

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-174939

(P2015-174939A)

(43) 公開日 平成27年10月5日(2015.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 C E U	3E086
B29C 61/06 (2006.01)	B29C 61/06	4F071
C08L 27/08 (2006.01)	C08L 27/08	4F210
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00	4J002
C08K 5/00 (2006.01)	C08K 5/00	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-53289 (P2014-53289)
 (22) 出願日 平成26年3月17日 (2014.3.17)

(71) 出願人 000001100
 株式会社クレハ
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 (74) 代理人 100115794
 弁理士 今下 勝博
 (74) 代理人 100119677
 弁理士 岡田 賢治
 (72) 発明者 飯塚 均
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 株式会社クレハ内
 (72) 発明者 柴田 修作
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 株式会社クレハ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装用フィルム

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、可塑剤の添加量が少ない樹脂組成物からなり、包装機械適性、ガスバリア性、レトルト特性に優れた包装用フィルムを提供することである。

【解決手段】本発明に係る包装用フィルムは、塩化ビニリデン系共重合樹脂を含有する樹脂組成物からなる包装用フィルムにおいて、樹脂組成物は、有機滑剤及び無機滑剤を含有し、包装用フィルムをメタノール抽出し、メタノール抽出後のフィルムをさらにアセトン抽出したとき、アセトン抽出量が4.0質量%以上である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

塩化ビニリデン系共重合樹脂を含有する樹脂組成物からなる包装用フィルムにおいて、前記樹脂組成物は、有機滑剤及び無機滑剤を含有し、前記包装用フィルムをメタノール抽出し、メタノール抽出後のフィルムをさらにアセトン抽出したとき、アセトン抽出量が 4.0 質量%以上であることを特徴とする包装用フィルム。

【請求項 2】

前記塩化ビニリデン系共重合樹脂が、塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の包装用フィルム。

10

【請求項 3】

前記メタノール抽出におけるメタノール抽出量が 8.0 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の包装用フィルム。

【請求項 4】

前記塩化ビニリデン系共重合樹脂は、塩化ビニリデン / (塩化ビニリデン + 塩化ビニル) で求まる塩化ビニリデン含有率が、(1) 80 質量%以上 98 質量%以下のとき、重合転化率が 88%以上であり、(2) 75 質量%以上 80 質量%未満のとき、重合転化率が 83%以上 88%未満であり、(3) 70 質量%以上 75 質量%未満のとき、重合転化率が 75%以上 83%未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

20

【請求項 5】

前記アセトン抽出におけるアセトン抽出物の重量平均分子量が 5 万以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

【請求項 6】

前記アセトン抽出におけるアセトン抽出物の重量平均分子量が、2.6 万以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

【請求項 7】

前記無機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂 100 質量部に対して 0.03 ~ 0.50 質量部であり、かつ、前記有機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂 100 質量部に対して 0.01 ~ 0.20 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

30

【請求項 8】

前記樹脂組成物が、エチレン・酢酸ビニル共重合体を更に含有し、エチレン・酢酸ビニル共重合体の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂 100 質量部に対して 0.5 ~ 5.0 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

【請求項 9】

前記樹脂組成物に含まれる塩化ビニリデン系共重合樹脂が、ブレンド樹脂ではないことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

【請求項 10】

前記包装用フィルムが、熱収縮性フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の包装用フィルム。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、塩化ビニリデン系共重合体を含有する樹脂組成物からなる包装用フィルムに関する。特に、可塑剤の添加量が少ない樹脂組成物からなり、包装機械適性、ガスバリア性、レトルト特性に優れた包装用フィルムに関する。

【背景技術】**【0002】**

塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物の押出加工性の向上とガスバリア性とを両立させる

50

技術としては、可塑剤、安定剤を添加する方法、ポリ塩化ビニリデン系樹脂でも高分子量と低分子量の異なる2種のブレンドを行なう方法（例えば、特許文献1又は2を参照。）が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平11-71492号公報

【特許文献2】特開平07-179703号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

塩化ビニリデン系共重合樹脂は、熔融温度と分解温度とが近く、成形加工が難しい。そこで、押出熔融加工性を与えるために、可塑剤、安定剤等の液体添加物を添加するが、その量を多く使用すると、成形物にブリードが発生する。

【0005】

また、特許文献1又は2に記載の発明のように、2種の混合レジンとする方法では、2種のレジンを製造するために製造性が低下し、かつ、2種レジンを混合させるための計量設備や混合設備が必要となる。

【0006】

塩化ビニリデン系共重合体を含む樹脂組成物からなる包装用フィルムを、魚肉ソーセージ、蓄肉ソーセージなどの各種加工食品の包装材料に適用するとき、包装用フィルムを2枚重ねとし、熱圧着ローラーで熱圧着して、ダブルフィルムに加工される場合がある。ダブルフィルムを構成する2枚のフィルム間の密着力（以降、2層間密着力という。）が小さいと、熱圧着ローラーの温度を高く設定する必要がある。その結果、フィルムが熱収縮して厚さムラが発生する問題があった。また、塩化ビニリデン系共重合体を含む樹脂組成物からなる包装用フィルムの包装機械適性の向上を目的として滑剤を多量に添加すると、2層間密着力が低下する問題があった。

20

【0007】

魚肉ソーセージ、蓄肉ソーセージなどの各種加工食品を包装後、レトルト処理を行うと、レトルト時のフィルムの収縮による応力でフィルムが破裂する現象（以降、当該現象をレトルトパンクという。）が発生する場合があった。

30

【0008】

本発明の目的は、可塑剤の添加量が少ない樹脂組成物からなり、包装機械適性、ガスバリア性、レトルト特性に優れた包装用フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討したところ、特定範囲の分子量を持つ化合物を意図的に塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物中に多く存在させることで、当該化合物が可塑剤のような役割を果たし、その結果、押出加工性を向上させることを見出し、本発明を完成させた。本発明に係る包装用フィルムは、塩化ビニリデン系共重合樹脂を含む樹脂組成物からなる包装用フィルムにおいて、前記樹脂組成物は、有機滑剤及び無機滑剤を含有し、前記包装用フィルムをメタノール抽出し、メタノール抽出後のフィルムをさらにアセトン抽出したとき、アセトン抽出量が4.0質量%以上であることを特徴とする。

40

【0010】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記塩化ビニリデン系共重合樹脂が、塩化ビニリデン塩化ビニル共重合樹脂であることが好ましい。ガスバリア性をより向上させることができる。

【0011】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記メタノール抽出におけるメタノール抽出量が8.0質量%以下であることが好ましい。ブリードをより抑えることができる。

50

【0012】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記塩化ビニリデン系共重合樹脂は、塩化ビニリデン / (塩化ビニリデン + 塩化ビニル) で求まる塩化ビニリデン含有率が、(1) 80質量%以上98質量%以下のとき、重合転化率が88%以上であり、(2) 75質量%以上80質量%未満のとき、重合転化率が83%以上88%未満であり、(3) 70質量%以上75質量%未満のとき、重合転化率が75%以上83%未満であることが好ましい。塩化ビニリデン系共重合樹脂の重合転化率を通常よりも高めて、アセトン抽出量を従来よりも相対的に多くして、易押出加工性を得ることができる。

【0013】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記アセトン抽出におけるアセトン抽出物の重量平均分子量が5万以下である形態を包含する。 10

【0014】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記アセトン抽出におけるアセトン抽出物の重量平均分子量が、2.6万以上である形態を包含する。

【0015】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記無機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.03~0.50質量部であり、かつ、前記有機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.01~0.20質量部であることが好ましい。包装機械適性をより向上させることができる。

【0016】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記樹脂組成物が、エチレン・酢酸ビニル共重合体を更に含有し、エチレン・酢酸ビニル共重合体の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.5~5.0質量部であることが好ましい。耐レトルトパング性をより向上させることができる。また、レトルト後のガスバリア性の低下を抑制することができる。 20

【0017】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記樹脂組成物に含まれる塩化ビニリデン系共重合樹脂が、ブレンド樹脂ではないことが好ましい。2種のレジンを混合させる工程が不要となり、生産性がより向上する。また、2種レジンを混合させるための計量設備や混合設備が不要となる。 30

【0018】

本発明に係る包装用フィルムでは、前記包装用フィルムが、熱収縮性フィルムである形態を包含する。

【発明の効果】

【0019】

本発明は、可塑剤の添加量が少ない樹脂組成物からなり、包装機械適性、ガスバリア性、レトルト特性に優れた包装用フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

次に、本発明について実施形態を示して詳細に説明するが本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。 40

【0021】

本実施形態に係る包装用フィルムは、塩化ビニリデン系共重合樹脂を含有する樹脂組成物からなる包装用フィルムにおいて、樹脂組成物は、有機滑剤及び無機滑剤を含有し、包装用フィルムをメタノール抽出し、メタノール抽出後のフィルムをさらにアセトン抽出したとき、アセトン抽出量が4.0質量%以上である。

【0022】

本実施形態に係る包装用フィルムは、(1) 塩化ビニリデン系共重合樹脂、(2) 特定範囲の分子量を持つ化合物、(3) 必要に応じて配合される添加剤、(4) 有機滑剤、及び(5) 無機滑剤、を含有する。 50

【0023】

原料となる塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物からフィルム成形すると、成形時の加熱によって組成物中の揮発性成分が一部揮発する。そして、得られた本実施形態に係る包装用フィルムについてメタノール抽出を行うと、主として可塑剤、粘着剤、粘着付与剤及び安定剤などの前記添加剤がメタノール中に溶出する。メタノール抽出後のフィルムをさらにアセトン抽出すると、特定範囲の分子量を持つ化合物がアセトン中に溶出する。そして、アセトン抽出後のフィルムには、塩化ビニリデン系共重合体が主として残される。

【0024】

塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物は、従来、可塑剤、粘着剤、粘着付与剤及び安定剤などの添加剤を配合することで、ラップフィルムなどの包装用フィルムの物性を調整していた。本実施形態では、特定範囲の分子量を持つ化合物が可塑剤的な役割、さらには粘着剤、粘着付与剤的な役割を為すことを見出し、この役割を利用する。すなわち本実施形態に係る包装用フィルムを成形する場合、当該化合物を樹脂組成物中に多く含ませ、その代わりに可塑剤、粘着剤、粘着付与剤などの添加剤の配合を減らす又は配合しない。

10

【0025】

塩化ビニリデン系共重合樹脂は、例えば、塩化ビニリデン60～98質量部と塩化ビニリデンと共重合可能な他の単量体(モノマー)2～40質量部との共重合体である。モノマーは、例えば、塩化ビニル、アルキル基が炭素数1～8のアクリル酸エステル、アルキル基が炭素数1～8のメタクリル酸エステル、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、不飽和脂肪族カルボン酸である。モノマーは、1種を単独で用いるか、又は2種以上を併用してもよい。これらのモノマーの中でも、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルであることがより好ましく、塩化ビニルであることが特に好ましい。塩化ビニリデン系共重合樹脂が、塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合樹脂であることで、フィルムのガスバリア性をより高めることができる。塩化ビニリデン系共重合体の製造方法は、特に限定されず、例えば、懸濁重合法、乳化重合法である。このうち、懸濁重合法がより好ましい。

20

【0026】

塩化ビニリデン系共重合樹脂中の塩化ビニリデンの含有量は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。70質量%以上とすることで、フィルムを成形する際の押出加工性とガスバリア性とのバランスを良好とすることができる。

30

【0027】

添加剤としては、公知の可塑剤、安定剤、粘着剤、粘着付与剤、顔料、滑剤、抗酸化剤、フィラー、界面活性剤などの添加剤を配合することができる。具体的には液状の可塑剤として、例えば、アセチルトリブチルサイトレート(ATBC)、グリセリンジアセチルモノラウレート(GDAML)、ジブチルセバケート(DBS)、ジオクチルセバケート又はジアセチル化モノグリセライド(DALG)があり、粘着剤として、ポリイソブチレン(PIB)、ポリブテン(PB)、ポリブタジエン、ポリエチレングリコール、ポリグリセリン、ポリプロピレングリコール等のポリ多価アルコールなどがあり、粘着付与剤として、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、例えば、ソルビタンモノ(トリ)オレート、グリセリンモノ(トリ)オレート等の界面活性剤、パラフィン系又はシクロパラフィン系の液状飽和炭化水素、例えば、ナフテン系のプロセスオイル、パラフィンワックス、流動パラフィン(ミネラルオイル)等がある。安定剤として、例えば、エポキシ化大豆油(ESBO)、エポキシ化亜麻仁油(ELO)などのエポキシ化油があり、この他安定剤として、例えば、アルキルエステルのアミド誘導体、水酸化マグネシウム、ピロリン酸四ナトリウムがあり、滑剤として、例えば、酸化ポリエチレンやパラフィンワックスなどのワックス類があり、フィラーとして、例えば、酸化ケイ素、炭酸カルシウムがあり、界面活性剤として、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル類等がある。

40

【0028】

50

本実施形態では、粘着剤及び粘着付与剤を添加せずとも又はその配合を抑制したとしても優れた2層間密着力が得られる。したがって、配合するとしても少量でよく、粘着剤の含有量を樹脂組成物において0.1質量%未満、好ましくは0.05質量%以下とすることができる。また、粘着付与剤の含有量を樹脂組成物において0.1質量%未満、好ましくは0.05質量%以下、更に好ましくは無添加とすることができる。

【0029】

次に特定範囲の分子量を持つ化合物について説明する。当該化合物は、前述したとおり、包装用フィルムをメタノール抽出及びアセトン抽出を順次行ったときに、アセトン抽出される化合物であり、重量平均分子量(Mw)が5万以下、好ましくは4万以下である。そして重量平均分子量が2.6万以上であることが好ましく、3万以上であることがさらに好ましい。この化合物は、重量平均分子量が5万以下であり、塩化ビニリデン系共重合体の分子量(例えば、重量平均分子量8~30万)と比較すると低い。このためこの化合物は、可塑剤の役割を為し、押出加工性を良好とする。また、この化合物は、粘着剤及び粘着付与剤の役割もなし、包装用フィルムをとしたときに、粘着剤及び粘着付与剤を添加せず又はその使用を抑制してもフィルムの2層間剥離を抑制することができる。重量平均分子量が5万を超えると、可塑剤的作用及び粘着剤・粘着付与剤的作用の効果が低下する。アセトン抽出量は4.0質量%以上である。アセトン抽出量が4.0質量%未満であると、量が少なすぎて可塑剤的作用が低下し、押出加工性が低下する。また、二層間密着力が低下する。アセトン抽出量は、好ましくは10.0質量%未満、より好ましくは9.0質量%以下、さらに好ましくは8.0質量%以下とする。アセトン抽出量が10.0質量%以上であると、樹脂組成物中の塩化ビニリデン系共重合体の含有量が相対的に低下するため、フィルムがベタつき易く、例えばロール品としたときにフィルムの密着が強すぎて引き出せなくなるという問題がある。本明細書において、アセトン抽出量は、包装用フィルムの質量に対するアセトン抽出物の質量の割合をいう。

10

20

【0030】

メタノール抽出物は、塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物からなる包装用フィルムをメタノール抽出したとき、抽出される化合物であり、主として可塑剤、粘着剤、粘着付与剤、及び安定剤であり、界面活性剤も含まれる。本実施形態に係る包装用フィルムでは、メタノール抽出におけるメタノール抽出量が8.0質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、7.0質量%以下である。メタノール抽出量を所定の範囲とすることで、ブリードをより抑えることができる。本実施形態では、アセトン抽出量を4.0質量%以上としているため、その代わりに可塑剤、粘着剤、粘着付与剤、安定剤及び界面活性剤の配合を減らすことができる。その結果、メタノール抽出量が8.0質量%以下とできる。そして、メタノール抽出量が8.0質量%以下であっても、より分子量が大きな前記特定範囲の分子量の化合物を多く含有させることによって、押出加工性を向上させることができる。本明細書において、メタノール抽出量は、包装用フィルムの質量に対するメタノール抽出物の質量の割合をいう。

30

【0031】

本実施形態に係る包装用フィルムでは、塩化ビニリデン系共重合樹脂は、塩化ビニリデン/(塩化ビニリデン+塩化ビニル)で求まる塩化ビニリデン含有率が、(1)80質量%以上98質量%以下のとき、重合転化率が88%以上であり、(2)75質量%以上80質量%未満のとき、重合転化率が83%以上88%未満であり、(3)70質量%以上75質量%未満のとき、重合転化率が75%以上83%未満であることが好ましい。塩化ビニリデン系共重合樹脂の重合転化率を通常よりも高めて、結果として、前記特定範囲の分子量の化合物が従来よりも相対的に多く含有されることとなり、易押出加工性を得ることができる。

40

【0032】

本実施形態に係る包装用フィルムでは、樹脂組成物に含まれる塩化ビニリデン系共重合樹脂が、ブレンド樹脂ではないことが好ましい。2種のレジンを混合させる工程が不要となり、生産性がより向上する。また、2種レジンを混合させるための計量設備や混合設備

50

が不要となる。本実施形態に係る包装用フィルムは、アセトン抽出量を所定量以上としたため、樹脂組成物に含まれる塩化ビニリデン系共重合樹脂がブレンド樹脂でなくても、良好な押出加工性を得ることができる。

【0033】

本実施形態に係る包装用フィルムでは、樹脂組成物が、エチレン・酢酸ビニル共重合体を更に含有し、エチレン・酢酸ビニル共重合体の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.5～5.0質量部であることが好ましい。より好ましくは、エチレン・酢酸ビニル共重合体の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して1.0～4.0質量部である。エチレン・酢酸ビニル共重合体の含有量を所定の範囲とすることで、耐レトルトパンク性をより向上させることができる。また、レトルト後のガスバリア性の低下を抑制することができる。

10

【0034】

塩化ビニリデン系樹脂組成物は、フィルムに成形したとき、滑り性が悪くて包装機械適性が得られない場合があるところ、本実施形態に係る包装用フィルムでは、塩化ビニリデン系樹脂組成物が有機滑剤及び無機滑剤の両方を含有することで、包装機械適性を良好とすることができる。

【0035】

有機滑剤は、例えば、ブチルアミド、吉草酸アミド、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの飽和脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリグリセリン脂肪酸エステル；N オレイルパルチミン酸アミド、N ステアリルステアリン酸アミド、N ステアリルオレイン酸アミド、N オレイルステアリン酸アミド、N ステアリルエルカ酸アミドなどの置換アミド；メチロールステアリン酸アミドなどのメチロールアミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスエルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸ビスアミド；m キシリレンビスヒドロキシステアリン酸アミドなどの芳香族系ビスアミドである。これらは、1種を単独で用いるか、又は2種以上を併用してもよい。有機滑剤の含有量は、塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.01～0.20質量部であることが好ましく、0.03～0.10質量部であることがより好ましい。0.01質量部未満では、フィルムの滑り性が不足し、包装機械適性が損なわれる場合がある。本明細書において、包装機械適性とは、フィルム又は充填包装後の包装製品の走行及び搬送の円滑性、自動包装の円滑性をいう。0.20質量部を超えると、フィルムを製造するための押出成形時にダイリップが汚染する場合がある。また、ダブルフィルムとしたときの2層間密着力が不足する場合がある。

20

30

【0036】

無機滑剤は、例えば、二酸化珪素、ゼオライト、炭酸カルシウムである。これらは、1種を単独で用いるか、又は2種以上を併用してもよい。無機滑剤の含有量は、塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.03～0.50質量部であることが好ましく、0.04～0.30質量部であることがより好ましい。0.03質量部未満では、フィルムの滑りが不足し、包装機械での製袋不安定やソーセージなどの加工食品の搬送ラインでの該加工食品の詰まりが発生する場合がある。0.50質量部を超えると、包装機械の摩耗を早めてしまう場合がある。

40

【0037】

本実施形態に係る包装用フィルムでは、無機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.03～0.50質量部であり、かつ、有機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.01～0.20質量部であることが好ましい。より好ましくは無機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.04～0.30質量部であり、かつ、有機滑剤の含有量が塩化ビニリデン系共重合樹脂100質量部に対して0.03～0.10質量部である。無機滑剤の含有量及

50

び有機滑剤の含有量を所定の範囲とすることで、包装機械適性の向上及び二層間密着力の向上を両立させることができる。

【0038】

次に、塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物の製造方法について説明する。この製造方法は例示であり、これに限定されない。重合反応の原料（例えば塩化ビニリデン（VD）及び塩化ビニル（VC））を所定の仕込み比で混合し、触媒存在下、例えば懸濁重合法によって、塩化ビニリデン系共重合体を合成する。このとき、温度管理1にて懸濁重合を行う。温度管理1とは、重合初期と重合中期と重合後期とに分けた場合、重合中期での昇温速度を、重合初期及び重合後期での昇温速度よりも高めたものである。温度管理1の変形例として温度管理2があり、温度管理2とは、重合初期と、重合中期1と、重合中期2と、重合中期3と、重合後期とに分けた場合、重合中期1及び重合中期3での昇温速度を、重合初期、重合中期2及び重合後期での昇温速度よりも高めたものである。本実施形態では、他の段階よりも昇温速度を高めた段階を有する限り、温度管理を変形できる。なお、重合反応が発熱を伴うので重合初期では緩やかな昇温を伴うことがあり、また、重合後期では、温度が上がり過ぎないように冷却することがある。また、温度管理3として、等速昇温若しくは等速昇温に近似したのも採用できる。得られた共重合体のレジン（塩化ビニリデン系共重合樹脂）に、無機滑剤、有機滑剤、及び必要に応じて添加剤を加え、塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物を得る。塩化ビニリデン系共重合樹脂組成物は、溶融押出して、本実施形態に係る包装用フィルムに成形する。

【0039】

本実施形態では、包装用フィルムが、熱収縮性フィルムである形態を包含する。本実施形態に係る包装用フィルムをガスバリア層として配置して、共押出法、ラミネート法によって多層フィルム、多層シートにすることもできる。また、包装用フィルムは、例えば、延伸若しくは未延伸フィルム、シート又はラップフィルムであってもよい。成形方法としては当業者に公知のような、例えばサーキュラーダイによるインフレーション押出成形法などが挙げられる。

【実施例】

【0040】

次に、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定して解釈されない。

【0041】

< 押出加工性 1 >

（異物評価）

単軸押出機を用いて、樹脂温度約180にて環状に溶融押出し、10の冷却槽で急冷した後、室温にてインフレーション二軸延伸を行い、合計厚さ40 μ m、幅1250mmの走行フィルム（ダブルフィルム）に対して、投光器で照明し、受光器で光の陰影を撮像し、信号処理して異物を検出する光学式欠陥検出装置（ヒューテック社製）を用い、大きさ0.5mm \times 0.5mm以上の異物をフィルム長さ1200mについて調べた。そのときの異物数を下記の基準にて評価した。

： 30個以下（実用上良好）

： 31～100個（実用下限）

×： 101個以上（実用不適）

【0042】

< 押出加工性 2 >

（EXTロードばらつき）

単軸押出機を用いて、樹脂温度約180にて環状に溶融押出し、10の冷却槽で急冷した後、室温にてインフレーション二軸延伸を行い、2枚を重ねて厚さ40 μ m（2枚重ねた合計厚さ）のダブルフィルムにした後、幅1100～1200mmで巻き取り、その後幅70mmにスリットして包装用フィルムを作製した。巻き取り速度は20～25m/分であった。この溶融押出したときの単軸押出機のスクリー回転数を32～34rpm

mとしたときのロード(A)をEXTロードとし、60分間押し出したときのロードの安定性を下記の基準にて評価した。

：ロードのばらつきが $\pm 1.5A$ 未満(実用上良好)

x：ロードのばらつきが $\pm 1.5A$ 以上(実用不適)

【0043】

<メタノール抽出量>

包装用フィルム5gを、60のTHF(テトラヒドロフラン)100mlに浸漬して溶解させる。試料が溶解したTHF溶液を攪拌させながらメタノールを少量ずつ500ml滴下し、試料を再沈殿させる。この混合溶液の溶媒を90でドライアップさせた後、メタノール50mlを加え、再沈殿させた試料も含めて、ソックスレー抽出器に入れて上部に脱脂綿を乗せる。続いて、予め乾燥して質量を量った150mlの平底フラスコにメタノール70mlを入れ、ソックスレー抽出器に取り付けて85で24時間抽出する。平底フラスコを取り出し、90で溶媒をドライアップした後、平底フラスコを105に調整した乾燥器で1時間乾燥し、デシケーターで1時間放冷して抽出物の入ったフラスコの質量を求める。メタノール抽出量は、次式(数1)により求めた。

(数1)メタノール抽出量[%] = $\{(B - A) / C\} \times 100\%$

数1において、Aは平底フラスコの質量[g]、Bは抽出物の入った平底フラスコの質量[g]、Cは試料の質量[g](今回は5gである。)である。

【0044】

<アセトン抽出量>

メタノール抽出後の試料(メタノール抽出の作業において、フィルムを溶解した後、再沈殿させて、その後メタノール抽出した後に残った試料のことである。本願明細書において、「メタノール抽出後のフィルム」とも表現している。)を上部に脱脂綿を乗せてソックスレー抽出器に入れる。平底フラスコにアセトン120mlを入れ、ソックスレー抽出器に取り付けて75で24時間抽出する。抽出液を濾紙No.5A(「JIS P 3801-1995ろ紙(化学分析用)」の規格に準ずる。)でメスシリンダーに100ml濾過し、予め乾燥して質量を量った150mlの平底フラスコに入れる。使用したメスシリンダーを四塩化炭素で洗浄し、洗浄液を平底フラスコに加える。80に調整した恒温水槽中でソックスレー抽出器を用いてアセトンをドライアップする。その後、105に調整した乾燥器で1時間乾燥し、デシケーターで1時間放冷して抽出物の入ったフラスコの質量を求める。アセトン抽出量は、次式(数2)により求めた。

(数2)アセトン抽出量% = $\{(A - B) \times E / (C \times D)\} \times 100\%$

A：抽出物の入ったフラスコの質量(g)

B：フラスコの質量(g)

C：試料の質量(g)(数1におけるC; 5gのことである。)

D：100(ml)(ソックスレー抽出器で濾過後、回収した抽出液量である。)

E：120(ml)(抽出に使用したアセトン量である。)

【0045】

<包装機械適性(自動包装機械滑り適性)>

幅70mmにスリットした包装用フィルムを、フィルム供給部、高周波シール部、自動充填部及び結紮部が一体化された自動充填包装機械(クレハ社製、呉羽型KAP500型)に掛け、フィルムを丸めながら(フォーミング)、高周波シールによってセンターシールを行って円筒状フィルムを得た。得られた円筒状フィルムに、充填物として充填肉(ソーセージ摺身)50gを充填し、両端部を金属ワイヤでクリップして充填包装体を得た。包装用フィルムを長さ100m流して、次の評価基準によって自動包装機械滑り適性を評価した。

：自動充填包装機械が停止することなく、連続的に充填を行うことができた(実用上良好)

：フォーミング部のフィルムの滑り不良によってフィルムが蛇行してシール部がずれるが、連続的に充填を行うことができた(実用下限)

10

20

30

40

50

×：フォーミング部のフィルムの滑り不良によってフィルムが蛇行してシール部がずれたり、高周波シール部にスパークが発生したりして、連続して充填を行うことができなかった（実用不適）

【0046】

<フィルム二層間剥離時間>

EXTロードばらつき評価で得たダブルフィルムを幅50mmにカットし、幅50mm×100mm長さのダブルフィルムを準備した。該ダブルフィルムのフィルム片側に荷重3gの重りをつけ、100mm長さのダブルフィルムが完全に剥がれる時間を測定した。N=5の平均値をフィルム二層間剥離時間とした。次の基準にて評価した。

：フィルム二層間剥離時間が600秒以上であり、2層間密着が特に優れる（実用上特に良好）

：フィルム二層間剥離時間が300秒以上600秒未満であり、密着が優れ実用上問題ない（実用上良好）

：フィルム二層間剥離時間が300秒未満であり、フィルム使用時に層間剥離が発生する可能性がある（実用上問題が発生する可能性があるレベル）

【0047】

<1200秒での未剥離長さ>

フィルム二層間剥離時間の評価において、フィルム二層間剥離時間が1200秒以上であったフィルムについて、1200秒での未剥離長さを測定した。N=5の平均値を1200秒での未剥離長さとした。

【0048】

<レトルト適性1>

（レトルトパンク性 - 通常条件）

自動包装機械滑り適性の評価で得られた充填包装体100本をトレーに並べ、熱水貯湯式レトルト缶（日阪製作所社製 RCS-60/10 TG）に投入して、殺菌温度120、0.2MPaで15分間レトルト処理した。次いで、熱水貯湯式レトルト缶に冷却水を投入して冷却し、レトルト処理された充填包装体を得た。充填包装体100本のうち、シール部からパンクしている充填包装体の本数を数えた。自動包装機械滑り適性の評価が×であった例についてはレトルトパンク性評価を行わなかった。シール部からパンクしている充填包装体の本数が5本以下である場合を実用レベル、シール部からパンクしている充填包装体の本数が5本を超える場合を実用不適レベルと評価した。

【0049】

<レトルト適性2>

（レトルトパンク性 - 虐待条件）

自動包装機械滑り適性の評価で得られた充填包装体100本をトレーに並べ、熱水貯湯式レトルト缶（日阪製作所社製 RCS-60/10 TG）に投入して、虐待条件でレトルト処理した。虐待条件のレトルト処理は、殺菌温度130、0.2MPaで15分間行い、通常条件と同様に冷却した。追加レトルト処理した充填包装体のうち、シール部からパンクしている充填包装体の本数を数えた。シール部からパンクしている充填包装体の本数が5本以下である場合を特に優れる実用レベルとして、シール部からパンクしている充填包装体の本数が5本を超える場合を実用上問題が発生する可能性があるレベルとしてと評価した。

【0050】

<酸素バリア性>

包装用フィルムの酸素透過度は、ASTM D3985-81に準拠して、酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製 OX-TRAN 2/20型）を使用して23の条件で測定した。また、包装用フィルムをレトルト処理し、レトルト処理後のフィルムについて、同様に酸素透過度を測定した。レトルト処理は、熱水貯湯式レトルト缶（日阪製作所社製 RCS-60/10 TG）に投入して、殺菌温度120、0.2MPaで15分間行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

(実施例 1)

重合するモノマーとして、塩化ビニリデン (V D) と塩化ビニル (V C) とを V D : V C = 8 2 : 1 8 (質量比) で混合し、重合初期温度 4 4 ~ 5 0 で 2 0 時間保持し、その後昇温し、重合後期温度 6 2 で保持する条件にて懸濁重合を行った。重合時間は 2 8 時間とした。このときの重合転化率は 9 3 . 6 % であった。こうして得られた重合レジン 1 0 0 質量部に対して、添加剤としてセバチン酸ジブチル (D B S)、アセチルトリブチルサイトレート (A T B C) 及びエポキシ化大豆油 (E S B O) を合計で 6 . 0 0 質量部と、有機滑剤としてエルカ酸アמיד 0 . 0 8 質量部 (塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体 (1) に対して 8 0 0 p p m に相当する。) と、無機滑剤として炭酸カルシウム 0 . 1 5 質量部とを加えて混合し、コンパウンド (塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体樹脂組成物) を作製した。次いで、得られたコンパウンドを、真空圧を約 - 7 0 0 m m 水銀柱に調整した真空ホッパーを設置した 9 0 m m の単軸押出機に供給し、樹脂温度約 1 8 0 にて環状に溶融押出し、1 0 の冷却槽で急冷した後、室温にてインフレーション二軸延伸を行い、2 枚を重ねて厚さ 4 0 μ m (2 枚重ねた合計厚さ) のダブルフィルムにした後、幅 1 1 0 0 ~ 1 2 0 0 m m で巻き取り、その後幅 7 0 m m にスリットして包装用フィルムを作製した。

10

【 0 0 5 2 】

(実施例 2)

実施例 1 において、有機滑剤の種類及び配合量をステアリン酸モノアמיד 0 . 0 4 質量部に変更し、炭酸カルシウムの配合量を 0 . 1 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして包装用フィルムを作製した。

20

【 0 0 5 3 】

(実施例 3)

実施例 1 において、炭酸カルシウムの配合量を 0 . 2 0 質量部に変更し、更にエチレン・酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含量 3 3 質量 %) を 1 . 5 0 質量部配合した以外は、実施例 1 と同様にして包装用フィルムを作製した。

【 0 0 5 4 】

(実施例 4)

実施例 1 において、炭酸カルシウムの配合量を 0 . 3 0 質量部に変更し、更にエチレン・酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含量 3 3 質量 %) を 1 . 5 0 質量部配合した以外は、実施例 1 と同様にして包装用フィルムを作製した。

30

【 0 0 5 5 】

(比較例 1)

実施例 1 において、有機滑剤としてエルカ酸アמיד及び無機滑剤として炭酸カルシウムを無添加とした以外は、実施例 1 と同様にして包装用フィルムを作製した。

【 0 0 5 6 】

(比較例 2)

実施例 1 において、有機滑剤の種類及び配合量をステアリン酸モノアמיד 0 . 0 5 質量部に変更し、炭酸カルシウムを無添加とした以外は、実施例 1 と同様にして包装用フィルムを作製した。

40

【 0 0 5 7 】

(比較例 3)

重合するモノマーとして V D : V C = 8 1 : 1 9 (質量比) で混合し、重合初期温度 4 5 ~ 5 0 とし、次いで昇温し、重合後期温度 6 0 の条件にて懸濁重合を行って、塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体 (4) を得た。重合時間は 4 4 時間とした。得られた塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体 (4) のアセトン抽出量は 2 . 5 質量 % であった。塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体 (4) 1 0 0 質量部に対して、添加剤としてセバチン酸ジブチル (D B S)、アセチルトリブチルサイトレート (A T B C) 及びエポキシ化大豆油 (E S B O) を合計で 9 . 0 質量部と、有機滑剤としてステアリン酸アמיד 0 . 0

50

5 質量部（塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（4）の質量に対して800ppmに相当する。）と、無機滑剤として炭酸カルシウム0.10質量部とを加えて混合し、コンパウンド（塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体樹脂組成物）を作製した。このコンパウンドを用いて、実施例1と同様にして包装用フィルムを作製した。

【0058】

（比較例4）

重合するモノマーとしてVD:VC=81:19（質量比）で混合し、重合初期温度45~50とし、次いで昇温し、重合後期温度60の条件にて懸濁重合を行って、塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（2）を得た。重合時間は38時間とした。得られた塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（2）のアセトン抽出量は2.5質量%であった。また、重合するモノマーとしてVD:VC=71:29（質量比）で混合し、重合初期温度45~50とし、次いで昇温し、重合後期温度60の条件にて懸濁重合を行って、塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（3）を得た。重合時間は38時間とした。得られた塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（3）のアセトン抽出量は9.3質量%であった。塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（2）85質量部及び塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（3）15質量部に対して、添加剤としてセバチン酸ジブチル（DBS）、アセチルトリブチルサイトレート（ATBC）及びエポキシ化大豆油（ESBO）を合計で6.00質量部と、有機滑剤としてエルカ酸アמיד0.08質量部（塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（2）及び塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体（3）の合計質量に対して800ppmに相当する。）と、無機滑剤として炭酸カルシウム0.15質量部とを加えて混合し、コンパウンド（塩化ビニリデン 塩化ビニル共重合体樹脂組成物）を作製した。このコンパウンドを用いて、実施例1と同様にして包装用フィルムを作製した。

10

20

【0059】

実施例及び比較例の配合、及び評価結果を表1に示す。

【0060】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合	塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(1)	100	100	100	100	100	0	0
	塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(2)	0	0	0	0	0	0	85
	塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(3)	0	0	0	0	0	0	15
	塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(4)	0	0	0	0	0	100	0
	EVA	0	0	1.50	1.50	0	0	0
	ステアリン酸アミド	0	0.04	0	0	0	0.05	0
	エルカ酸アミド	0.08	0	0.08	0.08	0	0	0.08
	CaCO ₃	0.15	0.10	0.20	0.30	0	0	0.10
	DBS、ATBC及びESBO	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	9.00
	異物評価	○	○	○	○	○	○	△
評価結果	押出加工性	○	○	○	○	○	○	○
	EXTロードばらつき	○	○	○	○	○	○	○
	アセトン抽出率 [%]	7.8	7.8	7.5	7.5	8.0	7.8	2.1
	メタノール抽出率 [%]	5.6	5.9	5.5	5.4	5.9	5.9	8.2
	包装機械適性	○	△	○	△	×	×	○
	自動包装機械滑り適性	○	△	○	△	×	×	○
	二層間密着	>1200	>1200	>1200	>1200	>1200	436	161
	判定	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
	1200秒での未剥離長さ [mm]	75	77	83	85	79	-	-
	レトルト適性	0	0	0	0	-	-	0
酸素バリア性	レトルトパンク性 (通常条件)	0~2	0	0	0	-	nd	10~70
	レトルトパンク性 (虐待条件)	○	○	○	○	-	-	△
	酸素透過度(レトルト前)[cc/day/atm/m ²]	21	22	21	21	21	21	22
酸素透過度(レトルト後)[cc/day/atm/m ²]	25	nd	20	18	nd	30	nd	

※1:表中、「○」は評価対象ではないことを示す。

※2:表中、「nd」はデータが無いことを示す。

【0061】

各実施例は、いずれもアセトン抽出量が4.0質量%以上であり、押出加工性、包装機械適性、二層間密着、レトルト適性及び酸素バリア性が優れていた。比較例1は、有機滑剤及び無機滑剤を含有しなかったため、包装機械適性が実用不適となった。比較例2は、

有機滑剤を含有したが、無機滑剤を含有しなかったため、包装機械適性が実用不適となった。比較例 3 は、アセトン抽出量が 4 . 0 質量 % 未満であり、二層間密着評価において実用上問題が発生する可能性があるレベルとなった。比較例 4 は、アセトン抽出量が 4 . 0 質量 % 未満であり、レトルトパンク性（虐待条件）評価において実用上問題が発生する可能性があるレベルとなった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 8 L	31/04	(2006.01)	C 0 8 L 31/04	S
B 6 5 D	65/02	(2006.01)	B 6 5 D 65/02	E
B 2 9 K	105/02	(2006.01)	B 2 9 K 105:02	

(72)発明者 松崎 光浩
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

(72)発明者 持丸 智英
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

(72)発明者 松浦 悠三
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

Fターム(参考) 3E086 AA01 AB01 AD01 BA02 BA04 BA15 BA33 BB01 BB41 BB85
4F071 AA25 AB21 AC12 AF08 AF43 AF58 AH04 BA01 BB06 BB09
BC01 BC12
4F210 AA14 AB07 AB16 AB19 AG01 AH54 AR15 QA01 QC07 QG01
QG18 QK01 RA03 RC02 RG02 RG04 RG43
4J002 BD101 BF032 DE237 DJ007 DJ017 EH046 EP016 EP026 FD020 FD030
FD176 FD177 FD310 GG02