

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3569989号

(P3569989)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 2 9 C 55/14
 // B 2 9 K 77:00
 B 2 9 L 7:00

B 2 9 C 55/14
 B 2 9 K 77:00
 B 2 9 L 7:00

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-9287	(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
(22) 出願日	平成7年1月24日(1995.1.24)	(74) 代理人	100080791 弁理士 高島 一
(65) 公開番号	特開平8-197620	(72) 発明者	藤田 伸二 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社フィルム研究所内
(43) 公開日	平成8年8月6日(1996.8.6)	(72) 発明者	白枝 照基 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社フィルム研究所内
審査請求日	平成13年8月31日(2001.8.31)	(72) 発明者	奥平 正 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2軸配向ポリアミドフィルムの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的に未配向のポリアミドシートを縦方向に延伸し、ついで横方向に延伸して得られるポリアミドフィルムの逐次2軸延伸方法において、縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 以下になるように、縦延伸を〔ポリアミドのガラス転移温度(T_g) + 20〕以上、〔ポリアミドの低温結晶化温度(T_c) + 20〕以下の温度で、前段と後段の2段階に分けて行い、該前段の縦延伸での縦延伸倍率が1.1~2.9倍であり、該後段の縦延伸において総合縦延伸倍率が3.0倍以上4.0倍以下となるよう調整され、かつ該後段の縦延伸はロールにフィルムを0.01秒以上0.70秒以下の間密着延伸させることを特徴とする2軸配向ポリアミドフィルムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、縦横逐次2軸延伸方法による2軸配向ポリアミドフィルムの製造法に関する。さらに詳しくは、幅方向に均一な物理的、化学的及び物理化学的性質を有する2軸配向ポリアミドフィルムの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より2軸配向ポリアミドフィルムは、強靱性、高ガスバリアー性、対ピンホール性、透明性、易印刷性などの諸特性が優れているため、スープ、こんにゃく、ハンバーグ、み

10

20

そ、ハムなどを始めとする液状食品、水物食品、冷凍食品、レトルト食品、ペースト状食品、畜肉水産食品などの袋包装用材料として広く用いられている。

一般に、2軸配向フィルムの製造法として、縦横逐次2軸延伸法が知られており、ポリアミドフィルムに関してもこれが利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、縦横逐次2軸延伸法は、フィルム幅方向の物性にバラツキが生じ易いことが知られている。この理由は、横延伸工程のテンター内で、横延伸による縦方向の応力と熱によって縦方向の収縮応力が生じる。ところで、フィルムの両端部はクリップに把持され拘束されているのに対し、フィルムの中央部は把持手段の影響力が弱く、拘束力が弱くなっている。従って、上記した応力の影響によってクリップで把持されている両端部に対してフィルム中央部分の走行速度が両端部に比べて遅れるため、幅方向に物性のバラツキが生じる。袋包装用材料に供されるポリアミドフィルムは、幅方向に物性、例えば沸水収縮率の斜め差等のバラツキが大きいと、製袋後の加熱処理等において、捻れ現象の原因となり、重大なトラブルとなる。

10

【0004】

この問題を回避しようとするれば、縦延伸の倍率を下げ、上記した応力を低減することが有効であるが、縦方向の強度を損なうという別の問題が発生するのみならず、生産速度の低下につながり、工業生産上好ましくない。

【0005】

本発明の目的は、逐次2軸延伸法における、横延伸工程で発生するフィルムの幅方向の物性のバラツキを低減する2軸配向ポリアミドフィルムの製造法を提供することにある。詳しくは、生産速度を下げることなくかつ縦延伸倍率を下げることなく、沸水収縮率の斜め差等の物性のフィルム幅方向のバラツキを低減する延伸方法を提供することにある。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み本発明者らが鋭意研究を行なった結果、ついに本発明に到達した。すなわち本発明は、実質的に未配向のポリアミドシートを縦方向に延伸し、ついで横方向に延伸して得られるポリアミドフィルムの逐次2軸延伸方法において、縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 以下になるように、縦延伸を〔ポリアミドのガラス転移温度(T_g) + 20〕以上、〔ポリアミドの低温結晶化温度(T_c) + 20〕以下の温度で、前段と後段の2段階に分けて行い、該前段(第1段目)の縦延伸での縦延伸倍率が1.1 ~ 2.9倍であり、該後段(第2段目)の縦延伸において総合縦延伸倍率が3.0倍以上4.0倍以下となるよう調整され、かつ該後段の縦延伸はロールにフィルムを0.01秒以上0.70秒以下の間密着延伸させることを特徴とする2軸配向ポリアミドフィルムの製造法に関する。

30

【0007】

本発明の方法は、ポリアミドフィルムの製造に適用され、特にナイロン6を主成分とするポリアミドから2軸配向フィルムを製造するのに好適である。該ポリアミドとして、例えばナイロン6、ナイロン6にナイロン塩などを少量共重合させた共重合体、ナイロン6とナイロン塩などとのブレンドなどが挙げられる。ナイロン塩としては、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸またはイソフタル酸とのナイロン塩、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とのナイロン塩などが挙げられる。

40

上記ポリアミドにはその性質を損なわない範囲で、少量の各種耐ブロッキング剤、帯電防止剤、安定剤など公知の添加剤を含有させてもよい。

【0008】

本発明によれば、実質的に未配向のポリアミドシートを縦に2段延伸し、続いて横延伸し、更に熱固定することによって2軸配向ポリアミドフィルムを得る。さらに詳しく言えば、実質的に未配向のポリアミドシートを縦延伸するにあたり、縦延伸を2段階で分け、縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 以下にな

50

るように、縦延伸の第1段と第2段の延伸倍率と延伸温度を調整しかつ第2段目の縦延伸の延伸ロールにフィルムを一定時間密着させて延伸する。ついで横延伸し、更に熱固定する。

【0009】

以下、本発明による2軸配向ポリアミドフィルムの製造法を詳細に説明する。上記ポリアミド原料は、乾燥したのち、押出機により溶融押出し、口金より回転ドラム上にキャストして急冷固化し、ポリアミドシートを得る。このポリアミドシートは、実質的に未配向状態である。

【0010】

このシートをまず〔原料ポリアミドのガラス転移温度(T_g) + 20〕以上、〔原料ポリアミドの低温結晶化温度(T_c) + 20〕以下の温度で、第1段目の縦延伸を行なう。ここで低温結晶化温度(T_c)とは、ガラス状態から加熱により起こる結晶化温度である。

該縦延伸を(原料ポリアミドの T_g + 20)未満の温度で行なうと、ネッキングを生じ厚み斑が増大しやすくなる。一方、(原料ポリアミドの T_c + 20)を越える温度で延伸を行なうと、熱結晶化が進行し、横延伸で破断しやすくなり好ましくない。より好ましい延伸温度は、(原料ポリアミドの T_g + 30) ~ (原料ポリアミドの T_c + 10)である。

この第1段目の縦延伸での延伸倍率(延伸後のフィルムの走行速度/延伸前のフィルムの走行速度)が低すぎると延伸効果が得られず、逆に高すぎると配向結晶化が進行し厚み斑が増大しやすく、後述する第2段目延伸での延伸応力が高くなりすぎ破断したり、あるいは横延伸での破断につながることになる。さらに後述する縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が、 0.6 kg/mm^2 を越え、2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキが大きくなる。この観点から、第1段目の縦延伸での延伸倍率は1.1 ~ 2.9倍が好ましい。より好ましい延伸倍率は、1.5 ~ 2.5倍である。

第1段目縦延伸には、熱ロール延伸、赤外線輻射延伸など公知の縦延伸方法を用いることができる。

【0011】

この第1段目延伸後、引続き第2段目延伸を行なう。第2段目縦延伸には、熱ロール延伸を用いる。

第2段目の縦延伸でフィルムを延伸ロールに0.01秒以上、0.70秒以下、密着させて延伸させることが本発明の特徴の1つである。

該第2段目延伸において、延伸ロールにフィルムを密着させる時間を0.70秒より長い時間密着させると、熱結晶化が進行し、横延伸応力が増大し、破断が頻発する。さらに、横方向の厚み斑も悪化し、かつ縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 を越え、2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキが大きくなる。一方密着時間が0.01秒より短い場合、配向結晶化が進行し、横延伸応力が増大し、破断が頻発する。さらに延伸開始点が縦横両方向で不安定となり、縦横両方向の厚み斑も悪化し、かつ縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 を越え、2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキが大きくなる。好ましい密着時間は、0.10秒以上0.30秒以下である。

密着延伸させるには、幾何学的なロール配置、ロールの径、材質、粗さの各パラメータを考慮することで行う。

例えば、フィルムとの離型性の小さなロール材質でロール表面粗さを小さくし、ロール間距離を短くし、ロール径を大きくすることで、より密着延伸をしやすくする。

【0012】

第2段目の縦延伸の延伸倍率は、総合縦延伸倍率が3.0倍以上、4.0倍以下となるように調整する。3.0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。縦延伸倍率が4.0倍を超えると、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。さら

10

20

30

40

50

に、縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値を 0.6 kg/mm^2 を越え、2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキが分布が大きくなる傾向がある。これを考慮すると、好ましい総合縦延伸倍率は、 $3.0 \sim 3.8$ 倍であり、より好ましくは、 $3.3 \sim 3.6$ 倍である。

【0013】

第2段目縦延伸での延伸温度も、(原料ポリアミドの $T_g + 20$) ~ (原料ポリアミドの $T_c + 20$) である。該延伸温度が(原料ポリアミドの $T_g + 20$) 未満では、延伸応力が高くなり横延伸で破断しやすくなる。一方(原料ポリアミドの $T_c + 20$) を越えると、厚み斑が大きくなる。より好ましくは、(原料ポリアミドの $T_g + 25$) ~ (原料ポリアミドの $T_c + 10$) である。

10

【0014】

このようにして得られた1軸配向フィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値は、 0.6 kg/mm^2 以下である。熱収縮応力とは、加熱により発生する収縮時の単位断面積当たりの応力である。

該熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 を越えると、2軸配向フィルムの幅方向の物性のバラツキが大きくなる。好ましくは、 0.40 kg/mm^2 以下である。この場合のサンプリングは、1軸延伸後ステンター直前で巻き取り機を用いて行う。

【0015】

得られた1軸配向フィルムは、次にステンターを用いて横方向に延伸する。ここで、横延伸温度が低すぎると、横延伸性が悪化(破断発生)する場合があります、一方高すぎると厚み斑が大きくなる傾向がある。このような点から、横延伸温度は $100 \sim$ 融点未満の温度が好ましく、 $100 \sim 180$ がより好ましい。また、横方向の強度を確保する点から、横延伸倍率は 3.0 倍以上が好ましく、 3.5 倍以上がさらに好ましい。

20

このようにして得られた2軸配向フィルムは、熱固定され、巻取られる。

【0016】

上記したように、本発明の方法によれば、縦延伸を2段階に分けて行い、かつ第2段目の延伸で、フィルムをロールに $0.01 \sim 0.70$ 秒間、密着させて延伸させ、縦延伸後のフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値を 0.6 kg/mm^2 以下とすることによって、幅方向の物性のバラツキの小さい2軸配向ポリアミドフィルムを得ることができる。その理由は、縦延伸を2段階に分割することによる延伸応力の削減効果のみならず、第2段目延伸でロール上に特定の時間密着させることで、第1段目延伸で発生した延伸応力を緩和させる効果があるからである。さらに、特定の条件下で縦延伸されたフィルムの中央部縦方向の熱収縮応力の最大値が 0.6 kg/mm^2 以下とすることにより、横延伸時に発生する縦方向の熱収縮応力を低減することが可能となり、横延伸時に横方向の配向形成が容易となり、かつ発現した横配向を熱固定時においても歪めることなく処理することができるためである。しかも横延伸応力低減により延伸性が向上するためと考えられる。

30

【0017】

【実施例】

以下、実施例に基づき詳細に説明するが、本発明が下記実施例に限定されないことは言うまでもない。なお、実施例、比較例中に用いられるフィルム温度、物性値及び特性は、以下のように測定され、かつ定義される。

40

【0018】

ガラス転移温度 (T_g) 及び低温結晶化温度 (T_c)

未配向ポリアミドシートを液体窒素中で凍結し、減圧解凍後にセイコー電子製 DSC を用い、昇温速度 10 /分 で測定した。

【0019】

熱収縮応力

縦2段延伸後の1軸配向フィルムを、 $30 \times 1.0 \text{ mmHg}$ 以下に調整された真空乾燥機内で6時間以上乾燥し、それを取り出し直ちにデシケーターを用いて、 $20 \times 30\%$

50

RHの環境下で24時間以上調整した後、セイコー電子工業(株)製TMAのSSC 5020を用い、昇温速度10 /分で測定した。

【0020】

フィルム温度(延伸温度)

縦延伸における温度は、ミノルタ(株)製放射温度計IR-004を用いフィルムの温度を測定した。

横延伸における温度は、レイテック・ジャパン(株)製の放射温度計RHP3を用いフィルムの温度を測定した。

【0021】

厚み斑

2軸配向ポリアミドフィルムを縦方向、横方向にそれぞれ1m×5cmの短冊状に切断し、安立電気(株)製厚さ計K306Cを用い厚み形状を測定する。下記式により1m当たりの厚み斑を算出し、これを5回繰り返し、平均値を厚み斑とした。

【0022】

【数1】

$$\text{厚み斑}(\%) = (\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / (\text{平均厚み}) \times 100$$

【0023】

沸水収縮率斜め差

2軸配向ポリアミドフィルムを全幅の中央から左右に全幅の40%の位置(端部)から、それぞれ21cm角に切り出しサンプルとする。各々のサンプルの中央を中心とする直径20cmの円を描き、縦方向を0°としたときの45°及び135°方向に円の中心を通る直線を引き、各方向の直径を測定し、処理前の長さとする。

このサンプルを沸騰水中で30分間加熱処理したのち取り出して、表面に付着した水分を除去、風乾する。

風乾後、各方向の直径を測定し、処理後の長さとする。下記式を用い沸水収縮率を算出する。

【0024】

【数2】

$$\text{沸水収縮率}(\%) = (\text{処理前の長さ} - \text{処理後の長さ}) / (\text{処理前の長さ})$$

$$\times 100$$

【0025】

縦方向を0°としたときの45°と135°方向の沸水収縮率の差の絶対値を求め、両端部の平均値を沸水収縮率斜め差とした。

【0026】

製膜状況

2時間、実施例1に記載した条件と同一条件でフィルムを逐次2軸延伸した。その間フィルムが破断するとすぐに製膜、延伸し、破断回数を調べた。

【0027】

実施例1

ナイロン6ペレット〔相対粘度(RV) = 2.8〕を真空乾燥した後、これを押し出し機に供給し260 で熔融し、T型ダイよりシート状に押し出し、直流高電圧を印可して冷却ロール上に静電的に密着させ、冷却固化せしめて厚さ200μmの未配向シートを得た。このシートのTgは40、Tcは68であった。

このシートをまず50 の温度で予熱処理を行い、ついで、延伸温度77 で1.7倍に

10

20

30

40

50

第1段目の縦延伸をした後、第2段目の延伸ロールに0.20秒密着させ延伸温度72で総合延伸倍率が3.4倍となるように第2段目の縦延伸を行い、引き続きこのシートを連続的にステンターに導き、130で4倍に横延伸し、210で熱固定および5%の横弛緩処理を施した後に冷却し、両縁部を裁断除去して、2軸配向ポリアミドフィルムを得た。このときの製膜状況、フィルムの物性、特性を表1に示す。

【0028】

実施例2

縦延伸の総合延伸倍率を3.1にする以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0029】

実施例3

縦延伸の総合延伸倍率を3.7にする以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0030】

実施例4

縦延伸の第2段目の延伸ロールとその後の冷却ロールの配置を変更し、第2段目の延伸ロールに0.05秒密着させる以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0031】

実施例5

縦延伸の第2段目の延伸ロールとその後の冷却ロールの配置を変更し、第2段目の延伸ロールに0.50秒密着させる以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0032】

比較例1

縦延伸の総合延伸倍率を4.1にする以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0033】

比較例2

縦延伸の第1段目倍率を3.2にする以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0034】

比較例3

縦延伸の第2段目でロールに密着させずに延伸する以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0035】

比較例4

縦延伸の第2段目の延伸ロールとその後の冷却ロールの配置を変更し、第2段目の延伸ロールに0.80秒密着させる以外はすべて実施例1と同様にして2軸配向ポリアミドフィルムを得た。

【0036】

実施例と比較例における製膜条件とフィルム評価結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

10

20

30

40

	延伸倍率		ロール 密着 (秒)	熱収縮 応力 (kg/mm ²)	沸水収縮 率斜め差 (%)	破断 回数	厚み斑	
	1段	総合					縦方向	横方向
実施例 1	1.7	3.4	0.20	0.35	1.4	0	2.4	1.6
実施例 2	1.7	3.1	0.20	0.20	1.2	0	2.3	1.6
実施例 3	1.7	3.7	0.20	0.45	1.6	0	2.4	1.7
実施例 4	1.7	3.4	0.05	0.50	1.7	0	2.7	2.0
実施例 5	1.7	3.4	0.50	0.55	1.8	0	2.5	2.2
比較例 1	1.7	4.1	0.20	0.75	2.3	1	2.4	1.7
比較例 2	3.2	3.4	0.10	0.70	2.2	3	3.1	2.4
比較例 3	1.7	3.4	--	0.80	2.3	2	3.6	3.3
比較例 4	1.7	3.4	0.80	0.85	2.4	2	2.5	2.7

10

20

30

【0038】

【発明の効果】

本発明の製造法によれば、破断なく、厚み斑が小さく、沸水収縮率の斜め差を小さくすることができ、縦横逐次延伸による2軸配向ポリアミドフィルムの製造法には、きわめて有効である。

フロントページの続き

審査官 須藤 康洋

- (56)参考文献 特開平08 - 197619 (JP, A)
特開平07 - 290565 (JP, A)
特開平08 - 174663 (JP, A)
特開昭56 - 056827 (JP, A)
特開昭55 - 021258 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B29C 55/14