度に加熱したロールで予熱した後に赤外線ヒーターで120℃に加熱し、延伸倍率5.0倍でMD方向に一段延伸した。

MD延伸直後のフィルムを熱風ヒーターで95℃に設定された加熱炉へ通し、加熱炉の入り口と出口のロール間の速度差を利用して、MD方向に3%リラックス処理を行った。

次いで、テンター式横延伸機での延伸方式を3段延伸に変更し、1段目と2段目及び2段目と3段目との間で1mの定長領域を設けて延伸した。延伸温度および各段階の延伸倍率は表1に示す通りである。その後、210℃で熱固定し、幅方向に5%熱弛緩処理を行い、フィルムの片面をコロナ処理した後

、厚み $12\ \mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。評価結果を表 1 に示す。

[0109] [PET-6~PET-9]

MD方向の延伸条件およびTD方向の延伸条件を表 1 に示した条件に変更した以外、PET-1と同様に製膜して厚さ $12\ \mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。評価結果を表 1 に示す。

[0110] [表1A]

		単位	PET-1	PET-2	PET-3	PET-4	PET-5	
MD延伸工程	延伸方式	-	1段延伸	1段延伸	1段延伸	3段延伸	1段延伸	
	加熱方法	-	赤外線ヒーター	赤外線ヒーター	赤外線ヒーター	ロール加熱	赤外線ヒーター	
	延伸倍率	1段目	倍	3.7	3.0	4.0	1.24	5.0
		2段目	倍	—	—	—	1.4	—
		3段目	倍	—	—	—	2.6	—
		トータル	倍	3.7	3.0	4.0	4.5	5.0
	延伸温度	-	°C	120	120	120	115	120
リラククス率	-	%	—	—	—	—	3	
TD延伸工程	延伸倍率	1段目	倍	4.6	4.6	4.6	4.6	1.5
		2段目						1.5
		3段目						1.6
	延伸温度	1段目	倍	140	140	140	140	125
		2段目						120
		3段目						115
	延伸パターン	-	-	直線	直線	直線	直線	多段
熱固定温度	-	°C	210	210	210	210	210	
厚み	-	μm	12	12	12	12	12	
厚みムラ	-	%	14.5	15.2	13.5	13.6	14.9	
ヘイズ	-	%	2.2	2.1	2.5	2.4	2.2	
突き刺し強度	-	N	6.0	5.6	6.5	6.6	6.4	
	-	$\text{N}/\mu\text{m}$	0.50	0.47	0.54	0.55	0.53	
熱収縮率	MD	%	1.6	1.3	1.8	1.7	1.8	
熱収縮率	TD	%	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	
応力減衰率	MD	%	18.0	19.5	17.0	17.5	20.0	
	TD	%	16.1	16.2	16.5	16.3	18.0	
X:F3	MD	MPa	99	103	95	96	95	
	TD	MPa	95	96	96	95	96	
Y:F30	MD	MPa	138	135	141	140	142	
	TD	MPa	189	188	189	188	180	
Z:F30/F3	MD	-	1.4	1.3	1.5	1.5	1.5	
	TD	-	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	

[0111]

[表1B]

		単位	PET-6	PET-7	PET-8	PET-9	
MD延伸 工程	延伸方式	-	1段延伸	1段延伸	1段延伸	1段延伸	
	加熱方法	-	赤外線 ヒーター	赤外線 ヒーター	ロール加熱	ロール加熱	
	延伸倍率	1段目	倍	2.5	5.0	3.7	4.5
		2段目	倍	—	—	—	—
		3段目	倍	—	—	—	—
		トータル	倍	2.5	5.0	3.7	4.5
	延伸温度	-	°C	120	120	115	115
リラックス 率	-	%	—	—	—	—	
TD延伸 工程	延伸倍率	1段目	倍	3.0	5.5	4.6	4.6
		2段目					
		3段目					
	延伸温度	1段目	倍	140	140	120	140
		2段目					
		3段目					
	延伸パター ン	-	-	直線	直線	直線	直線
熱固定温度	-	°C	210	210	210	210	
厚み	-	μm	12	12	12	12	
厚みムラ	-	%	21.0	12.1	13.6	12.3	
ヘイズ	-	%	2.0	2.6	2.2	2.6	
突き刺し強度	-	N	4.9	6.9	6.2	6.8	
	-	N/μm	0.41	0.58	0.52	0.57	
熱収縮率	MD	%	1.0	3.2	1.8	2.7	
熱収縮率	TD	%	0.1	1.5	0.6	0.4	
応力減衰率	MD	%	24.0	9.0	13.0	10.0	
	TD	%	19.0	8.5	16.0	16.2	
X:F3	MD	MPa	105	85	95	86	
	TD	MPa	102	90	96	65	
Y:F30	MD	MPa	121	161	158	159	
	TD	MPa	165	215	188	189	
Z:F30/F3	MD	-	1.2	1.9	1.7	1.8	
	TD	-	1.6	2.4	2.0	2.9	

[0112] [二軸配向ポリアミドフィルムの作製]

(ポリアミド6)

相対粘度2.9、融点(T_m)220℃のポリアミド6樹脂を用いた。

(ポリアミドMXD6)

相対粘度2.2、融点(T_m)238℃のポリアミドMXD6樹脂を用いた。

[シリカ微粒子及び有機潤滑剤含有マスターバッチ]

上記ポリアミド6 93.5質量%、多孔質シリカ微粒子(重量平均粒子径=3.0μm、細孔容積=1.8ml/g) 5質量%、エチレンビスステアリルアミド(共栄社化学社製 ライトアמידWE-183) 1.5質量%を配合し、2軸押出機で熔融混練押出しし、ペレット状にカットし、マスターバッチを得た。

[0113] [ONY-1]

ポリアミド6を85質量部、ポリアミドMXD6を3質量部、シリカ微粒子とエチレンビスアミドのマスターバッチを12質量部の比率で原料を配合した。配合した原料を、水分率を0.1質量%に調整した後、押出機によりTダイより260℃の温度で熔融フィルムとして押出しし、30℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて冷却固化し、厚さ200μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムのT_gは41℃、T_cは69℃であった。

[0114] この未延伸フィルムを、ロール延伸機を用い、第一段目のMD予備延伸として延伸温度80℃で1.03倍に延伸し、次いで第二段目のMD予備延伸として、延伸温度80℃で1.03倍に延伸した。次いで第一段目のMD主延伸として、85℃で2.1倍に延伸し、更に第二段目のMD主延伸として、延伸温度70℃で1.53倍に延伸を行った。このMD延伸フィルムを連続的にテンターに導き、130℃でTD方向に4.0倍に延伸した後、210℃で熱固定処理し、さらに210℃でTD方向に5.0%の緩和処理を行った。引続き100℃で冷却し、フィルムの片面をコロナ処理した後、厚さ15μmの二軸配向ポリアミドフィルムを作製した。評価結果を表2に示す。

[0115] [ONY2、ONY-3]

表2に示したようにMD予備延伸の温度及び倍率とMD主延伸の倍率を変えた以外は実施例と同様に二軸配向ポリアミドフィルムを得た。評価結果を表2に示す。

[0116] [ONY-4]

ポリアミド6を85質量部、ポリアミドMXD6を3質量部、シリカ微粒子とエチレンビスアミドのマスターバッチを12質量部の比率で原料を配合した。配合した原料を、水分率を0.1質量%に調整した後、押出機によりTダイより260℃の温度で熔融フィルムとして押出しし、30℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて冷却固化し、厚さ200μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムのT_gは41℃、T_cは69℃であった。

[0117] この未延伸フィルムを、ロール延伸機を用い、MD予備延伸として延伸温度85℃で1.07倍に延伸を行った。次いで第一段目のMD主延伸として、85℃で2.0倍に延伸を行い、更に第二段目のMD主延伸として、延伸温度70℃で2.0倍に延伸を行った。MD延伸直後のフィルムを熱風ヒーターで85℃に設定された加熱炉へ通し、加熱炉の入り口と出口のロール間の速度差を利用して、MD方向に5%リラックス処理を行った。このMD延伸フィルムを連続的にテンターに導き、130℃でTD方向に4.0倍に延伸を行った。210℃で熱固定処理し、さらに210℃でTD方向に5.0%の緩和処理を行った。引続き100℃で冷却し、フィルムの片面をコロナ処理した後、厚さ15μmの二軸配向ポリアミドフィルムを作製した。評価結果を表2に示す。

[0118] [ONY-5]

ポリアミド6を85質量%、ポリアミドMXD6を3質量%、シリカ微粒子とエチレンビスアミドのマスターバッチを12質量%、含むように原料を配合した。配合した原料を水分率を0.1質量%に調整した後、押出機によりTダイより260℃の温度で熔融フィルムとして押出しし、30℃の冷却ロールに静電密着法により密着させて冷却固化し、厚さ200μmの未延伸

フィルムを得た。この未延伸フィルムの T_g は 41°C 、 T_c は 69°C であった。

[0119] この未延伸フィルムを、ロール延伸機を用い、第一段目のMD予備延伸として、延伸温度 80°C で1.03倍の延伸を行い、次いで第二段目のMD予備延伸として、延伸温度 80°C で1.03倍の延伸を行った。次いで第一段目のMD主延伸として、 85°C で2.1倍に延伸し、更に第二段目のMD主延伸延伸として、温度 70°C で1.53倍に延伸を行った。このMD延伸フィルムを連続的にテンターに導き、テンターでの延伸方式を3段延伸として、1段目と2段目及び2段目と3段目との間で1mの定長領域を設けてTD方向に延伸した。 210°C で熱固定処理し、さらに 210°C でTD方向に5.0%の緩和処理を行った引続き 100°C で冷却し、フィルムの片面をコロナ処理した後、厚さ $15\mu\text{m}$ の二軸配向ポリアミドフィルムを作製した。評価結果を表2に示す。

[0120] [ONY-6、ONY-7、ONY-8]

MD予備延伸を行わず、MD主延伸を表2に示した温度及び倍率で行った以外は、ONY-1と同様の方法で二軸配向ポリアミドフィルムを作製した。評価結果を表2に示す。

[0121] [ONY-9]

MD予備延伸を行わず、MD主延伸を表2に示した温度及び倍率で1段延伸のみ行った以外は、ONY-1と同様の方法で二軸配向ポリアミドフィルムを作製した。評価結果を表2に示す。

[0122]

[表2A]

			単位	ONY-1	ONY-2	ONY-3	ONY-4	ONY-5	
MD延伸 工程	予備延伸 1 段目	温度	°C	80	85	85	85	80	
		倍率	倍	1.03	1.03	1.07	1.07	1.03	
	予備延伸 2 段目	温度	°C	80	85	—	—	80	
		倍率	倍	1.03	1.03	—	—	1.03	
	主延伸 1 段目	温度	°C	85	85	85	85	85	
		倍率	倍	2.10	2.10	2.00	2.00	2.10	
	主延伸 2 段目	温度	°C	70	70	70	70	70	
		倍率	倍	1.53	1.70	1.45	2.00	1.53	
	弛緩率			%	—	—	—	5.0	—
	縦延伸の合計倍率			倍	3.4	3.8	3.1	4.0	3.4
TD延伸 工程	1 段目	温度	°C	130	130	130	130	130	
		倍率	—	4.0	4.0	4.0	4.0	1.2	
	2 段目	温度	°C	—	—	—	—	130	
		倍率	—	—	—	—	—	1.3	
	3 段目	温度	°C	—	—	—	—	130	
		倍率	—	—	—	—	—	1.5	
	熱固定温度	温度	°C	210	210	210	210	210	
弛緩率			%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
厚み			μm	15	15	15	15	15	
突き刺し強度			N/μm	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8	
熱収縮率	MD	%		1.2	1.4	1.0	1.3	1.2	
	TD	%		1.5	1.6	1.3	1.5	1.2	
応力減衰率	MD	%		18.2	14.1	20.2	14.2	18.1	
	TD	%		13.8	13.7	13.8	13.7	15.1	
X:F3	MD	MPa		78	76	79	75	78	
	TD	MPa		59	59	58	58	57	
Y:F30	MD	MPa		121	141	113	143	121	
	TD	MPa		187	187	186	187	188	
Z:F30/F3	MD	-		1.5	1.9	1.4	1.9	1.5	
	TD	-		3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	

[0123]

[表2B]

			単位	ONY-6	ONY-7	ONY-8	ONY-9
MD延伸 工程	予備延伸 1段目	温度	°C	—	—	—	—
		倍率	倍	—	—	—	—
	予備延伸 2段目	温度	°C	—	—	—	—
		倍率	倍	—	—	—	—
	主延伸 1段目	温度	°C	75	80	80	70
		倍率	倍	1.70	2.00	1.70	3.40
	主延伸 2段目	温度	°C	70	70	65	—
		倍率	倍	2.00	2.00	1.53	—
	弛緩率			%	—	—	—
縦延伸の合計倍率			倍	3.4	4.0	2.6	3.4
TD延伸 工程	1段目	温度	°C	130	130	130	130
		倍率	—	4.0	4.0	4.0	4.0
	2段目	温度	°C	—	—	—	—
		倍率	—	—	—	—	—
	3段目	温度	°C	—	—	—	—
		倍率	—	—	—	—	—
	熱固定温度	温度	°C	210	210	210	210
弛緩率			%	5.0	5.0	5.0	5.0
厚み			μm	15	15	15	15
突き刺し強度			$\text{N}/\mu\text{m}$	0.8	1.0	0.5	0.8
熱収縮率	MD	%	1.2	2.0	0.5	1.5	
	TD	%	1.4	1.8	1.0	1.8	
応力減衰率	MD	%	11.5	9.8	21.5	10.8	
	TD	%	13.7	13.8	13.8	13.8	
X:F3	MD	MPa	76	74	80	75	
	TD	MPa	58	59	59	59	
Y:F30	MD	MPa	129	152	101	132	
	TD	MPa	188	188	187	188	
Z:F30/F3	MD	-	1.7	2.1	1.3	1.7	
	TD	-	3.2	3.2	3.2	3.2	

[0124] [実施例1～5、比較例1～9]

上述の二軸配向ポリエステルフィルムPET-1からPET-9及び二軸配向ポリアミドフィルムONY-1からONY-9を表3に示す組合せで用い、ドライラミネートを行った。接着剤は、主剤（東洋モートン社製、TM5

69) 33.6質量部と硬化剤(東洋モートン社製、CAT10L)4.0質量部と酢酸エチル62.4質量部を混合して得られたエステル系接着剤を用い、その塗布量が 3.0 g/m^2 となるよう塗布した。次いで、上記で得られた積層体の二軸配向ポリアミドフィルム側の表面に、上記と同じエステル系接着剤を塗布量が 3.0 g/m^2 となるよう塗布し、アルミニウム箔(8079材、厚み $40\text{ }\mu\text{m}$)を重ねて、ドライラミネートを行った。次いで、上記で得られた二軸配向ポリエステルフィルム/二軸配向ポリアミドフィルム/アルミニウム箔の積層体のアルミニウム箔と、厚み $70\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレン(東洋紡(株)社製未延伸ポリプロピレンフィルム P1146)のシーラントフィルムとを、上記と同じエステル系接着剤を用いて、ドライラミネートした。これを巻き取ったものを 40°C に保ち、3日間エージングを行った後、積層体の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0125]

[表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
二軸配向ポリエス テルフィルム	PET-1	PET-2	PET-3	PET-4	PET-5	PET-1	PET-1	PET-1	PET-1	PET-6	PET-7	PET-8	PET-9	PET-6
二軸配向ポリアミ ドフィルム	ONY-1	ONY-2	ONY-3	ONY-4	ONY-5	ONY-6	ONY-7	ONY-8	ONY-9	ONY-1	ONY-1	ONY-1	ONY-1	ONY-6
冷間成形性	B	A	B	A	B	B	A	C	B	D	A	B	B	B
成形後の スプリングバック	B	B	A	B	B	C	D	B	C	A	D	D	D	C
成形後のカール	B	B	A	B	B	C	D	B	C	A	D	D	D	C

[0126] 表3に示した通り、実施例の積層体は成形性に優れ、スプリングバックによる成形後の寸法精度低下及びおよび耐反り性に優れるので成形加工の寸法精度に優れていた。一方、比較例の積層体は、冷間成形性や成形後のスプリングバック、カールの抑制が不十分であった。

請求の範囲

[請求項1]

基材層、中間層、金属箔及びシーラント層を含む積層体であり、
前記基材層は、下記（a）から（c）を満たす二軸配向ポリエステル
フィルムであり、
前記中間層は、下記（d）から（f）を満たす二軸配向ポリアミドフ
ィルムである、積層体。

（a）突き刺し強度が $0.45\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上、 $0.80\text{ N}/\mu\text{m}$ 以下

（b） 150°C での熱収縮率がMD方向及びTD方向においていずれ
も 2.5% 以下

（c） 25°C における引張応力緩和試験において、下記式（1）で示
される応力減衰率が、MD方向及びTD方向においていずれも 15.0%
以上

式（1） 応力減衰率（ $\%$ ） $=100\times(\sigma_0-\sigma_1)/\sigma_0$

ここで、 σ_0 は、前記フィルムに引張速度 $200\text{ mm}/\text{min}$ の速度
で引張力を与えて前記 50% の引張ひずみが印加された直後における
引張応力の値を表し、 σ_1 は、 50% の引張ひずみを2秒間保持した
ときの引張応力の値を表す

（d）JIS Z 7102に準じて測定される突き刺し強度が $0.5\text{ N}/\mu\text{m}$
以上、 $1.0\text{ N}/\mu\text{m}$ 以下

（e） 160°C での熱収縮率がMD方向及びTD方向においていずれ
も 3.0% 以下

（f） 25°C における引張応力緩和試験において、前記式（1）で示
される応力減衰率が、MD方向及びTD方向においていずれも 12.0%
以上

[請求項2]

前記基材層がさらに下記（g）を満たす、請求項1記載の積層体。

（g） 25°C における、フィルムのMD方向及びTD方向の 3% 伸長
時応力をそれぞれ X （MD）及び X （TD）、MD方向及びTD方向
の及び 30% 伸長時応力をそれぞれ Y （MD）及び Y （TD）、 Y （

MD) / X (MD) 及び Y (MD) / X (MD) の値をそれぞれ Z (MD) 及び Z (TD) としたとき、下記式 (2) ~ (5) のいずれも満たす

$$\text{式 (2)} \quad 125 \text{ MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 155 \text{ MPa}$$

$$\text{式 (3)} \quad 140 \text{ MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 190 \text{ MPa}$$

$$\text{式 (4)} \quad 1.3 \leq Z(\text{MD}) \leq 1.6$$

$$\text{式 (5)} \quad 1.7 \leq Z(\text{TD}) \leq 2.2$$

[請求項3]

さらに下記 (h) を満たす、請求項 1 又 2 は記載の積層体。

(h) 25℃における、フィルムのMD方向及びTD方向の3%伸長時応力をそれぞれ X (MD) 及び X (TD)、MD方向及びTD方向の及び30%伸長時応力をそれぞれ Y (MD) 及び Y (TD)、Y (MD) / X (MD) 及び Y (MD) / X (MD) の値をそれぞれ Z (MD) 及び Z (TD) としたとき、下記式 (6) ~ (9) のいずれも満たす

$$\text{式 (6)} \quad 100 \text{ MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 150 \text{ MPa}$$

$$\text{式 (7)} \quad 110 \text{ MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 200 \text{ MPa}$$

$$\text{式 (8)} \quad 1.4 \leq Z(\text{MD}) \leq 2.2$$

$$\text{式 (9)} \quad 2.5 \leq Z(\text{TD}) \leq 3.5$$

[請求項4]

更に印刷層を備える、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の積層体

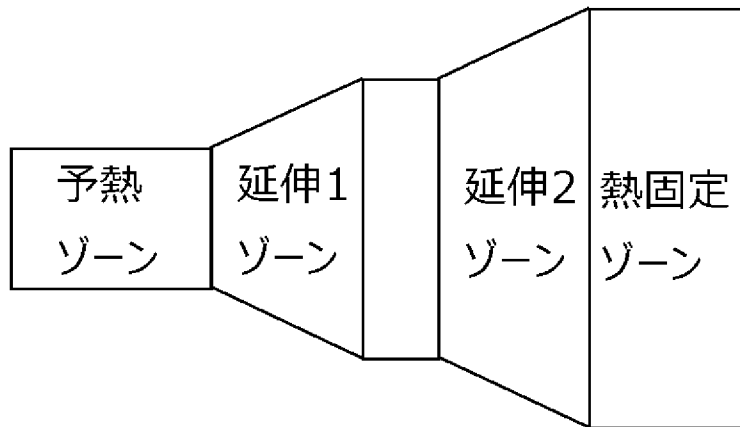
。

[請求項5]

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の積層体を含む電池外装用材料

。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B29C 55/12</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/085</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/088</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/09</i> (2006.01)i		
FI: B32B15/09 A; B29C55/12; B32B15/085 A; B32B15/088; B65D65/40 D; C08J5/18 CFG		
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) B32B1/00-43/00; B29C55/00-55/30; B29C61/00-61/10; B65D65/00-65/46; C08J5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 2015-107585 A (IDEMITSU UNITECH CO LTD) 11 June 2015 (2015-06-11) claims 1, 7, paragraphs [0035]-[0036], [0041], [0057]-[0062], [0068], table 1, examples 1-3	1-3, 5
Y		4
Y	JP 2014-197553 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 16 October 2014 (2014-10-16) claims 1-2, paragraph [0002]	4
A	JP 2008-044209 A (IDEMITSU UNITECH CO LTD) 28 February 2008 (2008-02-28) claim 1, paragraph [0031], examples	1-5
A	JP 2015-107586 A (IDEMITSU UNITECH CO LTD) 11 June 2015 (2015-06-11) claims 1, 6-9, examples	1-5
A	JP 2021-190419 A (SHOWA DENKO PACKAGING CO LTD) 13 December 2021 (2021-12-13) claims 1-2, paragraphs [0018], [0020], examples	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 27 March 2023		Date of mailing of the international search report 04 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004181

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-222087 A (UNITIKA LTD) 21 December 2017 (2017-12-21) claim 1, paragraph [0009], examples	1-5
A	JP 2019-155845 A (TOYOBO CO., LTD.) 19 September 2019 (2019-09-19) claim 1, examples	1-5
A	JP 2021-038406 A (TOYOBO CO., LTD.) 11 March 2021 (2021-03-11) claim 1, examples	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/004181

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-107585	A	11 June 2015	(Family: none)	
JP	2014-197553	A	16 October 2014	(Family: none)	
JP	2008-044209	A	28 February 2008	US 2010/0249340 A1 claim 1, paragraph [0105], examples	
JP	2015-107586	A	11 June 2015	(Family: none)	
JP	2021-190419	A	13 December 2021	US 2021/0376417 A1 claims 1-2, paragraphs [0055]- [0058], examples	
JP	2017-222087	A	21 December 2017	(Family: none)	
JP	2019-155845	A	19 September 2019	(Family: none)	
JP	2021-038406	A	11 March 2021	US 2021/0395519 A1 claim 1, examples	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B29C 55/12(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B32B 15/085(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; B32B 15/09(2006.01)i</p> <p>FI: B32B15/09 A; B29C55/12; B32B15/085 A; B32B15/088; B65D65/40 D; C08J5/18 CFG</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B1/00-43/00; B29C55/00-55/30; B29C61/00-61/10; B65D65/00-65/46; C08J5/18</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-107585 A（出光ユニテック株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 請求項1、7、[0035] - [0036]、[0041]、[0057] - [0062]、[0068]、表1、実施例1-3</td> <td>1-3,5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-197553 A（大日本印刷株式会社）16.10.2014（2014-10-16） 請求項1-2、[0002]</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-044209 A（出光ユニテック株式会社）28.02.2008（2008-02-28） 請求項1、[0031]、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-107586 A（出光ユニテック株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 請求項1、6-9、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-190419 A（昭和電工パッケージング株式会社）13.12.2021（2021-12-13） 請求項1-2、[0018]、[0020]、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-222087 A（ユニチカ株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 請求項1、[0009]、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	JP 2015-107585 A（出光ユニテック株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 請求項1、7、[0035] - [0036]、[0041]、[0057] - [0062]、[0068]、表1、実施例1-3	1-3,5	Y		4	Y	JP 2014-197553 A（大日本印刷株式会社）16.10.2014（2014-10-16） 請求項1-2、[0002]	4	A	JP 2008-044209 A（出光ユニテック株式会社）28.02.2008（2008-02-28） 請求項1、[0031]、実施例	1-5	A	JP 2015-107586 A（出光ユニテック株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 請求項1、6-9、実施例	1-5	A	JP 2021-190419 A（昭和電工パッケージング株式会社）13.12.2021（2021-12-13） 請求項1-2、[0018]、[0020]、実施例	1-5	A	JP 2017-222087 A（ユニチカ株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 請求項1、[0009]、実施例	1-5
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	JP 2015-107585 A（出光ユニテック株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 請求項1、7、[0035] - [0036]、[0041]、[0057] - [0062]、[0068]、表1、実施例1-3	1-3,5																								
Y		4																								
Y	JP 2014-197553 A（大日本印刷株式会社）16.10.2014（2014-10-16） 請求項1-2、[0002]	4																								
A	JP 2008-044209 A（出光ユニテック株式会社）28.02.2008（2008-02-28） 請求項1、[0031]、実施例	1-5																								
A	JP 2015-107586 A（出光ユニテック株式会社）11.06.2015（2015-06-11） 請求項1、6-9、実施例	1-5																								
A	JP 2021-190419 A（昭和電工パッケージング株式会社）13.12.2021（2021-12-13） 請求項1-2、[0018]、[0020]、実施例	1-5																								
A	JP 2017-222087 A（ユニチカ株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 請求項1、[0009]、実施例	1-5																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.04.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>大村 博一 4S 4805</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3428</p>																									

C. 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
A	JP 2019-155845 A (東洋紡株式会社) 19.09.2019 (2019 - 09 - 19) 請求項 1、実施例	1-5
A	JP 2021-038406 A (東洋紡株式会社) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 請求項 1、実施例	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/004181

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-107585 A	11.06.2015	(ファミリーなし)	
JP 2014-197553 A	16.10.2014	(ファミリーなし)	
JP 2008-044209 A	28.02.2008	US 2010/0249340 A1 Claim1, [0105], Examples	
JP 2015-107586 A	11.06.2015	(ファミリーなし)	
JP 2021-190419 A	13.12.2021	US 2021/0376417 A1 Claims1-2, [0055]- [0058], Examples	
JP 2017-222087 A	21.12.2017	(ファミリーなし)	
JP 2019-155845 A	19.09.2019	(ファミリーなし)	
JP 2021-038406 A	11.03.2021	US 2021/0395519 A1 Claim1, Examples	