

(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
2010年6月3日(03.06.2010)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/061970 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/28 (2006.01) B65D 81/24 (2006.01)
B29C 55/12 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070362

(22) 国際出願日: 2009年11月27日(27.11.2009)

(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 2008-305516 2008年11月28日(28.11.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口裕(YAMAGUCHI, Yutaka) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 中村孝治(NAKAMURA, Kouji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: STRETCHED MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: 積層延伸フィルム

(57) Abstract: Disclosed is a stretched multilayer film having excellent gas barrier properties, pin-hole resistance, transparency and interlayer adhesion. The stretched multilayer film is characterized by comprising at least two layers including a layer (a) which is composed of (A) a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer having an ethylene content of 20-60% by mole and a saponification degree of not less than 90% by mole, and a layer (b) which is composed of (B) a polyamide resin composition containing 0.5-10 parts by mass of (B2) a partially saponified ethylene/vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content before saponification of 5-50% by mass and a saponification degree of 70-99.9% by mole, per 100 parts by mass of (B1) a polyamide resin.

(57) 要約: ガスバリア性、耐ピンホール性、透明性、層間接着性に優れた積層延伸フィルムを提供する。エチレン含有量20~60モル%、ケン化度90モル%以上の(A)エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる(a)層、(B1)ポリアミド樹脂100質量部に対して、ケン化前の酢酸ビニル含量5~50質量%であり、ケン化度70~99.9モル%の(B2)エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物0.5~10質量部含有されてなる(B)ポリアミド樹脂組成物からなる(b)層を有する、少なくとも2層以上からなることを特徴とする積層延伸フィルム。



WO 2010/061970 A1

明 細 書

発明の名称 積層延伸フィルム

技術分野

(0 0 0 1)

本発明は、ガスバリア性、耐ピンホール性、透明性、層間接着性に優れた積層延伸フィルムに関する。

背景技術

(0 0 0 2)

ポリアミド樹脂は、強度、柔軟性、耐熱性、耐薬品性に優れ、更に、ガスバリア性に優れていることから、生肉、こんにゃく、漬け物等の食品用包材、医療用輸液等の医療用包材、農薬や試薬等の容器等に幅広く使用されている。しかしながら、用途によっては、ガスバリア性が必ずしも十分とは言えず、包材、容器等のガスバリア性を向上させる種々の方法が提案されている。

(0 0 0 3)

ガスバリア性を向上させる方法のひとつとしては、例えば、ガスバリア性が良好な熱可塑性樹脂をポリアミド樹脂と積層する方法が挙げられる。中でも、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）とポリアミド樹脂を積層したフィルムが数多く検討されている。EVOHは、ガスバリア性、香気保持性、食品の変色防止性等の特性に優れるものの、落下強度、熱成形性、防湿性等と劣るという欠点を有している。中でも、低温時での屈曲や衝撃等の対する耐ピンホール性が不十分であり、落下や外部からの突き刺しの結果、ピンホールが生じて内容物の漏れ出しなどのトラブルの発生や、

ガスバリア性の低下等が発生する場合があります、耐ピンホール性に対する要求が重要視されている。

(0004)

そのため、低温時の繰り返し屈曲疲労による屈曲疲労性を改良したEVOHを含む積層フィルムに関する開発が進められている（特許文献1参照）。しかしながら、これら文献に提案されている、積層フィルムでは、耐ピンホール性を向上させるために特定のポリオレフィン系重合体の配合割合を増やせば、積層フィルムの透明性は満足いくレベルではなく、さらなる改善が望まれているところである。

(0005)

また、積層フィルムにおいて、層間の接着性が不十分であると、内容物を入れ包装した状態で、段ボール箱やプラスチック容器等につめて輸送する際に、段ボール箱や容器に擦れて剥離が起こり、外観や透明性が著しく損なわれ、更にはフィルムの表層が破れ、ガスバリア性が不十分となってしまう商品価値を失ってしまう危険性がある。また、印刷やラミネートを施す際に、層間剥離現象、所謂デラミを生じる場合もある。

EVOHは、ポリアミド樹脂との反応性が高く、未延伸積層フィルムにおける層間の接着性は比較的良好であるが、ポリアミド樹脂とEVOHを積層した延伸フィルムの場合には、層間剥離強度が必ずしも十分ではなく、使用時に層間剥離現象が発生する問題があった。

(0006)

ポリアミド樹脂とエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）からなる共押出積層フィルムにおいて、層間接着性を改良する方法として、特定の末端基濃度を有するポリアミド樹脂を用いる

方法が提案されている（特許文献 2 参照）。しかしながら、該ポリアミド樹脂を製造しようとする場合、その末端基を重合時にモノカルボン酸、ジカルボン酸、ジアミン等で封鎖、変性する必要があり、重合速度の低下、ひいては、ポリアミド樹脂製造時の低生産性を招くという問題がある。

（ 0 0 0 7 ）

特許文献 1 特開平 1 0 - 8 0 9 8 9 号公報、

特許文献 2 特開平 1 0 - 6 0 2 7 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

（ 0 0 0 8 ）

本発明の目的は、ガスバリア性、耐ピンホール性、透明性、層間接着性に優れた積層延伸フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

（ 0 0 0 9 ）

本発明者らはこれらの実状に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド樹脂と特定の構造を有するポリオレフィン系重合体を配合したポリアミド樹脂組成物からなる層と、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる層よりなる積層延伸フィルムが、ガスバリア性、耐ピンホール性、透明性、層間接着性に優れることを見出し、本発明に到達した。

（ 0 0 1 0 ）

すなわち、本発明は、エチレン含有量 2 0 ～ 6 0 モル％、ケン化度 9 0 モル％以上の（A）エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる（a）層、

(B 1) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して、ケン化前の酢酸ビニル含量 5 ~ 50 質量%であり、ケン化度 70 ~ 99.9 モル%の (B 2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 0.5 ~ 10 質量部含有されてなる (B) ポリアミド樹脂組成物からなる (b) 層

を有する、少なくとも 2 層以上からなることを特徴とする積層延伸フィルムを提供するものである。

(0011)

本発明の積層延伸フィルムの好ましい態様を以下に示す。好ましい態様は複数組み合わせることができる。

[1] (B 1) ポリアミド樹脂が、ポリアミド 6 又はポリアミド 66 を主成分とすることを特徴とする積層延伸フィルム。

[2] (B 2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物のケン化前の酢酸ビニル含有量が 10 ~ 45 質量%、さらには 15 ~ 40 質量%である積層延伸フィルム。

[3] (B) ポリアミド樹脂組成物において、(B 1) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して、(B 2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物成分の配合割合は 1.0 ~ 7 質量部の範囲である積層延伸フィルム。

[4] (B 1) ポリアミド樹脂の相対粘度は、JIS K-6920 に準じて測定した値が、2.0 ~ 5.0 である積層延伸フィルム。

[5] (B 2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物のメルトフローレート (MFR) (190℃, 2160 g 荷重下) は、0.1 g/10 分 ~ 4.0 g/10 分である積層延伸フィルム。

[6] (B) ポリアミド樹脂組成物に、フェノール系化合物、リン系化合物、無機フィラー、ヒドロキシ脂肪酸マグネシウム塩、ビス

アミド化合物、非晶性ポリアミド樹脂から選ばれる少なくとも1種を配合した積層延伸フィルム。

[7] 層間剥離強度が2.3 N/cm以上であることを特徴とする積層延伸フィルム。

[8] (C) ポリオレフィン系重合体よりなる(c)層を有することを特徴とする積層延伸フィルム。

[9] 3～7層よりなることを特徴とする積層延伸フィルム。

[10] 食品包装用フィルムとして使用されることを特徴とする積層延伸フィルム。

[11] 実質的に無定形、無配向の共押出積層未延伸フィルムを、縦横各々2.0倍以上延伸された積層二軸延伸フィルムであることを特徴とする積層延伸フィルム。

発明の効果

(0012)

本発明の積層延伸フィルムは、ガスバリア性、耐ピンホール性、透明性、層間接着性に優れる。よって、酸素による内容物の変質を嫌う食品包装用や医療、薬品包装用フィルムとして有用であるとともに、且酸素による内容物の変質を嫌う食品包装用や医療、薬品包装用フィルムとして有用であるとともに、印刷やラミネート等の後加工の際に、層間剥離現象、デラミを生じることなく、その利用価値は極めて大きい。

発明を実施するための形態

(0013)

以下、詳細に本発明を説明する。

本発明において使用される、(A) エチレン/酢酸ビニル共重合

体ケン化物（以下、（A）EVOHと呼ぶ）は、エチレンと酢酸ビニルからなる共重合体を、アルカリ触媒等を用いて公知の方法により、ケン化して得られる。

さらに、（A）EVOHのエチレン含有量は15～60モル％であることが好ましく、20～50モル％であることがより好ましく、25～45モル％であることがさらに好ましい。（A）EVOHのエチレン含有量が、前記の値未満であると、熔融成形性、柔軟性、耐衝撃性に劣る場合があり、一方、（A）EVOHエチレン含有量が、前記の値を超えるとガスバリア性が不足する場合がある。ここで、（A）EVOHがエチレン含有量の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合質量比から算出される平均値をエチレン含有量とする。

（0014）

また、（A）EVOHのビニルエステル成分のケン化度は、90モル％以上であり、95モル％以上であることが好ましく、98モル％以上であることがより好ましく、99モル％以上であることがさらに好ましい。ケン化度が前記の値未満であると高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、熱安定性が悪化する。ここで、（A）EVOHがケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合質量比から算出される平均値をケン化度とする。なお、EVOHのエチレン含有量及びケン化度は、核磁気共鳴（NMR）法により求めることができる。

（0015）

（A）EVOHのメルトフローレート（MFR）（210℃，2160g荷重下）は、0.1～100g／10分であることが好ましく、0.3～50g／10分であることがより好ましく、0.5～20g／10分であることがさらに好ましい。MFRが前記の値

未満であると、粘度が高くなり過ぎて溶融押出しが困難となる場合があり、前記の値を越えると、製膜性が不安定となる場合がある。

(0016)

また、本発明の目的が阻害されない範囲であれば、他の単量体を共重合することも可能である。他の単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセン等の α -オレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩、又は炭素数1~18のモノ又はジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸又はその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン又はその酸塩又はその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸又はその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン又はその酸塩又はその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、ビニルトリメトキシシラン、ビニ

ルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルエチレンカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0017)

(A) EVOHは吸湿性が大きく、吸湿したものを使用すると原料を熱溶融し押出す際に、加水分解が起こるためオリゴマーが発生しフィルム化を阻害するので、事前に乾燥して水分含有率を0.1質量%以下とすることが好ましい。

(0018)

また、(A) EVOHには要に応じて各種の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、着色剤、充填材、あるいは他の熱可塑性樹脂を挙げることができる、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲で配合することができる。

具体的には、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-

ーブチルフェノール)、n-オクタデシル- β -(3', 5'-ジ-
ー-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,
N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-ブチル-4-ヒドロ
キシヒドロシンナミド)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-
ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリ
メチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-ブチル-4-ヒド
ロキベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5
'-ジ-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート
]、ベンゼンエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-ブ
チル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス(2
, 4-ジ-ブチルフェニル)、ジ(2, 4-ジ-ブチルフェ
ニル)-ペンタエリスツール-ジホスファイト等の酸化防止剤、
エチレン-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-
(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ブチル-5'-メチルフェ
ニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メ
トキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベ
ンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等
の紫外線吸収剤、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸
ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等の可塑
剤、ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミ
テート、硫酸化ポリオレフィン類、エチレングリコール、グリセリ
ン、ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコール類、カーボワック
ス等の帯電防止剤、ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド、オ
レイン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン
酸アミド等のビス脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステア
リン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウ

ム等の脂肪酸金属塩、分子量500～10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等低分子量ポリオレフィン等の滑剤、酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸等の有機酸、ホウ酸化合物、リン酸化合物等の無機酸系化合物、ハイドロタルサイト類の金属塩等の安定剤、還元鉄粉類、亜硫酸カリウム、アスコルビン酸、ハイドロキノン、没食子酸等の酸素吸収剤、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等の着色剤、グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、マイカ、セリサイト、タルク、シリカ、カオリン、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト等の充填材等が挙げられる。

(0019)

(A) EVOHには、耐ピンホール性をさらに向上させる目的で、(A) EVOH以外のオレフィンの単独重合体又は共重合体、及びオレフィン系重合体の変性物、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーを含有させることもできる。オレフィンの単独重合体又は共重合体、及びオレフィン系重合体の変性物の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン／(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン／(メタ)アクリル酸エチル共重合体等が挙げられる。勿論、後述のエチレン／酢酸ビニル部分ケン化物共重合体を使用することも可能である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。その含有量は、(A) EVOH100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。

(0020)

(A) EVOHにはホウ素化合物を含有することが好ましい。ホウ素化合物を含有することにより、EVOHの熔融粘性が改善され

、ブレンドに際し分散性が改善されるだけでなく、均質な積層延伸フィルム of 製造の面でも有効である。ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等が挙げられ、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチル等が挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(A) EVOHにおけるホウ素化合物の含有量は、(A) EVOH 100質量部に対して、ホウ素元素換算で0.002~0.5質量部であることが好ましく、0.005~0.2質量部であることがより好ましい。ホウ素化合物の含有量が前記の値を超えると、熔融成形時、EVOHがゲル化しやすく、積層延伸フィルムの外観が不良となる場合がある。ホウ素化合物の含有量が前記の値未満であると、熔融成形時にダイリップ部におけるメヤニの発生抑制効果が小さくなる場合がある。

(0021)

(A) EVOHにはリン酸化合物を含有してもよい。リン酸化合物を含有することにより、熔融成形時のロングラン性、耐着色性、層間接着性の両立が図れる。リン酸化合物としては、特に限定されず、リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては、第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩が挙げられる。リン酸塩のカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩であることがより好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でもリン酸二水素ナトリウム及びリン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムがさらに好ましい。

(A) EVOHにおけるリン酸化合物の含有量は、(A) EVOH 100質量部に対して、リン酸根換算で0.02質量部以下であることが好ましく、0.0005~0.01質量部であることがより好ましく、0.001~0.007質量部であることがさらに好ましい。

(0022)

また、(A) EVOHに対し、アルカリ及び／又はアルカリ土類金属塩を含有させることも、熔融安定性、ロングラン性の観点から好ましい。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩のアニオン種としての限定はなく、カルボン酸塩、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩等が挙げられる。アルカリ金属塩のカチオン種に限定はなく、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられ、アルカリ土類金属塩のカチオン種に限定はなく、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩、ストロンチウム塩等が挙げられる。具体的には、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、酢酸カリウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸マグネシウム、リノール酸カルシウム、リノール酸マグネシウム、リノレイン酸カルシウム、リノレイン酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。(A) EVOHにおけるアルカリ及び／又はアルカリ土類金属塩の含有量は、(A) EVOH 100質量部に対して、金属元素換算で0.0005~0.2質量部が好ましく、0.001~0.1質量部であることがより好ましく、0.002~0.05質量部であることがさらに好ましい。

(0023)

また、(A) EVOHには、熔融安定性等を改善するために、本発明の目的を阻外しない範囲内で、ハイドロタルサイト類化、ヒンダードフェノール系等の酸化防止剤の1種又は2種以上を、(A) EVOH 100質量部に対して、0.01～1質量部添加することが好ましい。

(0024)

本発明の(B)ポリアミド樹脂組成物は、(B1)ポリアミド樹脂100質量部に対し、ケン化前の酢酸ビニル含量5～50質量%であり、ケン化度70～99.9モル%の(B2)エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物0.5～10.0質量部を配合してなる。

(0025)

(B1)ポリアミド樹脂は、ラクタム、アミノカルボン酸、又はジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩を原料として、熔融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法で重合、又は共重合することにより得られる。

(0026)

ラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ドデカンラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0027)

また、ナイロン塩を構成するジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミ

ン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ペンタデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ヘプタデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、ノナデカメチレンジアミン、エイコサメチレンジアミン、2/3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサニメチルアミン(イソホロンジアミン)、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン、パラキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0028)

一方、ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、エイコサンジカ

ルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 3 / 1, 4 - シクロヘキサ
ンジカルボン酸、ジシクロヘキサメタン-4, 4' - ジカルボン
酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタ
ル酸、テレフタル酸、1, 4 / 2, 6 / 2, 7 - ナフタレンジカル
ボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらは1種又は2
種以上を用いることができる。

(0029)

(B1) ポリアミド樹脂は、これらラクタム、アミノカルボン酸
、又はジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩から誘導され
る単一重合体又は共重合体を各々単独又は混合物の形で用いる事が
できる。

(0030)

(B1) ポリアミド樹脂の具体例としては、ポリカプロラクタム
(ポリアミド6)、ポリウンデカンラクタム(ポリアミド11)、
ポリドデカンラクタム(ポリアミド12)、ポリエチレンアジパミ
ド(ポリアミド26)、ポリテトラメチレンアジパミド(ポリアミ
ド46)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポ
リヘキサメチレンアゼラミド(ポリアミド69)、ポリヘキサメチ
レンセバカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンウンデ
カミド(ポリアミド611)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポ
リアミド612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ポリア
ミド6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ポリアミド6I
)、ポリヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド
6T(H))、ポリノナメチレンアジパミド(ポリアミド96)、
ポリノナメチレンアゼラミド(ポリアミド99)、ポリノナメチレ
ンセバカミド(ポリアミド910)、ポリノナメチレンドデカミド
(ポリアミド912)、ポリノナメチレンテレフタラミド(ポリア

ミド 9 T)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド (ポリ
アミド T M H T)、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド
(ポリアミド 9 T (H))、ポリノナメチレンナフタラミド (ポリ
アミド 9 N)、ポリデカメチレンアジパミド (ポリアミド 1 0 6)
、ポリデカメチレンアゼラミド (ポリアミド 1 0 9)、ポリデカメ
チレンデカミド (ポリアミド 1 0 1 0)、ポリデカメチレンドデカ
ミド (ポリアミド 1 0 1 2)、ポリデカメチレンテレフタラミド (ポ
リアミド 1 0 T)、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミ
ド (ポリアミド 1 0 T (H))、ポリデカメチレンナフタラミド (ポ
リアミド 1 0 N)、ポリドデカメチレンアジパミド (ポリアミド
1 2 6)、ポリドデカメチレンアゼラミド (ポリアミド 1 2 9)、
ポリドデカメチレンセバカミド (ポリアミド 1 2 1 0)、ポリドデ
カメチレンドデカミド (ポリアミド 1 2 1 2)、ポリドデカメチレ
ンテレフタラミド (ポリアミド 1 2 T)、ポリドデカメチレンヘキ
サヒドロテレフタラミド (ポリアミド 1 2 T (H))、ポリドデカ
メチレンナフタラミド (ポリアミド 1 2 N)、ポリメタキシリレン
アジパミド (ポリアミド M X D 6)、ポリビス (4-アミノシクロ
ヘキシル) メタンドデカミド (ポリアミド P A C M 1 2)、ポリビ
ス (4-アミノシクロヘキシル) メタンテレフタラミド (ポリアミ
ド P A C M T)、ポリビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンイ
ソフタラミド (ポリアミド P A C M I)、ポリビス (3-メチルー
4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ポリアミドジメチ
ル P A C M 1 2)、ポリイソホロンアジパミド (ポリアミド I P D
6)、ポリイソホロンテレフタラミド (ポリアミド I P D T) やこ
れらの原料モノマーを用いたポリアミド共重合体が挙げられる。こ
れらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。得られるフィルムの耐熱性、機械的強度、透明性、経済性、入手の容易さ等を考慮し

て、ポリアミド 6、ポリアミド 12、ポリアミド 66、ポリアミド 6/66 共重合体（ポリアミド 6 とポリアミド 66 の共重合体、以下、共重合体は同様に記載）、ポリアミド 6/69 共重合体、ポリアミド 6/610 共重合体、ポリアミド 6/611 共重合体、ポリアミド 6/612 共重合体、ポリアミド 6/12 共重合体、ポリアミド 6/66/12 共重合体、ポリアミド 6/6T 共重合体、ポリアミド 6/6I 共重合体、ポリアミド 6/IPD6 共重合体、ポリアミド 6/IPDT 共重合体、ポリアミド 66/6T 共重合体、ポリアミド 66/6I 共重合体、ポリアミド 6T/6I 共重合体、ポリアミド 66/6T/6I 共重合体、ポリアミド MXD6 が好ましいポリアミド樹脂として挙げられる。ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 6/66 共重合体、ポリアミド 6/12 共重合体、ポリアミド 6/IPD6 共重合体、ポリアミド 6/IPDT 共重合体、ポリアミド 6/66/12 共重合体がより好ましい。

(0031)

(B1) ポリアミド樹脂の相対粘度は、JIS K-6920 に準じて測定した値が、2.0～5.0 であることが好ましく、2.5～4.5 であることがより好ましい。ポリアミド樹脂の相対粘度が前記の値未満であると、得られるフィルムの機械的性質が低くなる場合がある。また、前記の値を超えると、熔融時の粘度が高くなり、フィルムの成形が困難となる場合がある。

(0032)

なお、(B1) ポリアミド樹脂の末端基の種類及びその濃度や分子量分布には特別の制約は無く、分子量調節や成形加工時の熔融安定化のため、モノアミン、ジアミン、モノカルボン酸、ジカルボン酸のうちの 1 種あるいは 2 種以上を適宜組合せて添加することができる。例えば、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ヘキサメチレ

ンジアミン、ノナンジアミン、ドデカンジアミン、メタキシリレンジアミン等のアミンや酢酸、ステアリン酸、安息香酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸が挙げられる。これら分子量調節剤の使用量は分子量調節剤の反応性や重合条件により異なるが、最終的に得ようとするポリアミド樹脂の相対粘度が前記の範囲になるように、適宜決められる。

(0033)

(B1) ポリアミド樹脂については、更に、JIS K-6920に規定する低分子量物の含有量の測定方法に準じて測定した水抽出量は1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。水抽出量が多いと、ダイ付近へのオリゴマー成分の付着が著しく、これら付着物によるダイラインやフィッシュアイの発生により外観不良が生じ易い場合がある。さらに、ポリアミド樹脂は、オレフィン系重合体と比較して吸湿性が大きく、吸湿したものを使用すると、原料を熔融押出しする際、加水分解が起こるためオリゴマーが発生し、フィルム製造が困難となる場合があるので事前に乾燥し、水分含有率が0.1質量%以下とすることが好ましい。

(0034)

(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物は、ケン化前の酢酸ビニル含量5～50質量%であり、ケン化度70～99.9モル%である。本発明において(B2)エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物の酢酸ビニル含量は、ケン化前のエチレン／酢酸ビニル共重合体(EVA)における酢酸ビニル含量をいう。

(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物は、高压法、乳化法等公知の製造法によって製造されたエチレン／酢酸ビニル

共重合体（EVA）をケン化することにより得られる。原料のエチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）の酢酸ビニル含量は5～50質量％であり、10～45質量％であることが好ましく、15～40質量％であることがより好ましい。酢酸ビニル含量が前記の値未満であると、ケン化した際、ポリアミドとの相溶性が悪く、耐ピンホール性や透明性が悪化する。一方、酢酸ビニル含量が前記の値を超えると、ケン化した際に硬くなりすぎて耐ピンホール性改良効果が得られないばかりか、ポリアミドと反応しすぎてゲルによるフィッシュアイが発生し、好ましくない。

（0035）

（B2）エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物は、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）を公知の方法によりケン化したものである。ケン化法は、例えば、メタノール、エタノール等の低沸点アルコールと水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート等のアルカリからなる系で処理する方法である。エチレン／酢酸ビニル共重合体中のケン化度は70～99.9モル％であり、80～99モル％であることが好ましい。ケン化度が前記の値未満であると、ポリアミドとの相溶性が悪く、耐ピンホール性や透明性改良効果が十分でなく好ましくない。

（0036）

なお、（A）エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）は、通常、酢酸ビニル含量が50モル％を越えたエチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）を99モル％以上で完全にケン化した樹脂で、硬くてガスバリア性に優れる樹脂であるが、（B2）エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物は、それと異なり、ケン化前の酢酸ビニル含量5～50質量％、ケン化度70～99.9モル％であり、（B1）ポリアミド樹脂に含有させて、柔軟性を向上させ

、耐ピンホール性を改良する目的で使用される。

(0037)

(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物のメルトフローレート (MFR) (190℃, 2160 g 荷重下) は、0.1 g / 10 分 ~ 40 g / 10 分であることが好ましく、0.5 g / 10 分 ~ 25 g / 10 分であることがより好ましい。

(0038)

(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物は重合体中に α , β -不飽和カルボン酸やその誘導体を含有してもよい。 α , β -不飽和カルボン酸その誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンドビスシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、及びその金属塩 (Na, Zn, K, Ca, Mg)、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ-[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物重合体中への α , β -不飽和カルボン酸やその誘導体の導入方法は、 α , β -不飽和カルボン酸類と熔融状態、溶液状態、スラリー状態、気相状態で反応する共重合法、あるいは常法に従って α , β -不飽和カルボン酸やその誘導体を、重合を効率よく生起させるために有機過酸化物加え、熔融混練するグラフト重合法が挙げられ、いずれかにより製造することができる。

(0039)

(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物の配合割合は、(B1) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して、(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物成分の配合割合は 0.5 ~

10質量部の範囲であり、1.0～7質量部の範囲であることが好ましい。(B2)エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物成分の配合量が前記の値未満であると、耐ピンホール性改良効果や十分な層間剥離強度が得られない。一方、配合量が前記の値を超えると、得られるフィルムの透明性が悪化する。

(0040)

(B1)ポリアミド樹脂と(B2)エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物の配合方法としては、(B1)ポリアミド樹脂と(B2)エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物に、必要に応じて各種添加剤を配合し、公知の方法で混合することによって製造される。例えば、タンブラーやミキサーを用いて、成形時に原料を直接添加するドライブレンド法、成形時に使用する濃度で予め原料を一軸又は二軸の押出機を用いて熔融混練する練り込み法、あるいは予め高濃度で原料を一軸又は二軸の押出機を用いて練り込み、これを成形時に希釈して使用するマスターバッチ法等が挙げられる。

(0041)

(B)ポリアミド樹脂組成物には、得られるフィルムの特性を損なわない範囲内で、フェノール系、リン系、イオウ系化合物、紫外線吸収剤を含む耐候剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸やエチレンビスステアロアミド等のビスアミド化合物を含む滑剤、シリカ、タルク、カオリン等のフィラー、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、染料、顔料、(B2)エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物以外の耐ピンホール性改良材等の各種添加剤を添加することができる。

(0042)

(B)ポリアミド樹脂組成物には、フェノール系、リン系化合物を添加することが好ましい。フェノール系化合物としては、ヒンダ

ードフェノール系化合物がより好ましく用いられ、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキノン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-アミル-4-ヒドロキノン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ(*t*-ペンチル)フェニルアクリレート、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチル-シクロヘキシル)フェノール]、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-0-クレゾール、2, 2'-エチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ヒドラゾビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロシキ-ヒドロシンナモイル)、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)]

プロピオネート] メタン、ペンタエリスリチルテトラキス [3 - (3', 5' - ジー t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - s - トリアジン - 2, 4, 6 - (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、n - オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - フェニル) プロピオネート、3, 9 - ビス [2 - (3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ) - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、トリス - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、ビス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジルホスフォネート - ジエチルエステル、6 - [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10 - テトラ - t - ブチルジベンズ [d · f] [1 · 3 · 2] ジオキサホスフェピン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0 0 4 3)

リン系化合物としては、例えばトリエチルホスファイト、トリ - n - ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルモノオクチルホスファイト、トリ (p - クレジル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ (トリデシル) ホスファイト、トリス

(2-エチルヘキシル) ホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) [1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-6-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(トリデシル) ホスファイト、ビス[2, 4-ジ(1-フェニルイソプロピル) フェニル] ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、トリス(モノ, ジノニルフェニル) ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニルオキシ) 4, 4'-ジフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニルオキシ) 4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチル

フェニル) オクチルホスファイト、テトラトリデシル 4, 4' -
 ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル) ジホス
 ファイト、ヘキサ (トリデシル) - 1, 1, 3 - トリス (2 - メチ
 ル - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ブタン - トリホス
 ファイト、テトラ (トリデシル) - 4, 4' - ブチリデンビス (3
 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) ジホスファイト、2, 2'
 - エチリデンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) フルオロ
 ホスファイト、ビス (2, 4, 6 - トリ - t - ブチルフェニル)
 ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - t -
 ブチル - 6 - メチルフェニル) エチルホスファイト、ビス (2,
 4 - ジ - t - ブチル - 6 - メチルフェニル) メチルホスファイト
 、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル
 ジトリデシル) ホスファイト、テトラ (C 1 2 - C 1 5 混合アルキ
 ル) - 4, 4' - イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ト
 リス [2 - [[2, 4, 8, 10 - テトラ - t e r t - ブチルジベ
 ンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン - 6 - イ
 ル] オキシ] エチル] アミン、2 - (2, 4, 6 - トリ - t - ブチ
 ルフェニル) - 5 - エチル - 5 - ブチル - 1, 3, 2 - オキサホス
 ホリナン、2, 2', 2'' - ニトリロ [トリエチル - トリス (3,
 3', 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2,
 2' - ジイル)] ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトラ
 イルビス (オクタデシル) ホスファイト、サイクリックネオペンタ
 ンテトライルビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファ
 イト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 6 - ジ - t
 - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト等が挙げられる。
 これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0044)

フェノール系及び／又はリン系化合物の配合量は、ポリアミド樹脂 100 質量部に対し、0.005～0.3 質量部であることが好ましく、0.01～0.2 質量部であることがより好ましく、0.02～0.1 質量部であることがさらに好ましい。配合量が 0.005 質量部未満であると、フィルム製膜時の溶融安定性、操業安定性が劣る場合があり、一方、配合量が 0.3 質量部を超えると、フィルムの透明性や印刷性等が損なわれる場合がある。

(0045)

また、(B) ポリアミド樹脂組成物には、滑り性を向上させる目的で、無機フィラー粒子を添加することが好ましい。無機フィラー粒子の具体例として、ゲルタイプシリカ、沈降タイプシリカ、球状シリカ等のシリカ、タルク、カオリン、モンモリロナイト、ゼオライト、マイカ、ガラスフレーク、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。これらの中でも、タルク、カオリン、ゼオライト、シリカが易分散性の点から好ましい。さらに、上記無機フィラー粒子はシランカップリング剤又はオルガノポリシロキサンにより表面処理された無機フィラー粒子であることがより好ましい。さらに、無機フィラー粒子の平均粒径は、0.1～10 μm であることが好ましく、0.5～5 μm であることがより好ましい。10 μm 以上の粒径を有する粒子を実質的に含まないことが望ましい。10 μm 以上の粒径を有する粒子を多量に含有すると、フッシュアイゲルが発生しフィルム外観を損ねる場合がある。また、滑り性改良効果は発現するとしても、フィルムの透明性が悪くなる場合がある。一方、平均粒径が 0.1 μm

m未満であると、二次凝集し易くなり、逆にフッシュアイゲルを発生させる場合がある。また、凝集を防止できたとしても、フィルム表面の凹凸効果を得ることが難しく、滑り性が改良されない場合がある。

(0046)

無機フィラー粒子をポリアミド樹脂に添加する方法としては、ポリアミド樹脂の重合工程の任意の段階で添加する重合内添法や予め高濃度の無機フィラー粒子をポリアミド樹脂に1軸又は二軸の押出機を使用して練り込み、これを成形時に希釈して使用するいわゆるマスターバッチ法、成形に使用する添加剤濃度で無機フィラー粒子を予めポリアミド樹脂を練り込み使用する練り混み法、成形時に、ポリアミド樹脂に対して、所定量の無機フィラー粒子を添加するドライブレンド法等が挙げられる。これらの中でも、無機フィラー粒子の分散性やフィルム成形の安定性の観点から、重合内添法、マスターバッチ法が好ましい。

(0047)

無機フィラー粒子の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.01～0.5質量部であることが好ましく、0.03～0.3質量部であることがより好ましく、0.05～0.2質量部であることがさらに好ましい。配合量が0.01質量部未満であると、得られるフィルムの滑り性改良の効果が小さい場合があり、一方、配合量が0.5質量部を超えると、フィルムの透明性、外観等が損なわれる場合がある。

(0048)

また、(B)ポリアミド樹脂組成物には、目脂発生防止のため、ヒドロキシ脂肪酸マグネシウム塩を添加することが好ましい。ヒドロキシ脂肪酸マグネシウム塩は、ヒドロキシ飽和又は不飽和脂肪酸

カルボン酸とマグネシウムの塩であり、具体的には、ヒドロキシラウリン酸マグネシウム塩、ヒドロキシミリスチン酸マグネシウム塩、ヒドロキシパルミチン酸マグネシウム塩、ヒドロキシステアリン酸マグネシウム塩、ヒドロキシベヘン酸マグネシウム塩等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0049)

ヒドロキシ脂肪酸マグネシウム塩の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.003～0.3質量部であることが好ましく、0.004～0.2質量部であることがより好ましく、0.005～0.1質量部であることがさらに好ましい。配合量が0.003質量部未満であると、目脂防止効果が見られない場合があり、一方、配合量が0.3質量部を超えると、フィルムの透明性や印刷性等が損なわれる場合がある。

(0050)

さらに、(B)ポリアミド樹脂組成物には、ビスアミド化合物を配合することが透明性、滑り性を改良する観点から好ましい。ビスアミド化合物としては、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスベヘン酸アミド、N, N'-ジオクタデシルアジピン酸アミド等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(0051)

ビスアミド化合物の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、0.01～0.5質量部であることが好ましく、0.02～0.3質量部であることがより好ましく、0.03～0.2質量部であることがさらに好ましい。配合量が0.01質量部未満であると、得られるフィルムの透明性、滑り性改良効果が小さい場合があり

、一方、配合量が 0.5 質量部を超えると、フィルムの印刷性やラミネート加工時の密着性が低下する場合がある。

(0052)

また、(B) ポリアミド樹脂組成物には、フィルム製造時の延伸性改良のため、結晶化温度を有しない非晶性ポリアミド樹脂を配合することが好ましい。非晶性ポリアミド樹脂とは、示差走査型熱量計を用いて測定される吸熱曲線がベースの変化と区別がつかず、明確な融点を示さないポリアミドを指す。

(0053)

非晶性ポリアミド樹脂としては、例えばパラアミノメチル安息香酸、パラアミノエチル安息香酸、メタアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノ酸を主成分とするポリアミドまたはテレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンを主反復重合単位とする半芳香族ポリアミドがあり、脂肪族ジアミンとテレフタル酸及び／又はイソフタル酸をポリアミド反復重合単位とするポリアミドを配合することが好ましい。ここで使用される、脂肪族ジアミン単位としては、本発明の(A)ポリアミド樹脂との相溶性やコストを考慮した場合、1,6-ヘキサレンジアミン単位が好ましく選択される。脂肪族ジアミンとテレフタル酸及び／又はイソフタル酸をポリアミド反復重合単位とするポリアミドは、上記ポリアミド反復重合単位が100質量%である重合体であってもよいが、他の成分、例えば、ラクタム、アミノカルボン酸、テレフタル酸及びイソフタル酸以外のジカルボン酸とジアミンにより導入されるポリアミド反復重合単位からなる共重合体であってもよい。他の共重合単位としては、特に、ヘキサメチレンアジパミド単位、カプロアミド単位、ドデカンアミド単位から構成されるポリアミドであることが好ましい。

(0054)

具体的には、ポリアミド6T／6I共重合体、ポリアミド6T／6I／66共重合体、ポリアミド6T／6I／6共重合体、ポリアミド6T／6共重合体、ポリアミド6I／6共重合体、ポリアミド6T／66共重合体、ポリアミド6I／66共重合体、ポリアミド6T／12共重合体、ポリアミド6I／12共重合体、ポリアミド6T／6I／12共重合体が挙げられる。

(0055)

非晶性ポリアミド樹脂の配合量は、ポリアミド樹脂100質量部に対し、1～30質量部であることが好ましく、3～25質量部であることがより好ましく、5～20質量部であることがさらに好ましい。配合量が1質量部未満であると、延伸性改良の効果が小さい場合があり、一方、配合量が30質量部を超えると、熔融粘度が高く、フィルムの製造が困難となる場合がある。

(0056)

本発明に係わる積層延伸フィルムは、(A)エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物(EVOH)からなる(a)層、及び(B)ポリアミド樹脂組成物よりなる(b)層を有する、少なくとも2層以上から構成される。

また、(A)EVOHからなる(a)層を含むことは必須であり、積層延伸フィルムの(B)ポリアミド樹脂組成物からなる(b)層に対して内側に配置されることが好ましい。(A)EVOHからなる(a)層が含まれないと、積層延伸フィルムのガスバリア性に劣る。

(0057)

本発明にかかわる積層延伸フィルムは、まず、(A)EVOH、(B)ポリアミド樹脂組成物を使用して、実質的に無定型で配向し

ていない未延伸の積層フィルムを、例えば共押出シート成形、共押出キャストイングフィルム成形、共押出インフレーションフィルム成形等共押出法により製造する。例えば樹脂原料を別々の押出機で溶融したものを連続的にＴダイより押出し、キャストイングロールにて冷却しながらフィルム状に成形する共押出Ｔダイ法、環状のダイスより連続的に押出し、水を接触させて冷却する共押出水冷インフレーション法、同じく環状のダイスより押出し、空気によって冷却する共押出空冷インフレーション法等を用いることができる。延伸フィルム用原反の成形法としては特に共押出Ｔダイ法、共押出水冷インフレーション法が連続延伸性の点で優れている。

(0 0 5 8)

さらに得られた未延伸積層フィルムは延伸する。延伸方法については公知の方法が適用できる。具体的には、(1) Ｔダイより溶融押出しした未延伸シートをロール式延伸機で縦方向に延伸した後、テンター式延伸機で横方向に延伸する逐次二軸延伸法、(2) 未延伸シートをテンター式同時 2 軸延伸機で縦横同時に同時二軸延伸法、(3) チューブ状に溶融押出ししたシートを気体の圧力でインフレーション式に延伸するチューブラー延伸法等によって製造される。

(0 0 5 9)

積層延伸フィルムの延伸倍率は使用用途によって異なるが、該積層未延伸フィルムを、フィルムの流れ方向（縦方向）及びこれと直角方向（横方向）に各々 2 . 0 ～ 5 . 0 倍の範囲で二軸延伸することが好ましい。延伸倍率が前記の値未満であると、操業安定性（延伸性）の改良効果が顕著に現われず、また、得られるフィルムの強度や、バリア性が劣る場合がある。また、延伸倍率が前記の値を超えると、延伸時にフィルムが裂けたり、破断する場合がある。縦横

各々の延伸倍率は2.5～4.0倍であることがより好ましい。

(0060)

例えば、テンター式逐次二軸延伸法は、積層未延伸フィルムを40～120℃の温度範囲に加熱し、ロール式縦延伸機によって縦方向に延伸し、続いてテンター式横延伸機によって60～180℃の温度範囲内で横方向に延伸することにより積層二軸延伸フィルムを製造することができる。縦方向の延伸温度は、70～100℃、横方向の延伸温度は80～160℃であることがより好ましい。

(0061)

上記方法により製造された積層延伸フィルムは、引続き熱処理をする。熱処理することにより常温における寸法安定性を付与することができる。この場合の熱処理温度は、80℃を下限として、(B)ポリアミド樹脂組成物の融点より5℃低い温度を上限とする範囲を選択することが好ましく、これにより常温寸法安定性のよい、任意の熱収縮率をもった延伸フィルムを得ることができる。

積層延伸フィルムは、熱収縮性が乏しいか、あるいは実質的に有していないものが望ましい。よって、延伸後に行なわれる熱処理温度は80℃以上であることが好ましく、80～180℃であることがより好ましい。緩和率は、幅方向に20%以内であることが好ましく、3～10%であることがより好ましい。熱処理操作により、十分に熱固定された積層二軸延伸フィルムは、常法に従い、冷却して巻き取ることができる。

(0062)

さらに、積層延伸フィルムは、印刷性、ラミネート、粘着剤付与性を高めるため、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等の表面処理を行うことができる。また、必要に応じて、このような処理がなされた後、印刷、ラミネート、粘着剤塗布、ヒートシ

ール、蒸着、製袋、深絞り等の二次加工工程を経てそれぞれの目的とする用途に使用することができる。

(0063)

また、本発明に係わる積層延伸フィルムにおける全体の層数は特に制限されず、(A) EVOHからなる(a)層、(B) ポリアミド樹脂組成物からなる(b)層とを含む、少なくとも2層の積層延伸フィルムである限りはいずれでもよい。フィルム又はラミネート製造装置の機構から判断して8層以下であり、3層～7層であることが好ましい。

(0064)

本発明の積層延伸フィルムは、ガスバリア性、透明性に優れ、単独での利用価値も高いが、(a)層、(b)層の2層以外に、更なる機能を付与、あるいは経済的に有利な積層延伸フィルムを得るために、他の熱可塑性樹脂よりなる基材層を積層延伸フィルムのさらに内側又は外側に設けることができる。

(0065)

層構成についても特に限定はないが、好ましい例としては、(b) / (a) / (b)、(b) / (b') / (a) / (b)、(b) / (a) / (b) / (c')、(b) / (a) / (c') / (c)、(b) / (b') / (a) / (b') / (b)、(b) / (a) / (b) / (a) / (b)、(b) / (a) / (b) / (c') / (c)、(b) / (c') / (a) / (c') / (b)、(c') / (b) / (c') / (a) / (b)、(b) / (b') / (a) / (b') / (b) / (c')、(c') / (b) / (a) / (b) / (c') / (c)、(b) / (a) / (c') / (b) / (c') / (c)、(b) / (a) / (c') / (a) / (c') / (c)、(b) / (a) / (b) / (a) / (c') / (c)、(b)

$(c') / (a) / (b) / (c')$ 、 $(b) / (c') / (a) / (b) / (c)$ 、 $(b) / (b') / (a) / (b') / (b) / (c')$ 、 $(c) / (c') / (b) / (a) / (b) / (c')$ 、 $(c') / (b) / (c') / (a) / (c') / (b) / (c')$ 、 $(c) / (c') / (b) / (c') / (a) / (c') / (b)$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない（ここで、 (b') は（Ｂ）ポリアミド樹脂組成物からなる層であって、（Ｂ）ポリアミド樹脂組成物を構成する原料（Ｂ１）ポリアミド樹脂の種類が（ｂ）層とは異なる。（ｃ）は（Ｃ）ポリオレフィン系重合体からなる層、 (c') は変性ポリオレフィン系重合体等の接着性樹脂からなる層とする）。これらの中でも、 $(b) / (a) / (b)$ 、 $(b) / (b') / (a) / (b') / (b)$ 、 $(b) / (a) / (b) / (c') / (c)$ 、 $(b) / (b') / (a) / (b') / (b) / (c') / (c)$ が物性バランス上より好ましい。また、（Ｃ）ポリオレフィン系重合体からなる（ｃ）層はそれぞれ異なる種類を用いても、同一種類のものを用いても構わない。尚、ボイル殺菌用包材として、本発明に係わる積層延伸フィルムを単独で使用する場合、（Ａ）ＥＶＯＨからなる（ａ）層は、耐水性、耐熱水性に劣るためフィルム最表層にしないほうが望ましい。

$$(0 \ 0 \ 6 \ 6)$$

他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLPDE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン／プロピレン共重合体（EPR）、エチレン／ブテン共重合体（EBR）、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）、ケン化エチレン／

アクリル酸共重合体（E A A）、エチレン／メタクリル酸共重合体（E M A A）、エチレン／アクリル酸メチル共重合体（E M A）、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体（E M M A）、エチレン／アクリル酸エチル共重合体（E E A）等の（C）ポリオレフィン系重合体及び、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス－4－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸、エンドビスシクロ－〔2，2，1〕－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸等のカルボキシル基及びその金属塩（N a、Z n、K、C a、M g）、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ－〔2，2，1〕－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸無水物等の酸無水物基、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル等のエポキシ基等の官能基が含有された、上記（C）ポリオレフィン系重合体、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンイソフタレート（P E I）、P E T／P E I 共重合体、ポリアリレート（P A R）、ポリブチレンナフタレート（P B N）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、液晶ポリエステル（L C P）等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール（P O M）、ポリフェニレンオキシド（P P O）等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン（P S F）、ポリエーテルスルホン（P E S）等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド（P P S）、ポリチオエーテルサルホン（P T E S）等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）、ポリアリルエーテルケトン（P A E K）等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン共重合体（A S）、メタクリロ

ニトリル／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ＡＢＳ）、メタクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体（ＭＢＳ）等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、ポリメタクリル酸エチル（ＰＥＭＡ）等のポリメタクリレート系樹脂、ポリ酢酸ビニル（ＰＶＡｃ）等のポリビニルエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン（ＰＶＤＣ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート（ＰＣ）等のポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＴＦＥ／ＨＦＰ，ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体（ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＶＤＦ，ＴＨＶ）、テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（ＰＦＡ）等のフッ素系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。本発明の積層延伸フィルムにおいては、（Ｃ）ポリオレフィン系重合体をさらに積層することも好ましい。

（００６７）

また、熱可塑性樹脂以外の任意の基材、例えば、紙、金属系材料、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織

布、不織布、金属綿、木材等を積層することも可能である。金属系材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、金、銀、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルト等の金属や金属化合物及びこれら2種類以上からなるステンレス鋼等の合金鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅等の銅合金、ニッケル合金等の合金類等が挙げられる。

(0068)

積層延伸フィルムの外側にシーラント層を設けることができる。シーラント層は、熱融着できる樹脂であればよく、一般に(C)ポリオレフィン系重合体、ポリエステル等が挙げられる。具体的には、ポリプロピレン(PP)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、エチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン/アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン/メタクリル酸共重合体(EMAA)、エチレン/アクリル酸メチル共重合体(EMA)、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体(EMMA)、エチレン/アクリル酸エチル共重合体(EEA)、アイオノマー樹脂、アモルファスポリエステル(A-PET)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(0069)

シーラント層のラミネート方法としては、一般的な方法である押出ラミネート及びドライラミネート、これらの組合わせ等の方法が採用されるが、これに限定されるものではない。

例えば、押出ラミネートの場合には、積層延伸フィルムと熱可塑性樹脂等の基材に、それぞれアンカーコート剤を塗布し、乾燥後、その間にポリエチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂を溶融押出しながらロール間で冷却し圧力をかけて圧着することによりラミネートフィルムが得られる。ドライラミネートの場合には、有機チタン化合物

、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を積層延伸フィルムに塗布し、乾燥後、熱可塑性樹脂等の基材と張り合わせるによりラミネートフィルムが得られる。ラミネートする際には、積層延伸フィルムの片面又は両面をコロナ処理して使用することが好ましい。ラミネート後のフィルムは、エージングすることで、接着強度を上げることができる。

(0070)

本発明に係わる積層延伸フィルムの厚みは、用途により適宜決定すればよく特に制限されないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ あることがより好ましく、 $12 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。全体の厚みが、前記の値未満であると、ガスバリア性、耐ピンホール性のバランスが悪くなる場合があり、また、前記の値を超えると、フィルムが硬くなる場合があり、さらにラミネートする場合、フィルム全体が非常に厚くなり軟包装用に適さなくなる場合がある。

積層延伸フィルムは、各層の厚さは特に制限されず、各層を構成する重合体の種類、積層延伸フィルムにおける全体の層数、用途等に応じて調節し得るが、それぞれの層の厚みは、積層延伸フィルムのガスバリア性、機械的特性、柔軟性、透明性等の特性を考慮して決定され、一般には、(a)層、(b)層の厚さは、積層延伸フィルム全体の厚みに対してそれぞれ $3 \sim 90\%$ であることが好ましい。ガスバリア性を考慮して、(b)層の厚みは積層延伸フィルム全体の厚みに対して、 $5 \sim 70\%$ であることがより好ましく、 $10 \sim 50\%$ であることがさらに好ましい。

(0071)

本発明に関わる積層延伸フィルムは、上記(A)エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物(EVOH)からなる(a)層と(B)ポ

リアミド樹脂組成物よりなる（b）層との層間剥離強度が、 2.3 N/cm 以上であることが好ましく、 2.5 N/cm 以上であることがより好ましい。本発明における層間剥離強度とは、後述の実施例に示す通り、幅 15 mm のフィルム端部を層間にて剥離した後、 20°C 、相対湿度 65% 雰囲気中で、万能試験機を用いて、引張速度 100 mm/分 、 90° 剥離角度の条件にて剥離試験を行い、伸び量－強度グラフにおける極大点を求め、各データを平均した値である。層間剥離強度が 2.3 N/cm 未満であると、包装袋としたとき、層間剥離現象、所謂デラミを生じる場合がある。

（0072）

本発明に係わる積層延伸フィルムは、一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品類包装用、加工肉類包装用、粉体食品包装用、電気・電子部品包装用、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料包装用、壁紙、マット、床材、フレコン内袋、コンテナ、防汚フィルムフィルム、防塵フィルムフィルム、バルーン等を使用することができる。特に内容物が酸素による変質を嫌う食品、医薬品、薬品、香料等の包材として有用である。該フィルム包材のより具体的な用途としてはふた材、パウチ類、真空包装、スキンパック、深絞り包装、ロケット包装が挙げられる。該パウチ類は、三方シール、四方シール、ピロー、ガゼット、スタンディングパウチ等の形態で使用される。

（0073）

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

(0074)

尚、以下の実施例及び比較例において使用した材料、及び各種フィルムの評価方法を示す。

(0075)

[実施例及び比較例において使用した材料]

(A) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH)

(A-1) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物：日本合成化学（株）製 ソアノールDC3203，エチレン含有量32モル%（13.3質量%），ケン化前酢酸ビニル含有量68モル%（86.7質量%），MFR 3.2 g/10分（190℃，2160g荷重下）

(0076)

(B1) ポリアミド樹脂

(B1-1) ポリアミド6：宇部興産（株）製 UBE NYLON 1022FD17，相対粘度3.35，融点220℃

(B1-2) ポリアミド6：宇部興産（株）製 UBE NYLON 1022BF，相対粘度3.35，融点220℃

(0077)

(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物

(B2-1) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物：東ソー（株）製 メルセン H-6051，ケン化前酢酸ビニル含有量28質量%，ケン化度99モル%，MFR 5.5 g/10分（190℃，2160g荷重下）

(B2-2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物：三井武田ケミカル（株）製 デュミランD-159，鹼化ケン化前酢酸ビニル含有量32質量%，鹼化ケン化度90モル%，MFR 23.0 g/10分（190℃，2160g荷重下）

(B 2 - 3) 酸変性エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物
：武田薬品（株）製 デュミラン C - 1 5 9 1, ケン化前酢酸ビ
ニル含有量 3 2 質量%, ケン化度 9 0 モル%, 酸変性率 2 . 0
質量%, M F R 8 . 0 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃, 2 1 6 0 g 荷重下
)

(0 0 7 8)

(C) ポリオレフィン系重合体

(C - 1) エチレン／酢酸ビニル共重合体：東ソー（株）製 ウ
ルトラセン 7 5 1, 酢酸ビニル含有量 2 8 質量%, ケン化度 0
モル%, M F R 6 . 0 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃, 2 1 6 0 g 荷重下
)

(C - 2) エチレン／酢酸ビニル系共重合体：東ソー（株）製
メルセン H - 6 4 1 0 M, ケン化前酢酸ビニル含有量 2 8 質量
%, ケン化度 4 0 モル%, M F R 1 6 . 0 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃
, 2 1 6 0 g 荷重下)

(C - 3) エチレン／アクリル酸エチル共重合体 (E E A) : 三
井・デュポンポリケミカル（株）製 エバフレックス A 7 0 3,
M F R 5 . 0 g / 1 0 分 (2 1 0 ℃, 2 1 6 0 g 荷重下)

(C - 4) 接着性ポリオレフィン：三井化学（株）製 アドマー
N F 5 2 8, M F R 2 . 5 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃, 2 1 6 0 g 荷
重下)

(C - 5) 直鎖状低密度ポリエチレン：三井化学（株）製 エボ
リユー S P 2 3 2 0, M F R 1 . 9 g / 1 0 分 (1 9 0 ℃, 2 1
6 0 g 荷重下)

(0 0 7 9)

[透明性]

透明性の尺度であるヘイズは A S T M D - 1 0 0 3 に準じ、ス

ガ試験機（株）製の直読ヘイズコンピューターHGM-2DPを使用して測定した。

（００８０）

〔酸素透過率〕

A S T M D - 3 9 8 5 に準じて、モダンコントロール（株）製 M O C O N - O X - T R A N 2 / 2 0 を使用して、23℃、相対湿度65%の条件下で測定した。

（００８１）

〔耐ピンホール性〕

８インチ×１１インチの大きさに切断したフィルムを、温度23℃、相対湿度65%の条件下に、24時間以上放置してコンディショニングし、理学工業（株）製ゲルボフレックステスターを使用し、M I L - B - 1 3 1 C に準拠した方法にて、温度23℃、1000回の屈曲テスト後に生じたピンホール数を計測した。

（００８２）

〔層間接着性〕

幅15mmのフィルム端部を層間にて剥離した後、20℃、相対湿度65%雰囲気中で、島津製作所（株）製オートグラフを用い、引張速度100mm/分、90°剥離角度の条件にて層間剥離強度を測定した。層間剥離強度が2.3N/cm以上であると、層間接着性に優れると判断した。

（００８３）

実施例 1

（B1）ポリアミド樹脂（B1-1）、（B2）エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物（B2-1）を表1に示す割合にて配合したものを二軸押出機（（株）日本製鋼所製 TEX30型）に供給し、押出機設定温度250℃、スクリー回転数100rpm

の条件で、熔融混練して、造粒、乾燥し、(B) ポリアミド樹脂組成物 (B-1) を得た。

(A) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A-1) と (B) ポリアミド樹脂組成物 (B-1) とを使用して、円形 3 層ダイを備えた 40 mm φ の押出機にて、(A) を押出温度 220℃、(B) を押出温度 240℃にて別々に熔融させ、20℃の水により冷却しながら、引き取りを行い、(A) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる層を (a) 層、(B) ポリアミド樹脂組成物からなる層を (b) 層としたとき、層構成が (b) / (a) / (b) の実質的に無定形で配向していない積層未延伸フィルムを得た。引き続き、気体の圧力でインフレーション式に縦横同時に延伸するチューブラー延伸法にて、延伸温度 150℃、延伸倍率 (縦、横ともに) 3.0 倍にて延伸を行った。その後、チューブ状フィルムの端を切り開き、フラット状のフィルムをテンター内に導入し、幅方向に緩和処理を行ないつつ、160℃にて熱固定処理を行なった。フィルム両端をクリップから解放し、耳部をトリミングして巻き取り、(b) / (a) / (b) = 5 / 5 / 5 μm の積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

(0084)

実施例 2

実施例 1 において、(B1) ポリアミド樹脂 (B1-1)、(B2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 (B2-1) の配合量を変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

(0085)

実施例 3

実施例 1 において、(B 2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 (B 2-1) を (B 2-2) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

(0086)

実施例 4

実施例 1 において、(B 2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 (B 2-1) を (B 2-3) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

(0087)

実施例 5

(A) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A-1)、(B) ポリアミド樹脂組成物 (B-1)、(C) ポリオレフィン系重合体 (C-5)、(C-6) とを使用して、円形 5 層ダイを備えた 40 mm φ の押出機にて、(A) を押出温度 220℃、(B) を押出温度 240℃、(C) を押出温度 190℃にて別々に熔融させ、20℃の水により冷却しながら、引き取りを行い、(A) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる層を (a) 層、(B) ポリアミド樹脂組成物からなる層を (b) 層、(C) ポリオレフィン系重合体 (C-4) からなる層を (c) 層、(C-5) からなる層を (c') 層としたとき、層構成が (b) / (a) / (b) / (c') / (c) の実質的に無定形で配向していない積層未延伸フィルムを得た。引き続き、気体の圧力でインフレーション式に縦横同時に延伸するチューブラー延伸法にて、延伸温度 150℃、延伸倍率 (縦、横ともに) 3.0 倍にて延伸を行った。その後、チューブ状フィルムの端を切り開き、フラット状のフィルムをテンター内に導入し

、幅方向に緩和処理を行ないつつ、160℃にて熱固定処理を行なった。フィルム両端をクリップから解放し、耳部をトリミングして巻き取り、(b)/(a)/(b)/(c')/(c)=2/3/6/2/12 μ mの積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表1に示す。

(0088)

比較例 1

実施例1において、(B2)エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物(B2-1)を使用しない以外は、実施例1と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表1に示す。

(0089)

比較例 2, 3

実施例1において、(B2)エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物(B2-1)の配合量を変えた以外は、実施例1と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表1に示す。

(0090)

比較例 4

実施例1において、(B2)エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物(B2-1)を(C)ポリオレフィン系重合体(C-1)に変えた以外は、実施例1と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表1に示す。

(0091)

比較例 5

実施例1において、(B2)エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物(B2-1)を(C)ポリオレフィン系重合体(C-2)

に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

(0 0 9 2)

比較例 6

実施例 1 において、(B 2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 (B 2 - 1) を (C) ポリオレフィン系重合体 (C - 3) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

(0 0 9 3)

比較例 7

実施例 1 において、(B 2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 (B 2 - 1) を (A) エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物 (E V O H) (A - 1) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて積層二軸延伸フィルムを得た。該積層二軸延伸フィルムの物性測定結果を表 1 に示す。

表 1

	(B) ポリアミド樹脂組成物				層構成 厚み [μm]	ヘーズ [%]	酸素透過率 [$\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]	ピンホール数 [個]	剥離強度 [N/cm]
	種類	(B1) ポリアミド 樹脂	配合量 [質量部]	(B2) エチレン/酢酸 ビニル共重合体 部分酸化物 or (C) ポリオレフィン系重合体	配合量 [質量部]				
実施例1	(B-1)	(B1-1)	100.0	(B2-1)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	2	3.1
実施例2	(B-1)	(B1-1)	100.0	(B2-1)	3.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	5	2.6
実施例3	(B-2)	(B1-1)	100.0	(B2-2)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	3	3.0
実施例4	(B-3)	(B1-1)	100.0	(B2-3)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	2	3.4
実施例5	(B-1)	(B1-1)	100.0	(B2-1)	5.0	(b)/(a)/(b)/(c')/(c) =2/3/6/2/12	50.0	2	2.6
比較例1	-	(B1-1)	100.0	-	-	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	10	1.2
比較例2	(B-4)	(B1-1)	100.0	(B2-1)	0.3	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	9	1.4
比較例3	(B-5)	(B1-1)	100.0	(B2-1)	20.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	19.0	0	剥離不可
比較例4	(B-6)	(B1-1)	100.0	(C-1)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	3	1.3
比較例5	(B-7)	(B1-1)	100.0	(C-2)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	4	1.3
比較例6	(B-8)	(B1-1)	100.0	(C-3)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	18.0	3	1.2
比較例7	(B-9)	(B1-1)	100.0	(A)	5.0	(b)/(a)/(b)=5/5/5	17.5	60	1.5

(0 0 9 4)

表 1 から明らかなように、(B 2) エチレン／酢酸ビニル共重合体部分ケン化物を使用しない比較例 1 は耐ピンホール性、層間接着性に劣り、また、配合量が本発明の規定範囲未満の比較例 2 は、耐ピンホール性、層間接着性に劣り、配合量が本発明の規定範囲を超える比較例 3 は、透明性に劣っていた。さらに、本発明に規定以外のポリオレフィン系重合体を使用した比較例 4、5、6 は透明性及び／又は層間接着性が劣っていた。ケン化前酢酸ビニル含有量が本発明の規定範囲外であるエチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物 (E V O H) を使用した比較例 7 は耐ピンホール性に著しく劣っていた。

一方、本発明に規定されているポリアミド樹脂組成物より得られる実施例 1 から 5 の積層延伸フィルムは、透明性、耐ピンホール性、層間接着性に優れていることは明らかである。

請 求 の 範 囲

(請求項 1)

エチレン含有量 20～60 モル%、ケン化度 90 モル%以上の (A) エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物からなる (a) 層、

(B1) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して、ケン化前の酢酸ビニル含量 5～50 質量%であり、ケン化度 70～99.9 モル%の (B2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物 0.5～10 質量部を含有する (B) ポリアミド樹脂組成物からなる (b) 層を有する、少なくとも 2 層以上からなることを特徴とする積層延伸フィルム。

(請求項 2)

(B1) ポリアミド樹脂が、ポリアミド 6 又はポリアミド 66 を主成分とすることを特徴とする請求項 1 に記載の積層延伸フィルム。

(請求項 3)

(B2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物のケン化前の酢酸ビニル含有量が 10～45 質量%であること請求項 1 又は 2 に記載の積層延伸フィルム。

(請求項 4)

(B2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物のケン化前の酢酸ビニル含有量が 15～40 質量%であること請求項 3 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 5)

(B) ポリアミド樹脂組成物において、(B1) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して、(B2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物成分の配合割合は 1.0～7 質量部の範囲である請求項

1 から 4 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 6)

(B 1) ポリアミド樹脂の相対粘度は、J I S K - 6 9 2 0 に準じて測定した値が、2. 0 ~ 5. 0 である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 7)

(B 2) エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物のメルトフローレート (MFR) (190℃, 2160 g 荷重下) は、0.1 g / 10 分 ~ 40 g / 10 分である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 8)

(B) ポリアミド樹脂組成物に、フェノール系化合物、リン系化合物、無機フィラー、ヒドロキシ脂肪酸マグネシウム塩、ビスアミド化合物、非晶性ポリアミド樹脂から選ばれる少なくとも 1 種を配合した請求項 1 から 7 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 9)

前記積層延伸フィルムにおいて、層間剥離強度が 2. 3 N / c m 以上であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 10)

前記積層延伸フィルムにおいて、さらに (C) ポリオレフィン系重合体よりなる (c) 層を有することを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 11)

3 ~ 7 層よりなることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 12)

食品包装用フィルムとして使用されることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

(請求項 13)

縦横各々 2.0 倍以上延伸された積層二軸延伸フィルムであることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の積層延伸フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/28(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n

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)

B32B27/28, B29C55/12, B32B27/34, B65D65/40, B65D81/24, B29L7/00, B29L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 2003-213123 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 30 July 2003 (30.07.2003), claims; paragraphs [0002], [0008] to [0010], [0014] to [0017]; example 3; comparative example 7 (Family: none)	1-9, 11-13 10
Y	JP 10-80989 A (Gunze Ltd.), 31 March 1998 (31.03.1998), claims; examples 3 to 5 (Family: none)	10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
28 December, 2009 (28.12.09)

Date of mailing of the international search report
12 January, 2010 (12.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/28 (2006.01)i, B29C55/12 (2006.01)i, B32B27/34 (2006.01)i, B65D65/40 (2006.01)i, B65D81/24 (2006.01)i, B29L7/00 (2006.01)n, B29L9/00 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/28, B29C55/12, B32B27/34, B65D65/40, B65D81/24, B29L7/00, B29L9/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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)

C. 関連すると認められる文献

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 Y	JP 2003-213123 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003.07.30, 特許請求の範囲, 段落【0002】, 【0008】 - 【0010】, 【0014】 - 【0017】, 実施例 3, 比較例 7 (ファミリーなし)	1-9, 11-13 10
Y	JP 10-80989 A (グンゼ株式会社) 1998.03.31, 特許請求の範囲, 実 施例 3-5 (ファミリーなし)	10

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 晋也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

4 5 1 8