

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3663723号

(P3663723)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 27/34

B 0 5 D 5/10

B 0 5 D 5/10

B 0 5 D 7/04

B 0 5 D 7/04

C 0 8 J 7/04

C 0 8 J 7/04

C F G F

// B 2 9 C 55/14

B 2 9 C 55/14

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-50626
 (22) 出願日 平成8年3月7日(1996.3.7)
 (65) 公開番号 特開平9-239928
 (43) 公開日 平成9年9月16日(1997.9.16)
 審査請求日 平成15年2月25日(2003.2.25)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡績株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (72) 発明者 久世 勝朗
 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地
 東洋紡績株式会社 犬山工場内
 (72) 発明者 松田 修成
 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地
 東洋紡績株式会社 犬山工場内
 (72) 発明者 竹内 俊明
 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地
 東洋紡績株式会社 犬山工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ポリアミドフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも片面に接着改質層を有する積層ポリアミドフィルムであって、ポリアミド基材フィルムに接着改質樹脂を塗布した後、200 以上で熱固定を行った該積層ポリアミドフィルムを90 の熱水中で、縦方向に75%伸長させた時の縦方向の応力または横方向に75%伸長させた時の横方向の応力の少なくとも1つが6.2×10⁷ Pa以下である、積層ポリアミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層ポリアミドフィルムに関し、より詳細には、耐水接着性が向上した積層ポリアミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

二軸延伸ポリアミドフィルムは、強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐熱性などに優れており、各種用途に汎用されている。このようなポリアミドフィルムを包装袋として使用する際には、一般的には、必要に応じて少なくとも片面に印刷が施され、その上に接着剤層が設けられる。次いで、この接着剤層の上にドライラミネート法または押出ラミネート法により、ポリエチレン、ポリプロピレンなどなるシーラント層を設けたポリアミドフィルムを含むフィルム積層体が製造される。そして、この積層体は、公知の方法により袋

に作製され、開口部を通じて内容物が充填された後、該開口部がヒートシールされる。このような包装袋は、例えば、味噌、醤油などの調味料、スープ、レトルト食品などの水分含有食品、または薬品の包装に使用されている。

【0003】

近年、食文化の向上により本物志向の要求が高まり、麺類のインスタント食品においても乾麺タイプから生麺タイプへの切り換えが進んでいる。

【0004】

このような生麺タイプのインスタント食品は一般に、生麺を密封包装した後に加熱殺菌処理が行われる。この加熱殺菌処理は、含気状態のボイル処理により行われるので、加熱により密封体内部の空気および水蒸気が膨張して包装袋のシール部に大きな応力がかかる。さらに、近年では高度な味覚要求に応えるために、この含気ボイル処理の温度条件はさらに過酷なものとなる傾向にある。このため、含気ボイル処理により生じる内圧の上昇に耐え得るような、十分な耐水接着性を有する包装材料が所望されている。

10

【0005】

従来、ポリアミドフィルムを用いた包装材料の耐水接着性を改善するために、ポリアミドフィルムにポリエステル樹脂をポリイソシアネートで架橋した接着改質層を設けることが知られている。しかし、このような接着改質層を有するポリアミドフィルムの積層体は、確かに耐含気ボイルパンク性を向上させるものの、その特性は市場の要求を十分に満足するレベルには到達していないという問題があり、上記含気ボイル処理に耐え得るまでに、耐水接着性が十分に向上していない。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、詳しくは、シーラント層との接着性が、湿潤時および含気ボイル処理のような熱処理時においても良好な、十分な耐水接着性を有する積層ポリアミドフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも片面に接着改質層を有する積層ポリアミドフィルムであって、該フィルムを90の熱水中で、縦方向に75%伸長させた時の縦方向の応力または横方向に75%伸長させたときの横方向の応力の少なくとも1つが 6.5×10^9 Pa以下である。そのことにより上記目的が解決される。

30

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の積層ポリアミドフィルムは、耐熱水接着性、特に過酷な条件である耐含気ボイルパンク性を向上させる点から、90の熱水中で、縦方向に75%伸長させた時の縦方向の応力または横方向に75%伸長させたときの横方向の応力の少なくとも1つが 6.5×10^9 Pa以下、好ましくは 6.2×10^7 Pa以下である。

【0009】

本発明の積層ポリアミドフィルムには、以下のポリアミド基材フィルムが用いられる。

【0010】

本発明に用いられるポリアミド基材フィルムは、ポリアミド樹脂を主成分とするフィルムである。このようなポリアミド樹脂としては、3員環以上のラクタム類の重縮合により得られるポリアミド樹脂、 ω -アミノ酸の重縮合により得られるポリアミド樹脂、二塩基酸とジアミンとの重縮合により得られるポリアミド樹脂が挙げられる。より具体的には、3員環以上のラクタム類の例としては、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタムなどが挙げられる。 ω -アミノ酸の例としては、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などが挙げられる。二塩基酸の例としては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピ

40

50

ン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸などが挙げられる。ジアミン類の例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4(または2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミンなどが挙げられる。これらを重縮合して得られる重合体またはこれらの共重合体としては、例えばナイロン6、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6.6、ナイロン6.9、ナイロン6.11、ナイロン6.12、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/6.6、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、およびナイロン6/61、ナイロン6/MXD6が挙げられる。特に、ナイロン6およびナイロン6とナイロン系エラストマーとのブレンド系を用いることが好ましい。

10

【0011】

さらに、ポリアミド基材フィルムは、目的を損なわない範囲において、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、顔料、帯電防止剤、界面活性剤などの各種添加剤の少なくとも1種を含有し得る。

【0012】

本発明に用いられるポリアミド基材フィルムは単層フィルムまたは共押出しなどにより得られる多層フィルムであり得る。

【0013】

上記ポリアミド樹脂および必要に応じて上記添加剤を用い、Tダイ法、インフレーション法などの公知のフィルム製膜法によって、未延伸フィルムが成形される。この未延伸フィルムは、必要に応じて未延伸フィルムの連続シートを長手方向にロール延伸(縦延伸)した一軸延伸ポリアミドフィルムに成形されてもよい。さらに、幅方向にテンター延伸(横延伸)して二軸延伸ポリアミドフィルムに成形されてもよい。

20

【0014】

このようなポリアミド基材フィルムの製造方法において、縦延伸工程では、周速の異なる2本またはそれ以上のロールを用いて該未延伸フィルムを延伸し得る。このときの加熱手段には、加熱ロールを用いる方法、非接触の加熱を行う方法、またはそれらを併用した方法が用いられ得る。

30

【0015】

このようにして本発明に用いられるポリアミド基材フィルムが成形される。得られるポリアミド基材フィルムは、好ましくは15 μ m以上50 μ m以下、より好ましくは20 μ m以上30 μ m以下の厚みを有する。

【0016】

本発明の積層ポリアミドフィルムは、上記ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に接着改質層を有する。この接着改質層は、以下の接着改質樹脂を含有する。

【0017】

接着改質樹脂は、耐水接着性を有するものであれば特に限定されず、従来より公知の合成樹脂が適宜選択され得る。このような接着改質樹脂の例としては、ポリエステル樹脂を多官能性イソシアネート、オキサゾリン、メラミン、エポキシ化合物、シラン化合物などの架橋剤で架橋したもの、あるいはアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ならびにポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂とのアクリルグラフト重合体、または該架橋剤で架橋したものが挙げられる。

40

【0018】

さらに、接着改質層は、本発明の目的を損なわない範囲で、帯電防止剤、無機滑剤、有機滑剤などの添加剤を含有し得る。

【0019】

上記接着改質樹脂は、上記ポリアミド基材フィルムの少なくとも片面に塗布することにより、接着改質層が積層される。このようなポリアミド基材フィルム上に該接着改質層を積

50

層する方法としては、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式、バー方式、ディップ方式などの通常の塗布方法が用いられ得る。

【0020】

接着改質樹脂の塗布量は特に限定されず、好ましくは、固形分としてポリアミド基材フィルム 1 m^2 当たり、 $0.01\text{ g} \sim 1\text{ g}$ 、より好ましくは 0.02 g 以上 0.5 g 以下である。使用される接着改質樹脂の量は、その種類により適宜選択され得る。

【0021】

ポリアミド基材フィルムに接着改質樹脂を塗布した後、得られるフィルムは乾燥させられる。塗布後の乾燥工程に用いられる温度は、好ましくは 150°C 以上である。次いで、 200°C 以上で熱固定が行われる。これにより、接着改質層とポリアミド基材フィルムとの接着性が向上する。

10

【0022】

あるいは、ポリアミド基材フィルムに接着改質樹脂を塗布した後、得られるフィルムは乾燥させられ、必要に応じて一軸または二軸延伸され得る。このときの乾燥工程は、続いて行われる延伸工程でのフィルムの延伸性を損なわないために、ポリアミド基材フィルムの水分含水率を $0.1\% \sim 2\%$ の範囲に制御することが好ましい。

【0023】

このようにして、本発明の積層ポリアミドフィルムが作製される。

【0024】

【実施例】

20

以下、本発明を実施例を用いて説明する。実施例中の部は重量部を表し、%は重量%を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

【0025】

(1) 熱水中での伸長応力

積層ポリアミドフィルムを 90°C の熱水中で引張り試験機にて、引張速度 100 mm/分 の速度で、縦方向に 75% 伸長させたときの縦方向の応力、および横方向に 75% 伸長させたときの横方向の応力をそれぞれ測定した。

【0026】

(2) 耐含気ボイルパンク性

積層ポリアミドフィルムを用いて得たフィルム積層体から、内寸 $13\text{ cm} \times 13\text{ cm}$ の三方袋を製袋し、それぞれに水 200 cc および空気 200 cc を充填してヒートシールした。このヒートシールされた三方袋を 99°C で 60 分間ボイル処理し、ヒートシール部分での破裂率を下記により算出した。

30

【0027】

【数1】

$$\text{破裂率 (\%)} = \frac{\text{破れたヒートシール三方袋の数}}{\text{試験したヒートシール三方袋の数}} \times 100$$

40

【0028】

< 実施例 1 >

(ポリアミド基材フィルムの製造)

ポリカプロアミド樹脂 98 部およびポリアミドエラストマー樹脂 2 部よりなる配合物を、スクリー式押し出し機を用いて 260°C で加熱溶融し、Tダイより押し出した後、冷却ドラムで冷却して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 50°C で 3.1 倍の縦延伸を行い、ポリアミド基材フィルムを得た。

【0029】

50

(接着改質樹脂の塗布液の調製)

攪拌器、温度計、還流装置、および定量滴下装置を備えた反応器に、表 1 に示す組成のアクリルグラフトポリエステル樹脂 75 部とメチルエチルケトン 56 部とイソプロピルアルコール 19 部とを入れ、65℃で加熱、攪拌して該ポリエステル樹脂を溶解した。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

ポリエステル樹脂の組成		モル%
ジカルボン酸成分	テレフタル酸	56
	セバシン酸	40
	フマル酸	4
ジオール成分	ネオペンチルグリコール	50
	エチレングリコール	50

10

【 0 0 3 1 】

ポリエステル樹脂が完溶した後、メタクリル酸 17.5 部とアクリル酸エチル 7.5 部との混合物、およびアゾビスジメチルバレロニトリル 1.2 部を 25 部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を、0.2 ml / 分で該反応器に滴下し、さらに 2 時間攪拌を続けた。この反応溶液から分析用のサンプリング (5 g) を行った後、水 300 部とトリエチルアミン 25 部とを反応溶液に加え、さらに 1 時間攪拌した。次いで、この反応溶液の温度を 100℃に上げ、蒸留によりメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、および過剰のトリエチルアミンを留去した。生成したグラフト重合体は平均粒子径 300 nm の白色の水分散体であり、25℃における B 型粘度は 50 cps であった。次いで、この水分散体の固形分の共重合ポリエステル部分を加水分解し、GPC によりグラフト部分の分子量を測定したところ、重量平均分子量は 10000 であった。最終的に、このグラフト重合体の水分散体を、固形分濃度が 20% になるように水で希釈して、接着改質樹脂の塗布液を調製した。

20

30

【 0 0 3 2 】

(積層ポリアミドフィルムの調製)

得られたポリアミド基材フィルムの片面に上記接着改質樹脂の塗布液を塗布量が 4 g / m² になるようにグラビア方式で塗布した。次いで、この接着改質樹脂を塗布したポリアミド基材フィルムを乾燥した。得られたポリアミド基材フィルムの水分含有率は 1% であった。次いで、このフィルムを 120℃で 4 倍に横延伸した後、横方向に 6% 緩和して 215℃で熱固定を行うことにより、25 μm の厚みを有する積層ポリアミドフィルムを得た。得られた積層ポリアミドフィルムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

さらに、上記積層ポリアミドフィルムの接着改質層面に、シーラント層として厚み 40 μm の未延伸ポリプロピレンフィルム (東洋紡績 (株) 製パイレン P 1503) を、主剤として Tg が -16℃の芳香族 / 脂肪族共重合ポリエステルポリオールと、架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアナート三量体とを含有するポリエステルポリウレタン系接着剤を用いて常法によりドライラミネートした。このようにして、フィルム積層体を製造した。得られたフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 3 4 】

< 比較例 1 >

ポリアミド基材フィルムを成形する際の縦延伸倍率を 3.2 倍とし、接着改質層積層後の横方向の緩和率を 3% として、210℃で熱固定を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィ

50

ルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 5 】

< 比較例 2 >

接着改質層として、アクリルグラフトポリエステル樹脂の塗布液を塗布しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られたポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 6 】

< 実施例 2 >

実施例 1 と同様にしてポリアミド基材フィルムを成形した。

【 0 0 3 7 】

次いで、線状ポリエステル樹脂（東洋紡績（株）製バイロン 3 0 0 ）およびポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネート L ）を固形分比 1 0 0 : 1 0 0 で混合し、酢酸エチルで希釈して固形分濃度 4 % とし、ブロッキング防止および滑性付与の目的で不定形シリカ（富士シリシア化学社製サイリシア 3 1 0 ）を固形分比で 0 . 5 % となるよう添加して混合液を得た。この混合液を、上記ポリアミド基材フィルムの片面にグラビア方式により塗布し、乾燥した後、4 0 °C で 2 日間熟成を行って接着改質層を形成した。なお、接着改質層の上記ポリエステル樹脂の塗布量は、乾燥後の状態で 0 . 1 5 g / m² であった。得られた積層ポリアミドフィルムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 8 】

さらに、実施例 1 と同様にドライラミネーションを行ってフィルム積層体を製造した。得られたフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 9 】

< 比較例 3 >

比較例 1 に記載のポリアミド基材フィルムの成形条件を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

< 実施例 3 >

実施例 1 で用いたアクリルグラフトポリエステル樹脂の代わりに、水分散タイプポリウレタン樹脂（大日本インキ（株）製ハイドラン HW - 1 4 0 ）とメチロールメラン（大日本インキ（株）製ベッカミン PM - N ）との配合物を固形分比 1 0 0 : 2 0 で用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

< 比較例 4 >

比較例 1 に記載のポリアミド基材フィルムの成形条件を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

< 実施例 4 >

実施例 1 で用いたアクリルグラフトポリエステル樹脂の代わりに、水分散タイプポリエステル樹脂（東洋紡績（株）製バイロナル MD 1 9 3 0 ）とブロックイソシアネート（第一工業薬品（株）製エラストロン BN 1 1 ）との配合物を固形分比 1 0 0 : 4 3 で用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 3 】

< 比較例 5 >

比較例 1 に記載のポリアミド基材フィルムの成形条件を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

< 実施例 5 >

ポリアミド基材フィルムを成形する際の縦延伸倍率を 3 . 2 倍とし、接着改質層積層後の横延伸倍率を 3 . 2 倍として、220 で熱固定を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られた積層ポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 5 】

< 比較例 6 >

接着改質層として、アクリルグラフトポリエステル樹脂の塗布液を塗布しなかったこと以外は、実施例 5 と同様にしてポリアミドフィルムおよびフィルム積層体を得た。得られたポリアミドフィルムおよびフィルム積層体の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

	熱水中での伸長応力 (×10 ⁷ Pa)		破裂率 (%)
	縦方向	横方向	
実施例 1	5 . 2	1 2 . 7	0
実施例 2	5 . 1	1 2 . 6	0
実施例 3	5 . 2	1 2 . 7	5
実施例 4	5 . 2	1 2 . 7	0
実施例 5	5 . 5	5 . 0	0
比較例 1	7 . 2	1 2 . 9	2 0
比較例 2	5 . 2	1 2 . 9	1 0 0
比較例 3	7 . 2	1 3 . 0	3 0
比較例 4	7 . 3	1 2 . 8	4 0
比較例 5	7 . 0	1 3 . 0	2 0
比較例 6	5 . 5	5 . 0	1 0 0

【 0 0 4 7 】

表 2 に示されるように、実施例 1 ~ 5 の積層ポリアミドフィルムから製造されたフィルム積層体は破裂率が低く、耐含気ボイルパンク性に優れていた。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、シーラント層との接着性が良好な、十分な耐水接着性を有する積層ポリアミドフィルムが得られる。この積層フィルムを用いて製造された包装袋は、例えば、味噌、醤油などの調味料、スープ、レトルト食品などの水分含有食品、または薬品の包装に用いられ得るのに加えて、含気状態の加熱殺菌処理を必要とする生麺タイプのインスタント食品などの包装に好適に用いられ得る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I
B 2 9 K 77:00	B 2 9 K 77:00
B 2 9 L 9:00	B 2 9 L 9:00

(72)発明者 森重 地加男
滋賀県大津市堅田2丁目1番 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(72)発明者 井坂 勤
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開平01-244847(JP,A)
特開平06-328641(JP,A)
特開昭61-209282(JP,A)
特開平02-050835(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B32B 27/00~27/42
B05D 5/00~7/26
C08J 7/00~7/18