

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3931994号

(P3931994)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月23日(2007.3.23)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 27/08	(2006.01)	CO8L 27/08	
B29C 47/00	(2006.01)	B29C 47/00	
CO8J 5/18	(2006.01)	CO8J 5/18	CEU
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22	

請求項の数 19 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-532355</p> <p>(86) (22) 出願日 平成8年4月25日(1996.4.25)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP1996/001118</p> <p>(87) 国際公開番号 W01996/034050</p> <p>(87) 国際公開日 平成8年10月31日(1996.10.31)</p> <p>審査請求日 平成14年6月27日(2002.6.27)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願平7-127029</p> <p>(32) 優先日 平成7年4月27日(1995.4.27)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願平7-127030</p> <p>(32) 優先日 平成7年4月27日(1995.4.27)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 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</p> <p>(74) 代理人 弁理士 長濱 範明</p> <p>(72) 発明者 菅野 勝彦 福島県いわき市錦町中央3-15-3</p> <p>(72) 発明者 西本 由治 福島県いわき市中岡町1-3-19</p> <p>審査官 藤本 保</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物、そのフィルム、その押出加工方法、及びそのフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種の塩化ビニリデン共重合体からなる混合塩化ビニリデン樹脂(A)100質量部と、エチレンと酢酸ビニル共重合体(B₁)、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステルとの共重合体(B₂)およびMBS樹脂(B₃)から選ばれる少なくとも1種の共重合体(B)0.1~20質量部とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物であって、

混合塩化ビニリデン樹脂(A)が還元粘度0.048以上の塩化ビニリデン共重合体(A₁)50質量%以上と還元粘度0.048未満の塩化ビニリデン共重合体(A₂)50質量%未満とからなる(但し、両者の合計は100質量%)ことを特徴とする塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

10

【請求項2】

塩化ビニリデン共重合体(A₁)の還元粘度が0.052~0.080の範囲であり、塩化ビニリデン共重合体(A₂)の還元粘度が0.025~0.048未満の範囲であることを特徴とする請求項1記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項3】

塩化ビニリデン共重合体(A₁)の塩化ビニリデン組成割合が塩化ビニリデン共重合体(A₂)の塩化ビニリデン組成割合より大きいことを特徴とする請求項2記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項4】

20

塩化ビニリデン共重合体 (A_2) の還元粘度が 0.035 以上 0.045 未満であることを特徴とする請求項 2 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項 5】

塩化ビニリデン共重合体 (A_2) の還元粘度が 0.035 以上 0.045 未満であることを特徴とする請求項 3 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項 6】

塩化ビニリデン共重合体 (A_2) が混合塩化ビニリデン樹脂 (A) 合計 100 質量%のうち $3 \sim 25$ 質量%を占めることを特徴とする請求項 2 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項 7】

塩化ビニリデン共重合体 (A_2) が混合塩化ビニリデン樹脂 (A) 合計 100 質量%のうち $3 \sim 25$ 質量%を占めることを特徴とする請求項 3 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項 8】

塩化ビニリデン共重合体 (A_2) が塩化ビニリデンと塩化ビニルとの二元の共重合体であることを特徴とする請求項 6 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項 9】

塩化ビニリデン共重合体 (A_1) および塩化ビニリデン共重合体 (A_2) を構成する塩化ビニリデンと共重合可能な単量体が塩化ビニルであることを特徴とする請求項 8 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物から形成されたフィルム。

【請求項 11】

混合塩化ビニリデン樹脂 (A) の他に、塩化ビニリデン共重合体からなるリサイクル樹脂を混合塩化ビニリデン樹脂 (A) に対して $1 \sim 30$ 質量%含む請求項 1 記載の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物から形成されたフィルム。

【請求項 12】

熱収縮性を有する請求項 10 または 11 記載のフィルム。

【請求項 13】

請求項 12 記載のレトルト可能なフィルム。

【請求項 14】

少なくとも 2 種の塩化ビニリデン共重合体からなる混合塩化ビニリデン樹脂 (A) 100 質量部と、エチレンと酢酸ビニル共重合体 (B_1)、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステルとの共重合体 (B_2) および MBS 樹脂 (B_3) から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体 (B) $0.1 \sim 20$ 質量部とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を真空ホッパーを経由して押出機へ供給する押出加工方法であって

混合塩化ビニリデン樹脂 (A) が還元粘度 0.048 以上の塩化ビニリデン共重合体 (A_1) 50 質量%以上と還元粘度 0.048 未満の塩化ビニリデン共重合体 (A_2) 50 質量%未満とからなる (但し、両者の合計は 100 質量%) ものである押出加工方法。

【請求項 15】

塩化ビニリデン共重合体 (A_1) の還元粘度が $0.052 \sim 0.080$ の範囲であり、塩化ビニリデン共重合体 (A_2) の還元粘度が $0.025 \sim 0.048$ 未満の範囲であることを特徴とする請求項 14 記載の押出加工方法。

【請求項 16】

塩化ビニリデン共重合体 (A_2) が混合塩化ビニリデン樹脂 (A) 合計 100 質量%のうち $3 \sim 25$ 質量%を占めることを特徴とする請求項 15 記載の押出加工方法。

【請求項 17】

塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物が混合塩化ビニリデン樹脂 (A) 100 質量部に対して酸化チタン系顔料を $0.10 \sim 10$ 質量部含むことを特徴とする請求項 14 記載の

10

20

30

40

50

押出加工方法。

【請求項 18】

塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物が混合塩化ビニリデン樹脂(A)の他に、塩化ビニリデン共重合体からなるリサイクル樹脂を混合塩化ビニリデン樹脂(A)に対して1~30質量%含む請求項14記載の押出加工方法。

【請求項 19】

請求項14~18のいずれかに記載の押出加工方法により形成されたフィルム。

【発明の詳細な説明】

技術の分野

本発明は、塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物、その押出加工方法、それから形成されるフィルム、更には前記フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、混合塩化ビニリデン樹脂(A)と特定の共重合体(B)とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物、混合塩化ビニリデン樹脂(A)または塩化ビニリデン共重合体(A')と特定の共重合体(B)とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物の押出加工方法、それから形成される押出加工性、更には包装機械適性、耐寒性、ガスバリアー性に優れたフィルムに関する。

10

背景技術

一般に、塩化ビニリデン系共重合体は水蒸気や酸素などの気体の遮蔽性に優れた特性を持つので、押出加工され食品包装用フィルムなどに使用されている。しかし、通常の塩化ビニリデン系共重合体それ自体は熱安定性が悪く、熱分解しやすいので押出加工が不安定となり、その特性を生かした均質な包装用フィルムを得難い。そのため従来より以下のような種々の改良が提案されている。

20

特公昭40-16141号公報には塩化ビニリデン重合体とエチレンとビニルアルカノエート類との共重合体などの弾性物質またはゴム状体2~20重量%を含む成形用組成物が記載されている。特開昭55-108442号公報にはポリ塩化ビニリデン共重合体60~95重量%と、酢酸ビニル含有量5~18重量%でかつ熔融流れ約0.1~1.0dg/分のエチレンと酢酸ビニルとの共重合体約5~約40重量%とからなるフィルムが記載されている。特開昭62-72736号公報には塩化ビニリデンインターポリマーとオレフィンポリマーと相溶化性ポリマーとからなる溶融加工の可能なブレンドが記載されている。

30

特開平1-131268号公報には塩化ビニリデンコポリマー約70~約97重量%とアクリル酸またはメタクリル酸が約15~約3重量%が重合されているオレフィンコポリマー約30~約3重量%と酢酸ビニル約30~約3重量%が重合されているオレフィンコポリマー約0~約15重量%とを含むブレンドポリマーからなるインフレーションフィルムが記載されている。特公表3-503290号公報には塩化ビニリデンインターポリマーと約0.01~約0.5重量%の酸化ポリエチレン、酸化ポリプロピレンもしくはそれらの混合物、約0.01~約2重量%のエチレン-ビニルアセテートコポリマー、約0.005~約1重量%のパラフィンワックスおよび約0.1~約3重量%のエポキシ化油もしくは樹脂からなる群から選ばれた押出助剤を含む添加剤の組み合わせにより押し出し適性を改良する方法が提案されている。特開平3-35043号公報には低重量平均分子量の塩化ビニリデンコポリマーと加工助剤約0.01~6重量%の組成物が提案されている。米国特許第4,798,751号には共重合体の組成の異なる塩化ビニリデン系共重合体の混合物が提案されている。

40

特開昭61-120719号公報には塩化ビニリデン-メチルアクリレート系共重合体のメチルアクリレート成分の含量と共重合体の重量平均分子量(7万~25万)と分子量2万以下の共重合体含有率とを規定した塩化ビニリデン-メチルアクリレート系共重合体を用いることを特徴とした溶融押し出し法を用いた成形加工方法の改良が提案されている。しかし、以上のように塩化ビニリデン共重合体の押出加工性を改良するために種々樹脂や添加剤を混合すると、包装機械適性、耐寒性、ガスバリアー性等のフィルムに要求される他のフィルム特性を低下させることが多く、これら諸特性を具備した塩化ビニリデン系樹

50

脂が要望されている。

塩化ビニリデン共重合体樹脂の押出加工性の改良手段として、樹脂の発熱を抑制する方法が採用される。それには、例えば樹脂の重合度を小さくしたり、添加剤を多く使用することが考えられる。樹脂の重合度を小さくするとPVC（塩化ビニリデン共重合体の略称）自体が脆化し、耐寒性が低下する。また、添加剤を多く使用すればガスバリアー性が低下する。

また塩化ビニリデン共重合体樹脂の押出加工性は包装機械適性と密接に関係する。押出加工性が劣る樹脂では押し出しモーター負荷の変動が大きくなり、押し出し量に斑が発生し、流れ方向のフィルムの厚み斑を生じる。このようなフィルムを包装機械にかけると、フィルムが薄すぎる部分ではシールするとき熔融し過ぎてピンホール破袋となり、フィルムが厚すぎる部分ではシールされないトラブルが発生する。また押し出し時にダイ流出口より分解物が流出し、フィルム中に分散したこれら分解物が高周波溶着可能な包装機械のシール電極の導通を誘発し、スパークによりフィルムを微小破壊しピンホールとなる。またダイ流出口に付着する分解物により部分的に押出量が変化し、フィルムの巾方向の部分的な厚み斑が生じ、シール部が溶着しなくなったり、フィルムが均等に走行しなくなってシールができない等の要因となる。

本発明は、上記のような問題点を改善し押出加工性に優れ、包装機械適性、耐寒性、ガスバリアー性に関してバランスのとれたフィルムを与える塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物、塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を用いた押出加工方法、それから得られるフィルム、さらにそのフィルムの製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、還元粘度の異なる特定の塩化ビニリデン共重合体を特定割合で混合した混合塩化ビニリデン樹脂（A）と特定の共重合体（B）とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物が押出加工性に優れ、それから形成されたフィルムが包装機械適性、耐寒性、ガスバリアー性に関してバランスの優れたものであること、また塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物からフィルムを形成する際に真空ホッパーを使用することにより、上記の特性を一層向上させることが可能であることを見出し本発明に至った。

すなわち本発明は、少なくとも2種の塩化ビニリデン共重合体からなる混合塩化ビニリデン樹脂（A）100質量部とエチレンと酢酸ビニル共重合体（B₁）、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステルとの共重合体（B₂）およびMBS樹脂（B₃）から選ばれる少なくとも1種の共重合体（B）0.1～20質量部とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物であって、

混合塩化ビニリデン樹脂（A）が還元粘度0.048以上の塩化ビニリデン共重合体（A₁）50質量%以上と還元粘度0.048未満の塩化ビニリデン共重合体（A₂）50質量%未満とからなる（但し、両者の合計は100質量%）ことを特徴とする塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物およびそれから形成されるフィルムを提供するものである。

本発明は、少なくとも2種の塩化ビニリデン共重合体からなる混合塩化ビニリデン樹脂（A）100質量部と、エチレンと酢酸ビニル共重合体（B₁）、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステルとの共重合体（B₂）およびMBS樹脂（B₃）から選ばれる少なくとも1種の共重合体（B）0.1～20質量部とからなる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を真空ホッパーを経由して押出機へ供給する押出加工方法であって、

混合塩化ビニリデン樹脂（A）が還元粘度0.048以上の塩化ビニリデン共重合体（A₁）50質量%以上と還元粘度0.048未満の塩化ビニリデン共重合体（A₂）50質量%未満とからなる（但し、両者の合計は100質量%）ものである押出加工方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の第一について詳述する。

本発明で使用する塩化ビニリデン共重合体（A₁）および塩化ビニリデン共重合体（A₂）は、塩化ビニリデンと塩化ビニリデンに共重合可能な少なくとも1種のモノエチレン系不

10

20

30

40

50

飽和単量体との共重合体である。共重合体のモノエチレン系不飽和単量体の含量は約40～約2質量%、押出加工性とガスバリアー性とのバランスから好ましくは約35～約4質量%である。モノエチレン系不飽和単量体としては塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、アクロレイン、アリルエステルおよびエーテル、ブタジエン、クロロプレンを挙げることができる。塩化ビニリデン共重合体(A₁)および(A₂)はこれらモノエチレン系不飽和単量体を二種以上共重合させた三元以上の共重合体であってもよい。前記モノエチレン系不飽和単量体の中では、好ましくは塩化ビニル、アルキル基の炭素数1～8個を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートが挙げられ、塩化ビニルであることが押出加工性とガスバリアー性のバランスを取りやすいので、さらに好ましい。

10

塩化ビニリデン共重合体(A₁)と塩化ビニリデン共重合体(A₂)とを押出機内部で均一溶解しやすくして、成形フィルムの品質上好ましくない樹脂の分解、未溶解などにより生成するフィッシュアイの発生を低減させるため、(A₁)と(A₂)とは同種の共重合成分であることが好ましい。例えば塩化ビニリデン共重合体(A₁)が塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体であれば、塩化ビニリデン共重合体(A₂)も塩化ビニリデンと塩化ビニルとの共重合体であることが好ましい。さらに好ましくは、塩化ビニリデン共重合体(A₁)と塩化ビニリデン共重合体(A₂)はそれぞれ塩化ビニリデンと塩化ビニルとの二元共重合体であることが樹脂の均一な溶解のために好ましい。また、塩化ビニリデン共重合体(A₁)の塩化ビニリデンの組成割合が塩化ビニリデン共重合体(A₂)の塩化ビニリデンの組成割合より大きいことは押出加工性、フィルムの耐寒性の点で好ましい。

20

前記塩化ビニリデン共重合体(A₁)は還元粘度が0.048以上であることがよく、0.048～0.080の範囲のものが好んで用いられる。レトルト食品などの包装体用フィルムには塩化ビニリデン共重合体(A₁)の還元粘度が0.052～0.080、さらに好ましくは0.055～0.075の範囲であることが包装機械適性、耐寒性、延伸加工性の点から望ましい。

塩化ビニリデン共重合体(A₂)は好ましくは還元粘度が0.048未満であり、更に好ましくは0.025～0.048未満、特に0.035～0.045未満であることがフィルムの耐寒性、塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物の押出加工性の点から好ましい。塩化ビニリデン共重合体(A₂)は押出機内での発熱を抑えてダイ流出口での樹脂の付着分解の低減、押出機のモーター負荷の変動減少などの押出加工性の改善に寄与するが、耐寒性とのバランスから塩化ビニリデン共重合体(A₂)の混合割合は塩化ビニリデン共重合体の合計100質量%に対して好ましくは50質量%未満、更に好ましくは3～25質量%、最も好ましくは5～25質量%の範囲である。

30

共重合体(B)はエチレンと酢酸ビニル共重合体(B₁)、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステル(特に、炭素数1～4個を持つアルキルエステル)との共重合体(B₂)およびMBS樹脂(B₃)から選ばれる少なくとも1種である。前記共重合体(B₁)および(B₂)としては、エチレン含量65～85質量%、より好ましくは75～80質量%の範囲にあるものである。成形フィルムの透明性を維持するために、これらのエチレン含量が85質量%以下であることが好ましく、押出機モーター負荷の安定性および成形フィルムのガスバリアー性の点からエチレン含量65質量%以上が好ましい。共重合体(B)が混合物の場合には、混合塩化ビニリデン樹脂(A)との相溶性を上げる目的で、エチレン含量65質量%未満の共重合体(B₁)または(B₂)を少量添加することができる。

40

MBS樹脂は特公昭46-19550号公報に記載されているブタジエン単独重合体またはブタジエンを主とし、これとスチレン、メタクリル酸エステル、アクリルニトリル、塩化ビニリデンの何れか単独またはそれらの任意の混合物との共重合体であり、ゴム成分50～80重量部を含むラテックスにメチルメタクリレート、スチレン、塩化ビニリデンの

50

単独またはそれらの任意の混合物50乃至20重量部をこれと共重合可能な架橋剤0.01~5重量部の存在下に後重合して得たゴムプラスチック成分を含む呉羽化学工業(株)製BTA-IVSS等が挙げられる。

塩化ビニリデン共重合体(A₁)と塩化ビニリデン共重合体(A₂)との混合塩化ビニリデン樹脂(A)に、共重合体(B)を添加混合すると、得られるフィルムの耐寒性が改善される。両者の混合割合は混合塩化ビニリデン樹脂(A)100質量部に対して共重合体(B)0.1~20質量部の範囲であり、好ましくは0.5~5質量部、さらに好ましくは0.7~1.5質量部の範囲である。共重合体(B)の混合割合が20質量部より多いと押出機のモーター負荷が変動し不安定になり、さらにダイ流出口の付着分解物が多くなるなどの押し出し加工性が低下する。逆に混合量が0.1質量部より少ないと分解物の流出が増え、また得られるフィルムの耐寒性の維持が難しくなる。

塩化ビニリデン共重合体(A₁)の混合割合は塩化ビニリデン共重合体の合計100質量%に対して好ましくは50質量%以上、更に好ましくは75~97質量%、最も好ましくは75~95質量%の範囲であり、残りは塩化ビニリデン共重合体(A₂)である。共重合体(B)の混合割合は塩化ビニリデン共重合体(A₂)より少ない方が好ましい。塩化ビニリデン共重合体(A₁)に共重合体(B)を適量混合しても押出機のモーター負荷が変動することがあるが、塩化ビニリデン共重合体(A₂)を含む混合塩化ビニリデン共重合体(A)により改善することができる。特に顔料が配合されるフィルムの場合、塩化ビニリデン共重合体(A₂)/共重合体(B)の混合比が1.5~10であると摩擦による擦れからフィルム表面の色落ち現象を抑えることができる。

共重合体(B)のASTM D-1238改によるメルトインデックス(MI)は押出加工性、ガスバリアー性の点から約3以上が好ましい。通常、5~40g/分、好ましくは10~30g/分のものである。MI30g/分の重量平均分子量は約11万程度である。本発明の塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物には公知の可塑剤、熱安定剤、加工助剤、光安定剤、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。具体的にはジオクチルフタレート、アセチルトリブチルサイトレート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケートおよびジイソブチルアジペート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ化油および樹脂、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、酸化マグネシウムおよびカルシウムヒドロキシホスフェート、酸化ポリエチレン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、モンタンエステルワックスなどのワックス類等の可塑剤、熱安定剤、加工助剤、滑剤として作用のあるもの、更には酸化ケイ素、炭酸カルシウム等のフィラー、および、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等の界面活性剤など、各種添加剤が挙げられる。酸化チタン系顔料はソーセージなどの食品内容物の紫外線による変色防止に効果があるが、ダイ流出口の付着分解を増加させる。しかし、この付着分解は真空ホッパーを使用して押出すと効果的に低減されるので、0.10~10質量部迄の多量に添加することが可能になった。

前記添加剤の内、可塑剤と安定剤は混合塩化ビニリデン樹脂(A)100質量部に対して、約1~約10質量部、好ましくは2~6質量部の範囲で添加する。これらの添加剤は、その一部を塩化ビニリデン共重合体(A₁)または(A₂)の重合中に加えてもよい。添加剤は押出時には塩化ビニリデン共重合体に吸着または吸収され、押出加工性に寄与するが、フィルム成形後は共重合体(B)に移行しフィルムのガスバリアー性を向上させるので押出加工性とのバランスがとれたフィルムが得られる。可塑剤や熱安定剤以外の添加剤は必要に応じて使用するのが好ましい。

塩化ビニリデン共重合体(A₁)、塩化ビニリデン共重合体(A₂)、共重合体(B)および添加剤の混合方法は特に制限されるものではなく、従来の方法が適用できる。例えば、2本ロール機による混練、羽根ブレンダーやリボンブレンダー等のブレンダーによる混合、ヘンシェル高速ミキサーによる混合などにより、また60を超る加熱混合方式または60以下の低温混合方式の何れでも適用できる。

また、塩化ビニリデン共重合体(A₁)、塩化ビニリデン共重合体(A₂)および必要に応

10

20

30

40

50

じて添加される上述の添加剤を予め混合しておき、この混合塩化ビニリデン樹脂(A)に共重合体(B)を混合してもよい。その際には、混合樹脂温度が約60以下、好ましくは50から室温の温度範囲で混合することが、得られる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物の均質性の点から好ましい。

混合装置としてはヘンシェル高速ミキサー、羽根ブレンダー、リボンブレンダー等の公知の乾燥混合装置が挙げられる。また、塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を押し出す直前に押出機の機上ホッパー装置内でスクリーフィーダーなどを使用してこれらの原料を混合する方法もあるが、60以下の温度で混合することによりダイ流出口で樹脂の付着による分解物の発生、樹脂の着色や分解物流出などを低減できる。また60以下の温度で混合する方法とエチレン含量が少ない共重合体(B)を含むこと、あるいは前記ワックス類を添加することなどの組み合わせで混合樹脂の粉体のブロッキングを防ぎ、押出加工時の粉体のスクリーへの食い込み斑を防止し、モーター負荷の変動、押し出し量の変動を更に小さく改善できる。混合により得られた塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物は粉体のまま、あるいはペレットの形状で押出加工され、フィルムの成形に使用される。

塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物の均質化のため必要に応じて添加する上述の可塑剤、熱安定剤、加工助剤、光安定剤、顔料、滑剤、抗酸化剤、フィラー、界面活性剤等から選ばれる添加剤は、共重合体(B)を加える以前に予め塩化ビニリデン共重合体(A₁)と塩化ビニリデン共重合体(A₂)との混合塩化ビニリデン樹脂(A)に添加混合しておくことが好ましい。これにより、共重合体(B)に添加剤が局所的に吸収あるいは吸着されるのを抑え、ダイ流出口の付着分を減少させることができる。塩化ビニリデン共重合体の回収粉砕物(リサイクル樹脂)を混合塩化ビニリデン樹脂(A)に混合してリサイクルすることができる。この時の粉砕品の混合割合は混合塩化ビニリデン樹脂(A)に対して1~50質量%、好ましくは1~30質量%程度である。

本発明の前記塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物は、溶融押出して延伸あるいは未延伸フィルム、シートなどに成形される。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適用できる。延伸、特に好ましくは二軸延伸により配向して得られるフィルムは熱収縮性を有し、またはレトルト可能な耐熱性フィルムとして好適に用いられる。延伸倍率としては縦方向に2.0~4.5倍、横方向に3.0~5.0倍が好ましい。フィルム厚さはシングルフィルムとして5~30μm、好ましくは10~25μmである。用途によりダブルフィルムとしても使用される。通常、熱収縮率は縦、横ともに約30~約60%(120グリセリン浴, 3分)である。食品包装用としての主な使用方法は、インフレーション後、2枚を重ねてダブルフィルムとしてフィルム両端の耳の部分のスリットし、包装機械で円筒状にしながらシールし、内容物を充填し、両端をグリップした包装体を得るのに使われる。またレトルト条件は120(加圧0.245MPa)20分である。また、本発明のフィルムを同種の樹脂または塩化ビニリデン共重合体と共押出加工が可能な他の樹脂や樹脂組成物からなるフィルムと積層しても差し支えない。

本発明の第二は塩化ビニリデン共重合体(A')を含む樹脂組成物の押出加工方法に関するものである。塩化ビニリデン共重合体(A')を含む樹脂組成物を押出加工するに際し、該樹脂組成物を真空ホッパーを經由して押出機へ供給することが特徴であり、これにより押出加工性が向上する。すなわち、真空ホッパーを使用することによりダイ流出口での樹脂の付着分解、樹脂の着色および分解物の流出などの低減、インフレーション成形時のバブルの破裂の減少などに効果がある。真空ホッパーの真空度は、水銀柱-500mm以下、好ましくは-600から-755mmの範囲である。このような条件に設定された真空ホッパーを經由して該樹脂組成物を押出機へ供給することにより、押出加工性を向上できる。塩化ビニリデン共重合体(A')は特に限定はしないが、好ましくは還元粘度0.048以上の塩化ビニリデン共重合体(A₁)50質量%以上と還元粘度0.048未満の塩化ビニリデン共重合体(A₂)50質量%未満との混合塩化ビニリデン樹脂(A)(但し、両者の合計は100質量%)または還元粘度が0.045以上である塩化ビニリデン共重合体(A₃)から選ばれることが望ましい。還元粘度が0.045以上である塩化

10

20

30

40

50

ビニリデン共重合体 (A₃) は還元粘度 0.045 から 0.080 の範囲のものが好んで用いられる。また、好ましくは塩化ビニリデン共重合体 (A') 100 質量部に対して、少なくとも1種の共重合体 (B) を 0.1 ~ 20 質量部を加えるとよい。なお、真空ホッパーを使用するのでダイ流出口の付着分解が低減され、酸化チタン系顔料の使用は効果的である。

本発明の第三は、塩化ビニリデン共重合体 (A'') を含む樹脂組成物を調製する工程と本発明の第二である前記塩化ビニリデン共重合体 (A') を含む樹脂組成物の押出加工方法とからなるフィルムの製造方法を提供するものである。

すなわち、還元粘度が 0.045 以上である塩化ビニリデン共重合体 (A₃) または還元粘度 0.048 以上の塩化ビニリデン共重合体 (A₁) 50 質量% 以上と還元粘度 0.048 未満の塩化ビニリデン共重合体 (A₂) 50 質量% 未満との混合塩化ビニリデン樹脂 (A₄) (A₁ と A₂ の合計は 100 質量%) から選ばれた塩化ビニリデン共重合体 (A'') 100 質量部と、エチレンと酢酸ビニル共重合体 (B₁)、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのアルキルエステルとの共重合体 (B₂) および MBS 樹脂 (B₃) から選ばれる少なくとも1種の共重合体 (B) 0.1 ~ 20 質量部を加えるに際し、これら原料樹脂の温度を 60 以下、好ましくは 50 から室温の範囲で混合する工程と、得られた塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を真空ホッパーを經由して押出機へ供給する工程とからなるフィルムの製造方法である。真空ホッパーの下部に連結された溶融押出機を経て公知の方法で延伸され、または延伸されずにフィルム、シートなどに成形される。真空ホッパーの真空度は、本発明の第二の押出加工方法の発明で説明した通りである。フィルムの成形方法は前記のような公知の方法が適用できる。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適用できる。延伸配向して得られるフィルム、特に二軸延伸フィルムは良好な熱収縮性を有し、またはレトルト可能な耐熱性フィルムとして好適に用いられる。本発明の二軸延伸フィルムの熱収縮率は、試験片で測定して縦、横ともに約 30 ~ 約 60 % (120 グリセリン浴, 3分) である。レトルト条件は 120 (加圧 0.245 MPa) 20分である。フィルム厚さはシングルで 5 ~ 30 μm、好ましくは 10 ~ 25 μm である。また、本発明により得られるフィルムを同種の樹脂または他の樹脂からなるフィルムと積層しても差し支えない。本発明の第一にかかる塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物は比較的均質であり、このことが押出加工性や延伸性を安定維持させる。このように本発明の第三にかかるフィルムの製造方法によれば、溶融押出機への塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物の供給が安定に行われるので、押出機のモーターの負荷の変動、押出量の変動が小さく抑えられる。これによりダイ流出口での樹脂の付着分解、樹脂の着色および分解物の流出などの低減、インフレーション成形時のバブルの破裂の減少などの押出性がさらに改善される。また、これらの塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物をガスバリア層に配置して、共押出法、ラミネート法により多層フィルム、シートにすることができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

(測定方法)

還元粘度：塩化ビニリデン共重合体の 1 g を 50 c c のテトラヒドロフランに加え、40 で溶解し、濾過後メタノールによりポリマーを析出させ洗浄乾燥する。この乾燥ポリマー 80 mg を精秤し、30 のシクロヘキサノン 20 c c を加え、70 で 60 分間加熱溶解させ、室温で冷却後濾紙で濾過し、溶液粘度測定試料とする。シクロヘキサノン溶液 5 c c をウベローデ粘度計に入れ、30 の恒温槽に 5 分間放置後、通常の操作法で流下秒数を測定し、次式により還元粘度を求めた。

$$\text{還元粘度} = (1/4) \times \{ (T_2 / T_1) - 1 \}$$

T₁ : 30 のシクロヘキサノンの流下秒数

T₂ : 30 のシクロヘキサノン試料溶液の流下秒数

酸素ガス透過性：酸素ガス透過度測定装置 (Modern Control 社製 Ox - t

10

20

30

40

50

r a n 2 / 2 0) を用いて 3 0 、 1 0 0 % 相対湿度で測定した。単位は $c m^3 / m^2 / d a y / a t m$ であり、ダブルフィルムで測定した。

耐寒性試験：フィルム脆化温度試験機（呉羽 - 野上式）を用いて試験した。測定温度に 2 3 秒間保持した幅 3 0 m m、長さ約 5 0 0 m m にカットしたダブルフィルムの一方の端を内部に伝熱媒体を流し測定温度に調製した上下 2 個のフィルム保持板の間に挟む。下側フィルム保持板にはフィルム保持板の下側から先端部 $R = 1 . 5 m m$ 、3 m m の突き上げピンの先端が貫通する穴が設けられており、上側保持板には下側フィルム保持板を貫通した突き上げピンの先端部を受ける凹状の受け孔が設けられている。フィルムの下側面から突き上げピンを衝撃力 $4 . 4 k g \cdot m / s e c$ 、突き上げスピード $0 . 9 2 m / s e c$ でフィルム面に向けて突き上げ、フィルムの破壊の有無を調べる。フィルムに穴が開いていたら破壊と判定する。突き上げは 2 3 秒間に 1 回動作するとフィルムの新しい面が供給される。突き上げ回数は各測定温度で 5 回ずつ行う。測定温度で全試料が破壊しない（破壊率 0 %）温度から 2 間隔で温度を変えて測定し、全ての試料が破壊する（破壊率 1 0 0 %）温度まで測定し、次式によりフィルムの 5 0 % 破壊温度（ T_b ）を求める。

$$T_b = T_{100} + B \{ (A / 100) - 0.5 \}$$

T_{100} ：試験品が 1 0 0 % 破壊する温度（ ）

B：測定温度間隔（ 2 ）

A：総破壊数 / 総測定数（ % ）

色落ち試験：染色摩擦堅ろう度試験機（東洋精機製作所）を使用し試験を行った。3 5 N の荷重でラード付きガーゼをダブルフィルムの片方の表面に押し付け、3 0 c m / m i n の速度と 1 0 0 回の往復摩擦運動を行い色差計（ミノルタ製 C R - 2 0 0）によりガーゼに着色した度合いを無地のガーゼと比較測定し、色差 E で表した。

分解物流出：フィルム中の長さ約 1 m m 以上の大きさの分解物を目視観察で検出した。「少」は原反 1 5 0 0 m 当たり 1 0 個未満を表し、「やや目立つ」は原反 1 5 0 0 m 当たり 1 0 ~ 1 5 個未満を表し、「目立つ」は原反 1 5 0 0 m 当たり 1 5 個以上を表す。

包装機械適性：フィルム供給部、高周波シール部、自動充填部、結紮部が一体化された自動充填結紮装置（呉羽型 K A P 5 0 0 型、呉羽化学工業（株）社製）に折幅が 4 0 m m になるようにスリットしたダブルフィルムを掛け、高周波シールによりセンターシールした円筒状フィルムに充填物として水を充填し、両端を金属ワイヤでクリップした包装体を得た。そのときのシール部の状態、シール電極のスパーク発生状況を観察した。「安定」は包装機械を 3 0 m / 分のシール速度で運転中、運転時間 5 0 分間にシールに起因するトラブルおよびスパークの発生が認められないこと、「やや不安定」は、フィルムが部分的に薄く、シール線が溶融しすぎている個所が 5 0 分間に 1 ~ 2 回の頻度で発生したこと、「ややスパーク」はスパークが 5 0 分間に 1 ~ 2 回の頻度で発生したことを示し、「スパーク」はスパークが 5 0 分間に 3 回以上の発生を示す。

着色：「目立」とはフィルムの黄色味が強く、分解臭がする。「少」とはフィルム着色が目立たない。「やや目立」とは「目立」と「少」の間の着色程度を表す。

（実施例 1）

還元粘度 0 . 0 6 1 の塩化ビニリデン（V D） - 塩化ビニル（V C）共重合体（懸濁重合による塩化ビニリデン / 塩化ビニル質量比：V D / V C = 8 0 / 2 0）{ 以下 P V D C 1 と呼ぶ } 8 5 質量 %、還元粘度 0 . 0 4 0 の塩化ビニリデン - 塩化ビニル共重合体（懸濁重合による塩化ビニリデン / 塩化ビニル質量比：V D / V C = 7 5 / 2 5）{ 以下 P V D C 5 と呼ぶ } 1 5 質量 % の混合物に添加剤としてエポキシ化アマニ油、セバシン酸ジブチルを合計で塩化ビニリデン共重合体の合計量 1 0 0 質量部に対して 5 . 5 質量部、抗酸化剤、滑剤、赤色顔料を合計 3 質量部加え、混合し冷却した後、M I（メルトインデックス）= 1 5、酢酸ビニル含量 2 5 % のエチレンと酢酸ビニル共重合体（E V A 1 と呼ぶ）を塩化ビニリデン共重合体の合計量 1 0 0 質量部に対して 1 . 5 質量部を加えて 3 0 の温度で混合し、コンパウンド（塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物）を作製した。ついで直径 9 0 m m の押出機で、真空ホッパーの真空圧約 - 6 8 0 m m 水銀柱にして環状に押し出した後、常法によって 1 0 の冷却槽で急冷し、2 0 の温水浴槽を通過させ、2 組

10

20

30

40

50

の回転表面速度の異なるピンチロール間で空気を圧入して膨張させ、長手方向に2.8倍、幅方向に3.7倍に延伸配向させた。得られたフィルムの厚みはシングルで20 μ mであった。

(実施例2)

真空ホッパーを使用しないことを除いて実施例1と同様に行った。

(実施例3)

PVDC1を80質量%、PVDC5を20質量%、MI=15、酢酸ビニル含量28%のエチレンと酢酸ビニル共重合体(EVA2と呼ぶ)3質量部(塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の合計量100質量部に対して)と変更したことを除いて実施例1と同様に行った。

10

(実施例4)

実施例1のEVA1に代えてBTA-IVSS(呉羽化学工業(株)製MBS樹脂)1.5質量部を使用したことを除いて実施例1と同様に行った。

(比較例5)

還元粘度0.057の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(懸濁重合による塩化ビニリデン/塩化ビニル質量比:VD/VC=78/22){以下PVDC2と呼ぶ}100質量部に対し、EVA2を3質量部使用したことを除いて、実施例1と同様に行った。

(比較例6)

還元粘度0.047の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(懸濁重合による塩化ビニリデン/塩化ビニル質量比:VD/VC=80/20){以下PVDC3と呼ぶ}100質量部に対し、EVA2を3質量部使用したことを除いて、実施例1と同様に行った。

20

(比較例7)

PVDC1を100重量部に対して、EVA2を1.5重量部使用したことを除いて実施例1と同様に行った。

(比較例1)

真空ホッパーを使用しないことを除いて実施例5と同様に行った。

(比較例2)

真空ホッパーを使用せずEVA2の3質量部を70 $^{\circ}$ Cで加熱混合することを除いて実施例5と同様に行った。

(比較例3)

還元粘度0.044の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体(懸濁重合による塩化ビニリデン/塩化ビニル質量比:VD/VC=80/20){以下PVDC4と呼ぶ}100質量部、MI=3の酢酸ビニル含量10%のエチレンと酢酸ビニル共重合体(EVA3と呼ぶ)を25質量部使用し、真空ホッパーを使用しないことを除いて、実施例1と同様に行った。延伸成形が難しく、包装機械適性や耐寒性の試験をするに十分なサンプルが得られなかった。

30

(比較例4)

PVDC3を85質量%、PVDC5を15質量%、添加剤としてエポキシ化アマニ油、セバシン酸ジブチルを合計で5.5質量部、抗酸化剤、滑剤、赤色顔料の合計3質量部を混合しコンパウンドを作製し、直ちにこのコンパウンドを常圧のホッパーへ移し、押出機へ供給したことを除き実施例1と同様に処理した。実施例および比較例の試験結果を表-1および表-2に示した。

40

なお、以下の方法で測定した熱収縮率は縦横共に40~50%であり、実施例および比較例との差は認められなかった。熱収縮率は、各実施例および比較例で得たダブルフィルムを縦方向、横方向共に10cmの長さに切り取り、この試験片を120 $^{\circ}$ C、グリセリン浴に3分保持後取り出し、縦横の長さを測定し、もとの長さに対する変化率を%で示した。また、水充填した包装体をレトルト缶内で加熱殺菌した時の破袋は1~2本/1000本であった。この値は比較例および参考例と比して差が認められないものであった。

表-1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	5	6	7
組成(質量部)							
PVDC1	85	85	80	85			100
PVDC2					100		
PVDC3						100	
PVDC5	15	15	20	15			
EVA1	1.5	1.5					
EVA2			3		3	3	1.5
BTAIVSS				1.5			
製法*1							
低温混合	○	○	○	○	○	○	○
真空ホッパー	○		○	○	○	○	○
押出加工							
モーター負荷変動%	約2	約3	約3	約2	約5	約5	約6
ダイ掃除(回/日)	1	4	1.5	1.5	2	3	3
分解物流出	少	やや 目立	少	少	やや 目立	やや 目立	やや 目立
フィルム特性							
包装機械適性	安定	やや スパーク	安定	安定	やや 不安定	やや 不安定	やや 不安定
耐寒性(°C)	約4	約4	約3	約3	約6	約9	約7
ガスバリア性①*2	25	25	28	25	27	27	27
ガスバリア性②*3	32	32	35	33	36	36	35
色落ち△E	7	7	5	7	24	24	24

*1: ○は「実施」または「使用」を表す。

*2: レトルト前の酸素ガス透過性である。

*3: レトルト後の酸素ガス透過性である。

10

20

30

表-2

	比較例			
	1	2	3	4
組成(質量部)				
PVDC 2	100	100		
PVDC 3				85
PVDC 4			100	
PVDC 5				15
EVA 2	3	3		
EVA 3			25	
製法*1				
低温混合	○		○	
真空ホッパー				
押出加工				
モーター負荷変動(%)	約5	約10	約10	約3
ダイ掃除(回/日)	6	7	6	6
分解物流出	目立	目立	目立	目立
フィルム特性				
包装機械適性	スパーク	スパーク	*4 --	やや スパーク
耐寒性	6	6	--	14
ガスバリアー性①*2	27	27	120	60
ガスバリアー性②*3	36	35	--	100
色落ち△E	25	25	20	10

- *1: ○は「実施」または「使用」を表す。
 *2: レトルト前の酸素ガス透過性である。
 *3: レトルト後の酸素ガス透過性である。
 *4: 包装機械適性及び耐寒性、レトルト後のガスバリアー性は測定出来なかった。

産業上の利用可能性

本発明により、押出加工性(例えば押出量の変動の低減、ダイ流出口での樹脂の分解物付着性の減少、インフレーション成形時のバブル破壊の減少)に優れ、包装機械適性(自動充填結紮装置にかけた際にフィルムの厚み斑によるシール不良、フィルム中の分解物のスパークによる破袋等が起こり難くシール工程が安定して操業できる)、耐寒性、ガスバリアー性に関してバランスのとれたフィルムを与える塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物が得られる。また、塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を真空ホッパーを經由して押出機へ供給する押出方法および前記塩化ビニリデン共重合体含有樹脂組成物を調製する工程とその押出加工方法とからなるフィルムの製造方法により、押出加工性の改良効果をより一層向上させることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭55-108442(JP,A)
実開平04-024324(JP,U)
特開平03-169611(JP,A)
特公昭61-049091(JP,B1)
特開平06-192523(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

- C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
C08J 5/18