

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5709395号
(P5709395)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int. Cl.		F 1			
B 3 2 B	27/28	(2006.01)	B 3 2 B	27/28	1 0 2
C 0 8 G	63/16	(2006.01)	C 0 8 G	63/16	

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-75294 (P2010-75294)	(73) 特許権者	000004101
(22) 出願日	平成22年3月29日(2010.3.29)		日本合成化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-253941 (P2010-253941A)		大阪府大阪市北区小松原町2番4号
(43) 公開日	平成22年11月11日(2010.11.11)	(72) 発明者	谷口 雅彦
審査請求日	平成25年2月25日(2013.2.25)		大阪市北区大淀中一丁目1番88号 日本合成化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-81262 (P2009-81262)	(72) 発明者	田辺 孝路
(32) 優先日	平成21年3月30日(2009.3.30)		大阪市北区大淀中一丁目1番88号 日本合成化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	古川 和也
			大阪市北区大淀中一丁目1番88号 日本合成化学工業株式会社内
		審査官	中山 基志
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルムおよび多層延伸フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

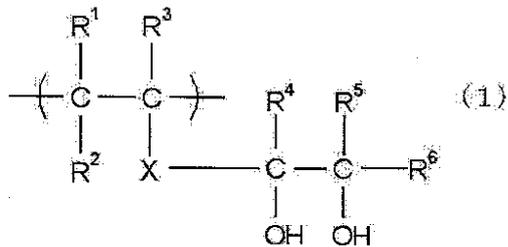
下記(1)式で表わされる側鎖1, 2 - ジオール構造単位を含有するエチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)層の少なくとも片面に、ジカルボン酸構造単位が主としてテレフタル酸構造単位であり、ジオール構造単位が主として炭素数1 ~ 5の鎖状ジオール構造単位であり、

該エチレン - ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)における、下記(1)式で表わされる側鎖1, 2 - ジオール構造単位の含有量が、2 ~ 5モル%であって、

かつジオール構造単位中に炭素数5 ~ 20のジオール構造単位を含む、および/または、ジカルボン酸構造単位中にテレフタル酸以外の炭素数8 ~ 15の芳香族ジカルボン酸構造単位を含み、それらの含有量の和が、全ジカルボン酸構造単位と全ジオール構造単位の合計量に対して、8モル%以上15モル%未満である変性ポリエステル系樹脂(B)層が存在する多層フィルムであって、

該多層フィルムを延伸処理することを特徴とする多層延伸フィルム。

【化 1】



(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子又は有機基を示し、 X は単結合又は結合鎖を示す。)

10

【請求項 2】

変性ポリエステル系樹脂(B)が、ジカルボン酸構造単位が主としてテレフタル酸構造単位であり、ジオール構造単位が主として炭素数1~5の鎖状ジオール構造単位であり、かつジオール構造単位中に炭素数5~10のジオール構造単位を含む、および/または、ジカルボン酸構造単位中にテレフタル酸以外の炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸構造単位を含み、それらの含有量の和が、全ジカルボン酸構造単位と全ジオール構造単位の合計量に対して、0.1モル%以上15モル%未満である変性ポリエステル系樹脂(B)であることを特徴とする請求項1記載の多層延伸フィルム。

【請求項 3】

延伸倍率が面積比にて4~50倍であることを特徴とする請求項1または2記載の多層延伸フィルム。

20

【請求項 4】

厚みが、3~300 μm であることを特徴とする請求項1~3いずれか記載の多層延伸フィルム。

【請求項 5】

熱収縮率が面積収縮率にて80%以上であることを特徴とする請求項1~4いずれか記載の多層延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定構造を有するエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物層を含有する多層フィルムに関するものであり、特に、特定構造を有するエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物層の少なくとも片面に、結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂層が存在する多層フィルムおよび多層延伸フィルムに関する。

30

【背景技術】

【0002】

エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(以下、「EVOH系樹脂」と表記することがある)は一般に分子中に多数の水酸基を有していることに基づき、透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れている。その反面、吸湿性が高いため、高湿度条件下ではガスバリア性が悪くなるという欠点があるので、EVOH系樹脂フィルムを、各種用途(食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等)に利用するにあたっては、通常、EVOH系樹脂フィルムに、耐湿性など、要求される特性を付与できる他の熱可塑性樹脂フィルムを積層した多層フィルムとして用いている。

40

【0003】

中でも、熱収縮(シュリンクともいう)フィルムとして用いる場合は、通常、EVOH系樹脂層と他の熱可塑性樹脂層を積層し、延伸した多層延伸フィルムを、次いで被包装物を包装した後にフィルムを加熱することによって収縮させ、被包装物にフィルムを密着させて使用される。

【0004】

従来技術の一つとして、EVOH系樹脂に、結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹

50

脂を積層した多層シュリンクフィルムが知られている（例えば、特許文献1）。

しかしながら、かかる多層シュリンクフィルムは、被包装物を包装した後に熱収縮させた際の収縮率に、未だ改善の余地が残るものであった。これは、EVOH系樹脂が収縮しにくいために結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂も収縮しにくくなったためと推測される。

【0005】

一方、側鎖に1,2-ジオール構造単位を有する特殊なEVOH系樹脂層を有するシュリンクフィルムが知られている（例えば、特許文献2）。しかしながら、かかる文献には、1,2-ジオール構造単位を有する特殊なEVOH系樹脂層に、結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂層を積層することは記載されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平04-364948号公報

【特許文献2】特開2007-261075号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明は、EVOH系樹脂層の少なくとも片面に、結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂層が存在してなる多層フィルムにおいて、該多層フィルムを延伸した多層延伸フィルムを熱収縮させる場合、EVOH系樹脂が収縮しにくいために、結晶性の低い変性ポリエステル系樹脂も収縮しにくくなり、多層延伸フィルム全体としての熱収縮率が抑制されるという問題を解決し、収縮率の優れた多層延伸フィルムを提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は上記実情に鑑み鋭意検討した結果、側鎖1,2-ジオール構造単位を有する特殊なEVOH系樹脂を用いることで、上記多層延伸フィルムを収縮する場合、EVOH系樹脂層が結晶性の低い変性ポリエステル系樹脂層の収縮に追随することができるため、高い熱収縮率を有し、かつ収縮後の多層延伸フィルムの層間剥離が防止されるため、収縮後の多層フィルムの外観が良好となることを見出した。

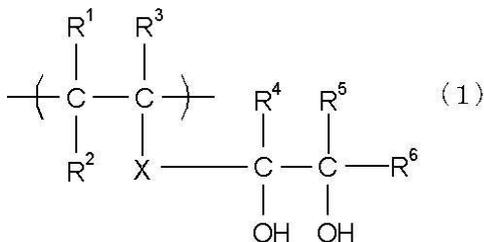
30

【0009】

さらに本発明者らは、熱収縮率が良好な場合であっても、収縮したフィルムの端部に層間剥離が発生する場合があることを発見し、さらに検討を重ねたところ、変性ポリエステル系樹脂の変性量と側鎖1,2-ジオール構造単位を有する特殊なEVOH系樹脂の変性量を調節することにより、変性ポリエステル系樹脂層の収縮スピードと、特殊なEVOH系樹脂層の収縮スピードの差が小さくなるためか、層間剥離防止能がさらに優れ、収縮後の多層フィルムの外観がさらに良好となることを見出した。

【0010】

【化1】



40

〔(1)式において、R¹～R⁶はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、Xは単結合または結合鎖を示す。〕

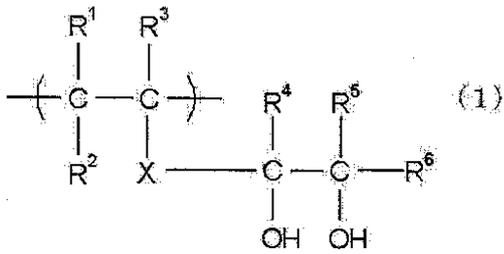
【0011】

50

すなわち、本発明の要旨は、下記(1)式で表わされる側鎖1,2-ジオール構造単位を含有するエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)層の少なくとも片面に、ジカルボン酸構造単位が主としてテレフタル酸構造単位であり、ジオール構造単位が主として炭素数1~5の鎖状ジオール構造単位であり、該エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)における、下記(1)式で表わされる側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量が、2~5モル%であって、かつジオール構造単位中に炭素数5~20のジオール構造単位を含む、および/または、ジカルボン酸構造単位中にテレフタル酸以外の炭素数8~15の芳香族ジカルボン酸構造単位を含み、それらの含有量の和が、全ジカルボン酸構造単位と全ジオール構造単位の合計量に対して、8モル%以上15モル%未満である変性ポリエステル系樹脂(B)層が存在する多層フィルムであって、該多層フィルムを延伸処理した多層延伸フィルムに存する。

10

【化1】



(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子又は有機基を示し、Xは単結合又は結合鎖を示す。)

20

【発明の効果】

【0012】

上記のように、EVOH系樹脂に側鎖1,2-ジオール構造単位を導入することにより、結晶性が低下する傾向がある。従って、本発明においては、かかる樹脂層の少なくとも片面に、結晶性の低い変性ポリエステル系樹脂層が存在する多層延伸フィルムを熱収縮する場合、上記変性EVOH系樹脂層が、変性ポリエステル系樹脂層の面積変化に追随することができるので、収縮率に優れ、かつ層間剥離が防止され、収縮後のフィルムの外観が良好であるという優れた効果が発揮されるものである。

さらに、変性EVOH系樹脂層と、変性ポリエステル系樹脂層との熱収縮スピードの差が小さくなるよう、各層の変性量を調節することにより、多層延伸フィルムの層間剥離防止能がより向上し、収縮後の多層延伸フィルムの外観がさらに良好となるという優れた効果が発揮されるものである。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

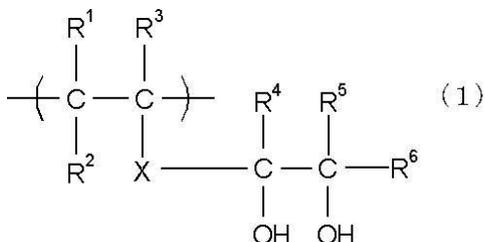
以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

【0014】

本発明は、下記(1)式で表わされる側鎖1,2-ジオール単位を含有するエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)層の少なくとも片面に、非晶質ポリエステル系樹脂(B)層が存在してなる多層フィルムである。

40

【化1】



(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立して水素原子又は有機基を示し、X

50

は単結合又は結合鎖を示す。)

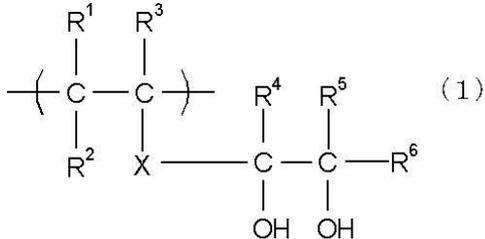
【0015】

はじめに、本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムの各層について説明する。

<エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)層について>

本発明の製造方法で用いられる多層フィルムのエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)層は、下記(1)式で示される側鎖1,2-ジオール単位を含有するエチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物(A)からなる層である。

【化1】



10

(一般式(1)において、R¹~R⁶はそれぞれ独立して水素原子又は有機基を示し、Xは単結合又は結合鎖を示す。)

【0016】

かかるEVOH系樹脂(A)は、非水溶性の樹脂であり、エチレンとビニルエステル系モノマーとの共重合体をケン化することによって得られる。かかるビニルエステル系モノマーは、代表的には酢酸ビニルである。エチレン-ビニルエステル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-ビニルエステル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

20

【0017】

上記ビニルエステル系モノマーとしては、市場入手性や製造時の不純物処理効率が高い点から、代表的には酢酸ビニルである。このほか、例えば具体的には、具体的にはギ酸ビニル、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、パーサチック酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステル等が挙げられ、通常、炭素数3~20、好ましくは炭素数4~10、特に好ましくは炭素数4~7の脂肪族ビニルエステルである。これらは通常単独で用いるが、必要に応じて複数種を同時に用いてもよい。

30

【0018】

(1)式において、R¹~R⁶はそれぞれ独立して水素原子又は有機基を表す。前記有機基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の飽和炭化水素基、フェニル基、ベンジル基等の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、水酸基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、スルホン酸基等が挙げられる。これらのうち、好ましくは炭素数1~30(より好ましくは炭素数1~15、特に好ましくは炭素数1~4)の飽和炭化水素基または水素原子であり、最も好ましくは水素原子である。特に、R¹~R⁶のすべてが水素原子であることが好ましい。

40

【0019】

(1)式において、Xは単結合又は結合鎖である。EVOH系樹脂のガスバリア性の点などから、単結合であることが好ましい。

上記結合鎖である場合は、例えば、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ナフチレン等の炭化水素鎖(これらの炭化水素はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン等で置換されていても良い)の他、-O-、-(CH₂O)_m-、-(OCH₂)_m-、-(CH₂O)_nCH₂-等のエーテル結合部位を含む構造単位；-CO-、-COCO-、-CO(CH₂)_mCO-、-CO(C₆H₄)CO-等のカルボニル基を含む構造単位；-S-、-CS-、-SO-、-SO₂-等の硫黄原子を含む構造単位；-NR-

50

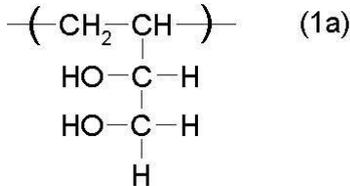
、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRC S-$ 、 $-NRNR-$ 等の窒素原子を含む構造単位； $-HPO_4-$ 等のリン原子を含む構造などのヘテロ原子を含む構造単位； $-Si(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2-$ 、 $-OSi(OR)_2O-$ 等の珪素原子を含む構造単位； $-Ti(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2-$ 、 $-OTi(OR)_2O-$ 等のチタン原子を含む構造単位； $-Al(OR)-$ 、 $-OAl(OR)-$ 、 $-OAl(OR)O-$ 等のアルミニウム原子等の金属原子を含む構造単位などが挙げられる。これらの構造単位中、Rは各々独立して任意の置換基であり、水素原子、アルキル基であることが好ましい。またmは自然数であり、通常1～30、好ましくは1～15、特に好ましくは1～10である。これらのうち、製造時あるいは使用時の安定性の点から、炭素数1～10の炭化水素鎖が好ましく、さらには炭素数1～6の炭化水素鎖、特に炭素数1の炭化水素鎖が好ましい。

10

【0020】

上記(1)式で表される側鎖1,2-ジオール構造単位における最も好ましい構造は、 $R^1 \sim R^6$ のすべて水素原子であり、Xが単結合である構造単位である。すなわち、下記式(1a)で示される構造単位が最も好ましい。

【化1a】



20

【0021】

側鎖1,2-ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)中の側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量は、2～5モル%である。側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量が少なすぎると、EVOH系樹脂(A)層の収縮性が低下して低結晶性または非晶性ポリエステル系樹脂(B)に追随しにくくなり、多層延伸フィルムの収縮率が不足する傾向がある。一方、側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量が多すぎると、製造コストが上がり汎用性が低下する傾向がある。

ここで、側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量は、 ^1H-NMR の測定結果より算出することができる。

30

【0022】

側鎖1,2-ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)中のエチレン含有量は、ISO14663に基づいて測定したエチレン構造単位の含有量が通常20～60モル%であり、好ましくは25～50モル%、さらに好ましくは28～48モル%である。エチレン構造単位の含有率が低すぎた場合、吸湿性が高くなるため、高湿度条件下でのガスバリア性が低下したり、熔融成形加工性が低下してフィルムの外観が悪化する傾向にある。逆にエチレン構造単位の含有率が高くなりすぎると、必然的にポリマー鎖中に含まれるOH基の割合が低下しすぎ、ガスバリア性が低下する傾向にある。

【0023】

側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)のケン化度はJIS K6726に基づいて(ただし、EVOHは水/メタノール溶媒に均一に溶解した溶液にて)測定した値で、通常80～100モル%であり、好ましくは90～100モル%であり、特に好ましくは95～100モル%である。ケン化度が低すぎると、ガスバリア性や耐湿性が不足する傾向がある。

40

【0024】

以上のような構成を有する側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)の融点は、示差走査熱量計(昇温速度:10 /分)で測定した値で通常100～220 であり、好ましくは130～200 であり、特に好ましくは140～190 である。

【0025】

側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)のメルトフローレート(MFRと略す

50

ことがある)は210、荷重2160gにおいて、通常1~30g/10分であり、好ましくは2~15g/10分、特に好ましくは3~10g/10分である。MFRが小さすぎた場合、成形時に押出機内が高トルク状態となって熔融成型性が低下する傾向があり、逆に大きすぎると得られるEVOH系樹脂(A)層の厚み精度が低下する傾向がある。

【0026】

さらに、EVOH系樹脂としての特性を損なわない範囲(例えば、EVOH系樹脂に対して5モル%以下にて)で共重合可能なモノマーを含有していても良い。例えば具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)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あるいは炭素数1~18のモノまた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あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその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あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその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化合物類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル等のハロゲン化アリル化合物類、アリルアルコール、ジメトキシアリルアルコール等のアリルアルコール類、トリメチル-(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等が挙げられる。これらのモノマーは、単独でまたは2種以上を同時に用いてもよい。

【0027】

以上のような側鎖1,2-ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)は、側鎖1,2-ジオール構造単位を有しない通常のEVOH系樹脂と比較して融点が低く、延伸性に優れ、高倍率の延伸処理を施すことができる。また、かかるポリマーは通常、ビニルアルコール構造単位及び側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量が、合計で通常40~80モル%である。

【0028】

本発明に用いるEVOH系樹脂(A)を得る方法は、最も好ましい構造である構造単位(1a)を含有するビニルアルコール系樹脂を例とすると、[1]側鎖1,2-ジオール単位を供給できるコモノマーとして3,4-ジオール-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-オール-1-ブテン、4-アシロキシ-3-オール-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン等を用い、これらとビニルエステルモノマーおよびエチレンと共重合して共重合体を得、次いでこれをケン化する方法; [2]側鎖1,2-ジオール単位を供給できるコモノマーとしてビニルエチレンカーボネート等を用い、これらとビニルエステルモノマーおよびエチレンと共重合して共重合体を得、次いでこれをケン化、脱炭酸する方法; [3]側鎖1,2-ジオール単位を供給できるコモノマーとして2,2-ジアルキル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン等を用い、これらとビニルエステル系モノマーおよびエチレンと共重合して共重合体を得、次いでケン化、脱アセタール化する方法等により製造することができる。

【0029】

上記製造方法のうち、[1]の方法を採用することが好ましく、より好ましくは、共重合反応性に優れる点で3,4-ジアシロキシ-1-ブテンとビニルエステルモノマーおよびエチレンを共重合して得られた共重合体をケン化する方法である。さらに好ましくは、3,4-ジアシロキシ-1-ブテンとして、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンを用いる

。かかる製造方法によれば、重合が良好に進行し、側鎖 1, 2 - ジオール単位をビニルアルコール系樹脂の主鎖中に均一に導入しやすく、結果として未反応モノマーが少なくなり、EVOH系樹脂(A)層に含まれる不純物を減らすことができるという利点がある。

【0030】

具体的に説明すると、酢酸ビニルと 3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンを共重合させた際の各モノマーの反応性比は、 $r(\text{酢酸ビニル}) = 0.710$ 、 $r(3, 4 - \text{ジアセトキシ} - 1 - \text{ブテン}) = 0.701$ である。これは〔2〕のビニルエチレンカーボネートを用いた場合の各モノマーの反応性比、 $r(\text{酢酸ビニル}) = 0.85$ 、 $r(\text{ビニルエチレンカーボネート}) = 5.4$ と比較すると、3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの方が酢酸ビニルとの共重合反応性に優れていることがわかる。

10

また、3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの連鎖移動定数は、 $C_x(3, 4 - \text{ジアセトキシ} - 1 - \text{ブテン}) = 0.003(65)$ である。〔2〕の方法で用いるビニルエチレンカーボネートの $C_x(\text{ビニルエチレンカーボネート}) = 0.005(65)$ や、〔3〕の方法で用いる 2, 2 - ジメチル - 4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソランの $C_x(2, 2 - \text{ジメチル} - 4 - \text{ビニル} - 1, 3 - \text{ジオキソラン}) = 0.023(65)$ と比較すると、3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンの連鎖移動定数が小さく、重合度が上がりにくくなったり、重合速度低下の原因となりにくいことがわかる。

【0031】

さらに、3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンを用いた場合、得られる共重合体をケン化したときに生成される副生物は、酢酸ビニル構造単位に由来する副生物と同一である。したがって、3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンを用いる〔1〕の方法では、後処理に特別な装置や工程を設ける必要がないという工業的利点もある。

20

【0032】

一方、〔2〕の製法により製造された側鎖 1, 2 - ジオール単位を有するビニルアルコール系樹脂は、ケン化度が低い場合や、脱炭酸が不十分な場合には側鎖にカーボネート環が残存し、熔融成形時に脱炭酸され、樹脂が発泡する原因となる傾向がある。また、〔3〕により製造された側鎖 1, 2 - ジオール単位を有するビニルアルコール系樹脂も、製造方法〔2〕によるものと同様に、側鎖に残存したモノマー由来の官能基(アセタール環)が熔融成形時に脱離して、臭気が発生する傾向があるため、これに留意して使用する必要がある。

30

【0033】

なお、〔1〕の方法の原料として用いる 3, 4 - ジオール - 1 - ブテンは、イーストマンケミカル社から、3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンは工業生産用ではイーストマンケミカル社、試薬レベルではアクロス社の製品を市場から入手することができる。1, 4 - ブタンジオール製造工程中の副生成物として得られる 3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンを利用することも出来る。原料として用いられる 3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテンには、少量の不純物として 3, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブタンや 1, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブテン、1, 4 - ジアセトキシ - 1 - ブタン等を含んでいても良い。

【0034】

EVOH系樹脂(A)層に用いられる側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)は、1種類だけでなく、ケン化度が異なるもの、分子量が異なるもの、他の共重合モノマーの種類が異なっているもの、エチレン構造単位の含有量が異なるものなど、2種類以上の側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)を組み合わせ用いてもよい。

40

エチレン構造単位の含有量が異なるものを併せて用いる場合、その他の構造単位は同じであっても異なってもよいが、そのエチレン含有量差は通常1モル%以上、好ましくは2モル%以上、特に好ましくは2~20モル%である。かかるエチレン含有量差が大きすぎると延伸性が不良となる場合がある。

【0035】

場合によっては側鎖 1, 2 - ジオール構造単位を含有していない未変性EVOH系樹脂

50

が混合されていてもよい。EVOH樹脂混合物の場合、側鎖1,2-ジオール構造単位の含有量が、EVOH樹脂混合物全体の平均値として、通常、0.1~30モル%であり、好ましくは0.5~10モル%であり、特に好ましくは1~5モル%、殊に好ましくは2~5モル%である。

本発明においては、側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)層に側鎖1,2-ジオール単位を含有していないEVOH系樹脂が混合されないことが好ましい。より微細な視点から見た場合、側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂と、未変性EVOH系樹脂は延伸特性が異なるため、側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂の優れた延伸性が、十分に現れない場合があるからである。

【0036】

異なる2種以上の側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)をブレンドして用いる場合、そのブレンド物の製造方法は特に限定しない。例えばケン化前のビニルエステル系共重合体の各ペーストを混合後ケン化する方法；ケン化後のビニルアルコール系樹脂をアルコールまたは水とアルコールの混合溶媒に溶解させた溶液を混合する方法；各ビニルアルコール系樹脂のペレットまたは粉体を混合した後、熔融混練する方法などが挙げられる。

【0037】

EVOH系樹脂(A)層は、以上のような構成を有する側鎖1,2-ジオール構造単位含有ビニルアルコール系樹脂で構成してもよいし、本発明の効果を阻害しない範囲(例えばEVOH系樹脂に対して30重量%以下)であれば、ビニルアルコール系樹脂以外の他のポリマー、各種添加剤、さらに不可避免的に含有されるEVOH系樹脂(A)製造のためのモノマー残渣やモノマーのケン化物、いわゆる不純物が含まれていてもよい。

【0038】

不可避免的な不純物としては、具体的には、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン、3,4-ジオール-1-ブテン、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン、3-アセトキシ-4-オール-1-ブテン、4-アセトキシ-3-オール-1-ブテン等が挙げられる。

【0039】

添加剤としては、例えば、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量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)などの滑剤、不溶性無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、エチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなどの可塑剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、充填材(例えば無機フィラー等)、酸素吸収剤等が挙げられる。

【0040】

さらに、熔融成形時の熱安定性等の各種物性を向上させるために、酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸類またはこれらのアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウム等)などの塩、また、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸類、またはこれらのこれらのアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウム等)、亜鉛塩などの塩等の添加剤を添加してもよい。これらのうち、特に、酢酸、ホウ酸およびその塩を含むホウ素化合物、酢酸塩、リン酸塩を添加することが好ましい。

【0041】

酢酸を添加する場合、その添加量は、EVOH系樹脂(A)100重量部に対して通常0.001~1重量部、好ましくは0.005~0.2重量部、特に好ましくは0.010~0.1重量部である。酢酸の添加量が少なすぎると、酢酸の含有効果が十分に得られない傾向があり、逆に多すぎると均一なフィルムを得ることが難しくなる傾向がある。

【0042】

10

20

30

40

50

また、ホウ素化合物を添加する場合、その添加量は、EVOH系樹脂(A)100重量部に対してホウ素換算(灰化後、ICP発光分析法にて分析)で通常0.001~1重量部であり、好ましくは0.002~0.2重量部であり、特に好ましくは0.005~0.1重量部である。ホウ素化合物の添加量が少なすぎると、ホウ素化合物の添加効果が十分に得られないことがあり、逆に多すぎると均一なフィルムを得るのが困難となる傾向がある。

【0043】

また、酢酸塩、リン酸塩(リン酸水素塩を含む)の添加量としては、EVOH系樹脂(A)100重量部に対して金属換算(灰化後、ICP発光分析法にて分析)で通常0.0005~0.1重量部、好ましくは0.001~0.05重量部、特に好ましくは0.002~0.03重量部であり、かかる添加量が少なすぎるとその含有効果が十分に得られないことがあり、逆に多すぎると均一なフィルムを得るのが困難となる傾向がある。尚、EVOH系樹脂(A)に2種以上の塩を添加する場合は、その総計が上記の添加量の範囲にあることが好ましい。

【0044】

側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)にホウ素化合物、酢酸塩、リン酸塩を添加する方法については、特に限定されず、i)含水率20~80重量%の側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)の多孔性析出物を、添加物の水溶液と接触させて、添加物を含有させてから乾燥する方法；ii)側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)の均一溶液(水/アルコール溶液等)に添加物を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、さらに乾燥処理をする方法；iii)側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)と添加物を一括して混合してから押出機等で熔融混練する方法；iv)側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)の製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を酢酸等の有機酸類で中和して、残存する酢酸等の有機酸類や副生成する塩の量を水洗処理により調整したりする方法等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、添加物の分散性に優れるi)、ii)の方法、有機酸およびその塩を含有させる場合はiv)の方法が好ましい。

【0045】

本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムにおけるEVOH系樹脂(A)層は、以上のようなEVOH系樹脂、さらに必要に応じて添加される他のポリマー、添加剤などを配合し、熔融混練することにより調製できる。該EVOH系樹脂(A)層が側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)の特性を保持しているように、EVOH系樹脂(A)層における側鎖1,2-ジオール含有EVOH系樹脂(A)の含有率は、70重量%以上とすることが好ましく、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。

従ってこれら配合剤は、通常30重量%未満であり、好ましくは20重量%未満であり、特に好ましくは10重量%未満である。

【0046】

<変性ポリエステル系樹脂(B)層>

ポリエステル樹脂とは、周知のように、テレフタル酸に代表されるジカルボン酸構造単位と、炭素数1~5の鎖状ジオールに代表されるジオール構造単位とが1:1(すなわち、ポリマー全組成を100モル%とした場合、全ジカルボン酸構造単位50モル%:全ジオール構造単位50モル%となる)重縮合した共重合体である。

【0047】

本発明では、結晶性の低い変性ポリエステル系樹脂(B)を用いることが特徴である。かかる変性ポリエステル系樹脂(B)とは、通常のポリエステル系樹脂に結晶性を低下させるモノマーを少量共重合したものである。

具体的には、ジカルボン酸構造単位が主としてテレフタル酸構造単位であり、ジオール構造単位が主として炭素数1~5の鎖状ジオール構造単位のポリエステル系樹脂において

10

20

30

40

50

、ジオール構造単位中に炭素数 5 ~ 20 のジオール構造単位を含む、および/または、ジカルボン酸構造単位中にテレフタル酸以外の炭素数 8 ~ 15 の芳香族ジカルボン酸構造単位を含み、かかる炭素数 5 ~ 20 のジオール構造単位および/またはテレフタル酸以外の炭素数 8 ~ 15 の芳香族ジカルボン酸構造単位の含有量の和が、全ジカルボン酸構造単位と全ジオール構造単位の合計モル量（すなわち、全ジカルボン酸構造単位を 50 モル%、全ジオール構造単位 50 モル%として合計 100 モル%として）に対して、0.1 モル%以上 15 モル%未満であるものである。

【0048】

変性ポリエステル系樹脂（B）のジカルボン酸構造単位は、主としてテレフタル酸であり、その含有量は通常 35 ~ 50 モル%、好ましくは 35 ~ 45 モル%、特に好ましくは 35 ~ 42 モル%である。

10

また、変性ポリエステル系樹脂（B）のジオール構造単位は、主として炭素数 1 ~ 5 の鎖状ジオールであり、好ましくは炭素数 2 ~ 5 の鎖状ジオールである。また、通常直鎖状ジオールである。例えば具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等の鎖状ジオールが挙げられる。経済的な点から、好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコールである。これらは単体でも複数を同時に用いてもよい。その含有量は（炭素数 1 ~ 5 の鎖状ジオールを複数用いる場合はすべて足し合わせた総量にて）通常 35 ~ 50 モル%、好ましくは 35 ~ 45 モル%、特に好ましくは 35 ~ 42 モル%である。

【0049】

20

変性ポリエステル系樹脂（B）はその結晶性を低下させる目的のため、炭素数 5 ~ 20 のジオール構造単位および/またはテレフタル酸以外の炭素数 8 ~ 15 の芳香族ジカルボン酸構造単位を 0.1 ~ 15 モル%未満、好ましくは 5 ~ 15 モル%未満、特に好ましくは 8 ~ 15 モル%未満にて含有する事が必要である。かかる含有量が多すぎる場合、結晶性が低下しすぎて延伸性および熱収縮性が低下する傾向があり、少なすぎる場合、高倍率延伸性の不足および熱収縮性が低下する傾向にある。

【0050】

上記炭素数 5 ~ 20 のジオールとは、収縮性および市場入手性の点で好ましくは炭素数 5 ~ 15 のジオールであり、特に好ましくは炭素数 6 ~ 10 のジオールである。例えば具体的にはネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,5-シクロオクタンジメタノール等が挙げられる。中でも、収縮性および市場入手性の点から好ましくはネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールであり、特に好ましくは 1,4-シクロヘキサンジメタノールである。

30

また、テレフタル酸以外の炭素数 8 ~ 15 の芳香族ジカルボン酸とは、収縮性および市場入手性の点で好ましくは炭素数 8 ~ 12 の芳香族ジカルボン酸であり、例えばイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。中でも、収縮性および市場入手性の点から好ましくは 2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸であり、特に好ましくはイソフタル酸である。

【0051】

40

上記変性ポリエステル系樹脂（B）の密度は、ピクノメーター法で通常 $1 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $1.2 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である。

また、示差走査熱量計（昇温速度：10 /分）で測定したガラス転移点が通常 60 ~ 79、好ましくは 65 ~ 75 である。かかるガラス転移点が低すぎると延伸による残留応力が緩和されやすくなり熱収縮性が低下する傾向があり、逆に高すぎると延伸時の応力負荷が大きく高倍率での延伸が困難になる傾向がある。

さらに JIS K7206（B50法 試験荷重 50 N、昇温速度 50 /h）に準拠した方法で測定したピカット軟化点が通常 60 ~ 83、好ましくは 65 ~ 82 である。かかるピカット軟化点が低すぎると延伸による残留応力が緩和されやすくなり熱収縮性が低下する傾向があり、逆に高すぎると延伸時の応力負荷が大きく高倍率での延伸が困難に

50

なる傾向がある。

【0052】

本願発明における変性ポリエステル系樹脂(B)層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲において、従来知られているような一般的添加剤、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等が含有されていてもよい。これら添加剤は、通常30重量%未満であり、好ましくは20重量%未満である。

【0053】

また、変性ポリエステル系樹脂(B)層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲において、後述する他の熱可塑性樹脂を配合しても良い。

本発明における変性ポリエステル系樹脂(B)層の変性ポリエステル系樹脂(B)の含有量は、通常70重量%以上であり、好ましくは80重量%以上となる量である。

10

【0054】

本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムにおいて、多層延伸フィルムを熱収縮する際の変性EVOH系樹脂(A)層と、変性ポリエステル系樹脂(B)層との熱収縮スピードの差が小さくなるよう、各々の樹脂の変性量を調節することにより、多層延伸フィルムの層間剥離防止能がより向上し、収縮後の多層延伸フィルムの外観がさらに良好となるという優れた効果が発揮されるものである。

変性EVOH樹脂(A)の側鎖1,2-ジオール構造単位含有量(モル%)を、変性ポリエステル系樹脂(B)の炭素数5~20のジオール構造単位および/またはテレフタル酸以外の炭素数8~15の芳香族ジカルボン酸構造単位含有量(モル%)を、
/ は通常 $7 \times 10^{-3} \sim 300$ であり、好ましくは $8 \times 10^{-3} \sim 100$ であり、特に好ましくは0.01~50、殊に好ましくは0.01~1である。

20

【0055】

また、本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムには、上記(A)層および(B)層の他に、さらに他の熱可塑性樹脂層が存在してもよい。

他の熱可塑性樹脂としては、(A)および(B)以外の熱可塑性樹脂であり、例えば、ポリエチレン、オレフィン変性ポリエチレン(オレフィンとしては、炭素数3~20のエチレン性不飽和結合を有する炭化水素化合物)等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、オレフィン変性ポリプロピレン(オレフィンとしては、プロピレンを除く炭素数2~20のエチレン性不飽和結合を有する炭化水素化合物)等のポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリペンテン系樹脂等の脂肪族炭化水素系樹脂、ポリスチレン、ポリアリルベンゼン等の芳香族炭化水素系樹脂、及び/又はこれらを不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の炭化水素系樹脂; アイオノマー、ポリアクリル酸系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリアミド系樹脂(共重合ポリアミドも含む)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類が挙げられる。

30

【0056】

上記の他の熱可塑性樹脂層には、本発明の趣旨を阻害しない範囲において、従来知られているような一般的添加剤、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核材、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、ワックス等が含有されていてもよい。

40

【0057】

< 接着性樹脂層 >

本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムに用いられる接着性樹脂について説明する。

本発明の方法で用いる接着性樹脂は、公知一般の接着性樹脂が挙げられる。変性ポリエステル系樹脂(B)層と側鎖1,2-ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)層との接着層の役割から、通常は変性ポリエステル系樹脂(B)や側鎖1,2-ジオール構造単位含有EVOH系樹脂(A)層と親和性を有するような極性基を有する樹脂が好ましく用いられる。

50

【 0 0 5 8 】

具体的には、アクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、カルボン酸変性水添スチレン エチレン・ブチレン スチレンブロック共重合体樹脂、カルボン酸変性エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、カルボン酸変性ポリエステル系熱可塑性エラストマー等が挙げられ、非晶質ポリエステル系樹脂（B）とEVOH系樹脂に適用する場合には、カルボン酸変性水添スチレン エチレン・ブチレン スチレンブロック共重合体樹脂やカルボン酸変性エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂やカルボン酸変性ポリエステル系熱可塑性エラストマーが好ましく用いられる。

【 0 0 5 9 】

カルボン酸変性樹脂とは、各々の樹脂に、不飽和カルボン酸またはその無水物を、付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られる樹脂である。

10

【 0 0 6 0 】

変性に用いる不飽和カルボン酸またはその無水物としては、特に限定しないが、例えばアクリル酸、メタクリル酸などのモノ不飽和カルボン酸類およびその無水物、あるいはフマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸類およびその無水物が挙げられる。

カルボン酸変性樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、通常0.001～3重量%であり、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなる傾向がある。

【 0 0 6 1 】

20

なお、接着性樹脂層としては、上記要件を充足する1種類の樹脂だけで構成してもよいし、2種類以上の樹脂を混合してもよい。さらに、EVOH系樹脂、ポリイソブチレン、オレフィン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、さらには他の熱可塑性樹脂等をブレンドすることも可能である。

【 0 0 6 2 】

<多層フィルム>

本発明の多層フィルムは、上記側鎖1, 2-ジオール構造単位含有EVOH系樹脂（A）層と、変性ポリエステル系樹脂（B）層とが、場合によって接着性樹脂層を介して積層されたものである。

【 0 0 6 3 】

30

上記積層方法としては、熔融成形法と溶液状態からの成形法に大別する事ができる。

例えば熔融成形法として具体的には、EVOH樹脂（A）のフィルム、シート等に変性ポリエステル系樹脂（B）層を熔融押出ラミネートする方法、逆に変性ポリエステル系樹脂（B）のフィルム、シートにEVOH樹脂（A）層を熔融押出ラミネートする方法、また、EVOH樹脂（A）層と変性ポリエステル系樹脂（B）層とを共押出する方法が挙げられる。

また、溶液状態からの成形法としては、例えば具体的には、EVOH樹脂（A）のフィルム、シート等に変性ポリエステル系樹脂（B）を良溶媒に溶解した溶液を溶液コートする方法、逆に変性ポリエステル系樹脂（B）のフィルム、シートにEVOH樹脂（A）を良溶媒に溶解した溶液を溶液コートする方法が挙げられる。

40

中でも、多層フィルムの延伸性が良好な点で熔融成形法が好ましく、特に共押出法が好ましい。

【 0 0 6 4 】

上記共押出法においては、例えば具体的にはインフレーション法、Tダイ法マルチマニーホールダイ法、フィードブロック法、マルチスロットダイ法が挙げられる。ダイ外接着法等のダイスの形状としてはTダイス、丸ダイス等を使用することができる。

熔融押出時の熔融成形温度は、通常150～300である。

【 0 0 6 5 】

本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムは、EVOH系樹脂（A）層用の少なくとも片面に変性ポリエステル系樹脂（B）層が存在していればよく、EVOH系樹脂（A

50

層を a (a 1、 a 2、 . . .)、変性ポリエステル系樹脂 (B) 層を b (b 1、 b 2、 . . .) とするとき、 a / b の二層構造のみならず、 b / a / b、 a / b / a、 a 1 / a 2 / b、 a / b 1 / b 2、 b 2 / b 1 / a / b 1 / b 2、 b 2 / b 1 / a / b 1 / a / b 1 / b 2 等任意の組み合わせが可能である。かかる層間には接着性樹脂層を設けても良い。

本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムの層の数は、通常 2 ~ 10 層であり、好ましくは 3 ~ 7 層である。EVOH系樹脂 (A) 層のガスバリア性能の低下を抑制するためには、EVOH系樹脂 (A) 層が中間層であることが好ましい。

また、本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムは任意の位置に、(A)、(B) 以外の異なる熱可塑性樹脂層を設けても良い。

10

【 0 0 6 6 】

以上のような構成を有する多層フィルムの厚みは、通常通常 20 ~ 10000 μm、好ましくは 60 ~ 5000 μm、より好ましくは 100 ~ 1000 μm である。

多層フィルムの各層の厚みは、層構成、用途や包装形態、要求される物性などにより一概に言えないが、EVOH系樹脂 (A) 層の厚みは通常通常 1 ~ 1000 μm、好ましくは 5 ~ 500 μm、より好ましくは 10 ~ 200 μm である。

変性ポリエステル系樹脂 (B) 層の厚みは通常 10 ~ 8000 μm、好ましくは 30 ~ 4000 μm、より好ましくは 50 ~ 800 μm である。

接着性樹脂層を設ける場合、その厚みは通常 2 ~ 1000 μm、好ましくは 5 ~ 500 μm、より好ましくは 10 ~ 200 μm である。

20

【 0 0 6 7 】

また、接着性樹脂層を設ける場合、EVOH系樹脂 (A) 層と接着性樹脂層の厚みは、通常、EVOH系樹脂 (A) 層の厚さ以下であり、EVOH系樹脂 (A) 層 / 接着性樹脂 (C) 層として、通常 10 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 5 / 1 ~ 1 / 1 である。

また、EVOH系樹脂 (A) 層と変性ポリエステル系樹脂 (B) 層の厚みは、多層フィルム中の同じ樹脂層の厚みを全て足し合わせた状態で、通常、変性ポリエステル系樹脂 (B) 層の方が厚く、EVOH系樹脂 (A) 層 / 変性ポリエステル系樹脂 (B) 層として、通常 1 / 2 ~ 1 / 100、好ましくは 1 / 3 ~ 1 / 40 である。

【 0 0 6 8 】

< 多層延伸フィルムの製造 >

本発明の多層延伸フィルムは、上記のような多層フィルムを延伸処理すればよい。

多層フィルムの延伸温度は延伸時の多層フィルムの中央部において、フィルムから垂直方向へ 1 cm 離れた位置における雰囲気温度を熱伝対式温度計で測定した温度を意味する。

30

延伸温度は、通常側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH系樹脂 (A) の融点及び変性ポリエステル系樹脂 (B) の融点よりも低い温度である。好ましくは、変性ポリエステル系樹脂 (B) の融点未満 ~ 融点 - 170 である。本発明の多層フィルムは、通常、変性ポリエステル系樹脂 (B) 層がもっとも厚い層となるため、多層フィルムの延伸倍率は変性ポリエステル系樹脂 (B) の延伸性要因に支配される割合が高くなるからである。

具体的な延伸温度としては、通常 50 ~ 130、好ましくは 60 ~ 110、特に好ましくは 70 ~ 90 である。延伸温度が低すぎる場合には、各層が延伸されにくくなり、ひどい場合には各層のフィルム破断が起こることがある。逆に延伸温度が高い場合は、延伸時にフィルムにかかる歪が小さくなり、収縮率が不十分になることがある。

40

【 0 0 6 9 】

延伸を多段階にて行なう場合は、各段階の延伸温度のうち、最も高温の延伸温度が、上記要件を充足する必要がある。

【 0 0 7 0 】

本発明の多層フィルムは、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH系樹脂 (A) を用いることにより、変性ポリエステル系樹脂 (B) に追従することが可能となるため、高倍率の延伸を行うことが可能である。具体的には、面積倍率で、4 ~ 50 倍、好ましくは

50

9 ~ 25 倍、さらに好ましくは 15 ~ 25 倍、特に好ましくは 20 ~ 25 倍である。

【0071】

延伸処理は、一般的な処理方法が採用可能であり、例えば具体的には、一軸延伸、二軸延伸が挙げられる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。

延伸方法は特に限定せず、公知の延伸方法、例えば、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等を採用できる。延伸は、チャック、プラグ、圧空力等を利用して行うことができる。

【0072】

以上のようにして得られる多層延伸フィルムの厚みは、層構成、用途や包装形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常 3 ~ 300 μm 、好ましくは 5 ~ 200 μm 、より好ましくは 10 ~ 100 μm である。

多層延伸フィルムの EVOH 系樹脂 (A) 層は通常 0.1 ~ 100 μm 、好ましくは 0.5 ~ 50 μm 、より好ましくは 1 ~ 30 μm である。

変性ポリエステル系樹脂 (B) 層は通常 1 ~ 250 μm 、好ましくは 3 ~ 180 μm 、より好ましくは 8 ~ 80 μm である。接着性樹脂層は通常 0.1 ~ 100 μm 、好ましくは 0.5 ~ 50 μm 、より好ましくは 1 ~ 30 μm の範囲から選択される。

また、EVOH 系樹脂 (A) 層と接着性樹脂層の厚み比、EVOH 系樹脂 (A) 層の厚み総計と、変性ポリエステル系樹脂 (B) 層の厚み総計比は延伸前後で大きく変化するものではなく、上記した多層フィルムと同様の値となる。

【0073】

かくして得られた多層延伸フィルムは、そのままで各種包装材料として用いることができるが、特に、熱収縮させて包装する熱収縮 (シュリンク) フィルムとして用いることが好ましい。

シュリンク包装とは、被包装物を多層延伸フィルムからなる袋に収納した後、減圧下にして袋内の空気を除去し、袋の開口部を密閉してから通常 50 ~ 130、好ましくは 70 ~ 120 で、通常 2 ~ 300 秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて被包装物に密着させることで包装するものである。

この操作手順により外観性に優れた包装体を得ることが出来る。該包装袋内を炭酸ガスや窒素ガス等によって置換して包装することもできる。更にトレーに盛られた商品を熱収縮包装する、いわゆるストレッチシュリンク包装にも好適に用いることができる。

【0074】

シュリンクフィルムとして使用する場合、熱収縮後の多層延伸フィルムの厚みは、層構成、用途や包装形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常 5 ~ 500 μm 、好ましくは 10 ~ 400 μm 、より好ましくは 20 ~ 200 μm である。

熱収縮後の多層延伸フィルムの EVOH 系樹脂 (A) 層の厚みは通常 1 ~ 150 μm 、好ましくは 2 ~ 100 μm 、より好ましくは 4 ~ 50 μm である。変性ポリエステル系樹脂 (B) 層は通常 4.5 ~ 500 μm 、好ましくは 5 ~ 300 μm 、より好ましくは 10 ~ 100 μm である。

接着性樹脂層が存在する場合は通常 1 ~ 150 μm 、好ましくは 2 ~ 100 μm 、より好ましくは 4 ~ 50 μm である。

また、EVOH 系樹脂 (A) 層と接着性樹脂層の厚み比、EVOH 系樹脂 (A) 層の厚み総計と、変性ポリエステル系樹脂 (B) 層の厚み総計比は収縮前後で大きく変化するものではなく、上記した多層フィルムおよび多層延伸フィルムと同様の値となる。

【0075】

本発明の多層延伸フィルムは、熱収縮率に優れ、且つ熱収縮後にも外観に優れるので、生肉、加工肉、チーズ等の食品のシュリンク包装用途あるいはスキンパック包装用途に大変有用である。また、これ以外にも、医薬品、工業薬品、農薬、電子部品、機械部品等各種のガスバリア性包装材料としても有用である。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

次に、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。

なお、実施例中「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【 0 0 7 7 】

参考例 1

側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH 樹脂 (A) としてエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂 (A1) [エチレン含有量 38 モル%、ケン化度 99.8 モル%、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位 (1a) 含有量 1.5 モル%、MFR 4.0 g / 10 分 (210、2160 g)] を用いた。また、変性ポリエステル系樹脂 (B) として、イーストマンケミカル社製の「EMBRACE 21214」(1, 4 - シクロヘキサジメタノール: 10 モル%、エチレングリコール: 35.5 モル%、ジエチレングリコール: 4.5%、テレフタル酸: 50 モル%; ピクノメーター法で測定した密度 1.3 g / cm³、示差走査型熱量計で測定したガラス転移点 75、ピカット軟化温度測定試験装置で測定したピカット軟化点 74) を用いた。

さらに、接着性樹脂としては、旭化成製カルボン酸変性水添スチレン - エチレン・ブチレン - スチレンブロック共重合体樹脂「タフテック M1943」とオレフィン変性直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) を M1943 / LLDPE = 20 / 80 の割合で混合して用いた。

【 0 0 7 8 】

以上のような側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH 樹脂 (A)、変性ポリエステル系樹脂 (B)、接着性樹脂を、フィードブロック 3 種 5 層の多層 T ダイを備えた多層押出装置に供給して、(B) 層 / 接着樹脂層 / (A) 層 / 接着樹脂層 / (B) 層の層構成 (厚み 80 / 20 / 40 / 20 / 80 μm) の多層フィルムを得た。

【 0 0 7 9 】

得られた多層フィルムを二軸延伸機にて縦 3.5 倍、横 3.5 倍に同時あるいは逐次二軸延伸を 80 で延伸速度 100 mm / 分にて行った後、20 の冷風にてフィルムを冷却固定し、多層延伸フィルムを得た。

【 0 0 8 0 】

< 評価 >

[熱収縮 (シュリンク) 性]

得られた多層延伸フィルムを 10 cm x 10 cm の正方形に切りだして、90 の熱水に 30 秒間浸漬して熱収縮させ、面積収縮率 (%) を下記のように算出した。

$$\text{面積収縮率 (\%)} = \{ (S - s) / S \} \times 100$$

S : 熱収縮前のフィルムの面積 (100 cm²)
s : 熱収縮後のフィルムの面積 (cm²)

【 0 0 8 1 】

[外観]

多層延伸フィルムを 10 cm x 10 cm の正方形に切りだして、90 の熱水に 30 秒間浸漬して熱収縮させた。

フィルムの層間剥離が起こった場合、熱収縮後のフィルムの端部からフィルムの中心部に向かってフィルムの透明性が著しく失われている様子が認められる。かかる層間剥離箇所 (透明性が著しく失われている範囲) の辺からの距離を測定した。

【 0 0 8 2 】

参考例 2

参考例 1 において、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH 樹脂 (A) としてエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂 (A2) [エチレン含有量 38 モル%、ケン化度 99.8 モル%、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位 (1a) 含有量 0.7 モル%、MFR 4.0 g / 10 分 (210、2160 g)] を用いた以外は同様にして多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

【0083】

比較例 1

参考例 1 において、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH 樹脂 (A1) の代わりに未変性 EVOH 樹脂 [エチレン含有量 38 モル%、ケン化度 99.8 モル%、MFR 3.2 g/10 分 (210、2160 g)] を用いた以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

結果を表 1 に示す。

【0084】

[表 1]

	EVOH (A) の側鎖 1, 2 - ジオール構造単位 (1a) 含有量 (モル%)	変性ポリエステル系樹脂 (B) 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール含有量 (モル%)	同時二軸延伸フィルム		逐次二軸延伸フィルム	
			熱収縮後の面積 (s) (cm ²)	面積収縮率 (%)	熱収縮後の面積 (s) (cm ²)	面積収縮率 (%)
参考例 1	1.5	10	19	81	16	84
参考例 2	0.7	10	22	79	17	83
比較例 1	0	10	23	77	20	80

【0085】

以上の結果より、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールで変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂 (B) 層に、通常未変性 EVOH 層を積層した比較例 1 の多層延伸フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が 77% であり、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が 80% であった。

これに対して、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールで変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂 (B) 層に、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位を 0.7 モル% 含有する EVOH (A) 層を積層した実施例 2 の多層延伸フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が 79% であり、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が 83% と、優れた熱収縮性を示した。

さらに、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールで変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂 (B) 層に、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位を 1.5 モル% 含有する EVOH (A) 層を積層した実施例 1 の多層延伸フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が 81% であり、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が 84% と、より優れた熱収縮性を示した。

【0086】

参考例 3

参考例 1 において、変性ポリエステル系樹脂 (B) として、三菱化学社製の「ノバベックス IG226S」(イソフタル酸: 12 モル%、テレフタル酸: 38 モル%、エチレングリコール: 50 モル%; ピクノメーター法で測定した密度 1.4 g/cm³、示差走査型熱量計で測定したガラス転移点 71、ピカット軟化温度測定試験装置で測定したピカット軟化点 81) を用いた。さらに、接着性樹脂には三井化学社製「アドマー SF731」を用いた以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

【0087】

実施例 4

10

20

30

40

50

参考例 3 において、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH 樹脂 (A) としてエチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂 (A2) [エチレン含有量 38 モル%、ケン化度 99.8 モル%、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位 (1a) 含有量 3.0 モル%、MFR 4.0 g / 10 分 (210、2160 g)] を用いた以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

【0088】

比較例 2

参考例 3 において、側鎖 1, 2 - ジオール構造単位含有 EVOH 樹脂 (A1) の代わりに未変性 EVOH 樹脂 [エチレン含有量 38 モル%、ケン化度 99.8 モル%、MFR 3.2 g / 10 分 (210、2160 g)] を用いた以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

10

【0089】

比較例 3

参考例 3 において、変性ポリエステル系樹脂 (B) 「ノバベックス IG226S」の代わりに、三菱化学社製の未変性ポリエステル系樹脂「ノバベックス GG500」(イソフタル酸: 0 モル%、テレフタル酸: 50 モル%、エチレングリコール: 50 モル%; ピクノメーター法で測定した密度 1.4 g / cm³、示差走査型熱量計で測定したガラス転移点 80、ピカット軟化温度測定試験装置で測定したピカット軟化点 84) を用いた以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

結果を表 2 に示す。

20

【0090】

[表 2]

	EVOH (A) の 側鎖 1, 2 - ジ オール構造単 位 (1a) 含有 量、 (モル%)	変性ポリエ ステル系樹 脂 (B) イソフタル 酸含有量 (モル%)	同時二軸延伸フィ ルム		逐次二軸延伸フィ ルム		外観
			熱収縮後 の面積 (s) (cm ²)	面積収 縮率 (%)	熱収縮後 の面積 (s) (cm ²)	面積収 縮率 (%)	層間剥離 (mm)
参 考 例 3	1.5	12.0	14	86	14	86	1.5
実 施 例 4	3.0	12.0	12	88	12	88	1.0
比 較 例 2	0	12.0	15	85	15	85	6.5
比 較 例 3	1.5	0	16	84	16	84	2.0

30

40

【0091】

50

以上の結果より、イソフタル酸で変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂（Ｂ）層に、通常の未変性ＥＶＯＨ層を積層した比較例２の多層延伸フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が８５％であり、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率も８５％と比較的良好な値であった。しかし、各辺からの層間剥離が６．５ｍｍと大きいものであった。

【００９２】

また、未変性のポリエステル系樹脂（Ｂ）層に、側鎖１，２-ジオール構造単位を１．５モル％含有するＥＶＯＨ（Ａ）層を積層した比較例３の多層フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が８４％、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が８４％であり、比較例２と比べて熱収縮性が低下する傾向がみられた。ただし、各辺からの層間剥離については２．０ｍｍとなり比較例２に比べると良好であった。

10

【００９３】

これに対して、イソフタル酸で変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂（Ｂ）層に、側鎖１，２-ジオール構造単位を１．５モル％含有するＥＶＯＨ（Ａ）層を積層した参考例３の多層延伸フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が８６％であり、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率も８６％と、比較例２と同程度であるものの、各辺からの層間剥離部位が１．５ｍｍと小さく良好な値であった。

【００９４】

さらに、イソフタル酸で変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂（Ｂ）層に、側鎖１，２-ジオール構造単位を３．０モル％含有するＥＶＯＨ（Ａ）層を積層した実施例４の多層延伸フィルムは、同時二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率が８８％であり、逐次二軸延伸したフィルムを熱収縮した場合の面積収縮率も８８％と、優れた熱収縮性を示し、かつ各辺からの層間剥離が１．０ｍｍと非常に小さく、良好なものであった。

20

これは、（Ａ）層が（Ｂ）層へ追従することが可能となり、かつ（Ａ）層および（Ｂ）層の収縮スピードの差が小さいために、層間剥離が防止されたものであると推測される。

【００９５】

従って、ＥＶＯＨ系樹脂に側鎖１，２-ジオール結合構造を導入したＥＶＯＨ樹脂（Ａ）を用いることにより、多層延伸フィルムを収縮する際に、該ＥＶＯＨ樹脂（Ａ）層が、結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂（Ｂ）に追従することができるので、熱収縮性に優れ、かつ外観が良好な多層延伸フィルムを得ることが可能となることわかる。

30

【００９６】

参考例４

参考例３で使用した多層フィルムについて、二軸延伸機にて（１）縦４倍、横４倍同時二軸延伸、（２）縦４．５倍、横４．５倍同時二軸延伸を、それぞれ８０で延伸速度１００ｍｍ／分にて行った後、２０の冷風にてフィルムを冷却固定し、多層延伸フィルムを得た。熱収縮後の面積、及び面積収縮率については、実施例１と同様にして評価を行った。また、（１）（２）の延伸条件で各５回延伸処理を実施した際の延伸成功率（％）を下記のように算出して、高倍率延伸性の指標とした。

40

[延伸成功率]

$$\text{延伸成功率}(\%) = \{ (5 - Z) / 5 \} \times 100$$

Z：延伸途中でチャック部の破断が発生して、良好な延伸フィルムが得られなかった回数（回）

【００９７】

比較例４

参考例４において、変性ポリエステル系樹脂（Ｂ）「ノバペックス IG226S」の代わりに、三菱化学社製の未変性ポリエステル系樹脂「ノバペックス GG500」を用いた以外は同様に多層延伸フィルムを作成し、同様に評価を行った。

50

結果を表3に示す。

【0098】

[表3]

	EVOH (A)の側鎖 1, 2-ジオール構造単 位(1a)含 有量、 (モル%)	変性ポリエ ステル系樹 脂(B) イソフタル 酸含有量 (モル%)	(1) 縦4倍、横4倍 同時二軸延伸フィルム			(2) 縦4.5倍、横4.5倍 同時二軸延伸フィルム		
			熱収縮 後の 面積 (s) (cm ²)	面積 収縮率 (%)	延伸 成功率 (%)	熱収縮 後の 面積 (s) (cm ²)	面積 収縮率 (%)	延伸 成功率 (%)
参 考 例 4	1.5	12.0	13	87	100	13	87	100
比 較 例 4	1.5	0	15	85	60			0

【0099】

未変性のポリエステル系樹脂(B)層に、側鎖1, 2-ジオール構造単位を1.5モル%含有するEVOH(A)層を積層した多層フィルムにおいて、縦4倍、横4倍の同時二軸延伸フィルムを作製した結果、成功率が60%(Z=2)で确实性に乏しい結果であった。また、さらに高倍率に延伸した縦4.5倍、横4.5倍の同時二軸延伸フィルムは、成功率が0%(Z=5)となり延伸時にフィルム破断が発生して10cm×10cmの正方形サンプルを採取できなかつたため、熱収縮後の面積、及び面積収縮率の評価ができなかつた。

【0100】

これに対して、イソフタル酸で変性することによって結晶性を低下させた変性ポリエステル系樹脂(B)層に、側鎖1, 2-ジオール構造単位を1.5モル%含有するEVOH(A)層を積層した多層フィルムにおいて、縦4倍、横4倍の同時二軸延伸フィルム、及び縦4.5倍、横4.5倍の同時二軸延伸フィルムを作製した場合には、成功率が100%(Z=0)であり面積倍率として15倍以上の高倍率延伸条件においても良好な延伸性を示した。また、得られた高倍率延伸フィルムを熱収縮した場合の面積収縮率は87%となり、優れた熱収縮性を示した。

【0101】

従って、EVOH系樹脂に側鎖1, 2-ジオール結合構造を導入したEVOH樹脂(A)と変性ポリエステル系樹脂(B)を用いることによって、従来用いられていたシュリンクフィルムと同等以上の熱収縮性を維持して、なおかつフィルムの高面積化が可能となることから、大型の被包装物に対するシュリンク包装に対応できる点で有用である。

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明においては、EVOH系樹脂に側鎖1, 2-ジオール構造単位を導入することにより、かかる樹脂を含有する層の少なくとも片面に結晶性の低い変性ポリエステル系樹脂層が存在する多層延伸フィルムを熱収縮する場合、上記変性EVOH系樹脂層が、変性ポ

10

20

30

40

50

リエステル系樹脂層に追随することができるので、多層延伸フィルムを高倍率に収縮することが可能となり、収縮後の外観が良好であるという優れた効果が発揮されるものである。

従って、本発明の多層フィルムおよび多層延伸フィルムを用いることにより、高度なガスバリア性、熱収縮性、且つ外観に対する要求も高い、食品や医薬品等の包装用フィルムとして好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04 - 276441 (JP, A)
特開2006 - 123531 (JP, A)
特表2010 - 534576 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00 - 43/00
C08G63/00 - 64/42