

(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2006-274014

(P2006-274014A)

(43) 公開日 平成18年10月12日(2006. 10. 12)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
C O 8 J	9/00	(2006.01)	C O 8 J	9/00	C E S A
C O 8 L	23/04	(2006.01)	C O 8 L	23:04	4 F O 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-94660 (P2005-94660)	(71) 出願人	000003182
(22) 出願日	平成17年3月29日 (2005. 3. 29)		株式会社トクヤマ
			山口県周南市御影町 1 番 1 号
		(72) 発明者	尾崎 大介
			山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トク
			ヤマ内
		(72) 発明者	河村 英俊
			山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トク
			ヤマ内
		F ターム (参考)	4F074 AA17 AA18 AA20 AA21 AA22
			AA23 AA25 AC17 AC26 AD13
			AG01 AG03 CA03 CA06 CC02Y
			DA08 DA10 DA23 DA24

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた防水透湿性を有し、かつ高い耐候性と耐光性をも兼ね備えたポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法を提供する

【解決手段】ポリエチレン系樹脂100質量部、無機充填剤50～100質量部、酸化チタン0.5～20質量部、及びヒンダードアミン系光安定剤0.2～5質量部からなるフィルムを延伸して多孔化する多孔質フィルムの製造方法であって、前記フィルムを2軸方向に延伸し、かつ延伸時の面積延伸倍率が2.0倍を超え3.5倍以下であることを特徴とするポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレン系樹脂 100 質量部、無機充填剤 50～100 質量部、酸化チタン 0.5～20 質量部、及びヒンダードアミン系光安定剤 0.2～5 質量部を含んでなるフィルムを延伸して多孔化する多孔質フィルムの製造方法であって、前記フィルムを 2 軸方向に延伸し、かつ延伸時の面積延伸倍率が 2.0 倍を超え 3.5 倍以下であることを特徴とするポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリエチレン系多孔質フィルムの新規な製造方法に関する。詳しくは、建材用途、農業用途、廃棄物処理用途等の屋外で使用する多孔質フィルムの製造方法であって、より耐候性および耐光性が改良されたポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、水蒸気などの気体透過性（透湿性）や液体防漏性を併持した多孔質フィルムは、紙オムツや生理用ナプキンなどの衛生材料、乾燥剤や使い捨てカイロなどの機能包装材料、使い捨て手袋や雨合羽などの簡易衣料、ハウスラップなどの防水建材、マルチ農法 20
用シートなどの農業用途、堆肥被覆シートなどの廃棄物処理用途などに広く使用されている。とくに、防水建材、農業用途、廃棄物処理用途は、多孔質フィルムの防水と透湿との性能の有用性が認知されるに従って、様々の使用方法が開発されている。

【0003】

こうした多孔質フィルムの最も汎用的な製造方法は、充填剤を充填した樹脂組成物を押出機で熱熔融させてフィルム成形し、一軸延伸ないしは二軸延伸により充填剤と樹脂との界面剥離を起こさせる方法である。この方法により、低コストで気体透過性や液体防漏性を併持した多孔質フィルムを得ることができるため、広く用いられている。さらに、樹脂としてポリエチレン系樹脂を選択すると、特に延伸工程における成形安定性に優れ、良好な気体透過性を発現することから、該多孔質フィルムには、ポリエチレン系樹脂が多く用 30
いられている。

【0004】

前記多孔質フィルムに、防水建材、農業用途、廃棄物処理用途等の屋外用途で必要とされる耐候性および耐光性を付与しようとしても、多孔質であるために酸素との接触表面積が大きいことや安定剤がブリードアウトしやすいこと、安定剤と無機フィラーとの相互作用などによって、通常の安定剤配合では十分な効果を上げることができなかった。

【0005】

こうしたことから、多孔質フィルムの耐候性付与に関していくつかの検討がなされてきた。本発明者等は、既に、酸化チタンと特定のヒンダードアミン系光安定剤とを含む耐候性の優れたポリエチレン系多孔質フィルムを提案している（特許文献 1 参照）。このポリ 40
エチレン系多孔質フィルムは、耐候性促進試験で屋外 1 年間暴露相当の紫外線量を照射しても、該促進試験後の引張伸度が 100% 以上ある耐候性に優れたフィルムである。

【0006】

【特許文献 1】特開 2004-131590 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、前記の屋外用途で使用する多孔質フィルムにおいては、耐候性が低下して劣化すると廃棄処分するため、より高い耐候性を有し、より長期間屋外で使用するフィルムの開発が望まれている。

50

【0008】

従来技術である特開2004-131590号公報には、フィルムの延伸倍率が1.1～2.0倍である時、気体透過度（透湿度）と機械物性とがバランスした多孔質フィルムとすることができると記載されており、実施例にはフィルムの流れ方向に1.6倍延伸された多孔質フィルムが示されている。

【0009】

しかしながら、特開2004-131590号公報に記載されたポリエチレン系樹脂、無機充填剤、酸化チタン及びヒンダードアミン系光安定剤の配合割合よりなるフィルムにより高い耐候性を付与しようとした場合、例えば、耐候性促進試験で屋外1年間暴露相当の紫外線量を照射した際に、照射前の引張伸度に対して、照射後の引張伸度が70%以上保持された多孔質フィルムを製造しようとした場合、前記延伸倍率の範囲で延伸すると、透湿性が低下する傾向にあり、改善の余地があった。

【0010】

従って、本発明の目的は、透湿性に優れ、かつ従来よりも更に高い耐候性を有するポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等らは透湿性に優れ、かつ高い耐候性および耐光性を有したポリエチレン系多孔質フィルムの開発について鋭意検討した結果、ポリエチレン系樹脂、無機充填剤、酸化チタン、及びヒンダードアミン系光安定剤を含有するフィルムを、特定の面積延伸倍率で2軸延伸することにより、上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、ポリエチレン系樹脂100質量部、無機充填剤50～100質量部、酸化チタン0.5～20質量部、及びヒンダードアミン系光安定剤0.2～5質量部を含むフィルムを延伸して多孔化する多孔質フィルムの製造方法であって、前記フィルムを2軸方向に延伸し、かつ延伸時の面積延伸倍率が2.0倍を超え3.5倍以下であることを特徴とするポリエチレン系多孔質フィルムの製造方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムは、従来よりも高い耐候性を有する。従って、このような多孔質フィルムは、特に糞尿堆積物被覆シート、農業用マルチシート、ハウ斯拉ップ、屋根下地材、野菜被覆シート、木材被覆シート等の屋外用途に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明について、詳細に説明する。

【0015】

本発明の製造方法は、ポリエチレン系樹脂に無機充填剤、酸化チタン、およびヒンダードアミン系光安定剤を配合したフィルムを2軸延伸し、その延伸時の面積倍率が2.0を超え3.5倍以下として、ポリエチレン系多孔質フィルム（以下、単に多孔質フィルムとする場合もある）を製造するものである。

【0016】

本発明において、得られる多孔質フィルムの耐候性および耐光性の指標は、サンシャインカーボンアーク灯で264MJ/m²の紫外線（300～400nm）を照射する耐候促進試験を行い、試験後の多孔質フィルムの引張伸度によって評価したものである。

【0017】

一般に、建材用途、農業用途、廃棄物処理用途等のように屋外で使用する透湿性資材は、太陽光に直接曝露されるため、耐候性および耐光性が求められる。その耐候性および耐光性の必要レベルは、各用途や使用環境によって異なるが、建材用途のハウ斯拉ップ、農

業用途のマルチシート、廃棄物処理用途の堆肥被覆シート等に使用する多孔質フィルムで、屋外で最低限２ヶ月以上、用途によっては１年以上使用できることが望まれている。

【００１８】

そこで、本用途に適応できる多孔質フィルムの耐候性および耐光性レベルを屋外使用１年間に設定し、１年間の平均太陽紫外線量に相当する 264 MJ/m^2 の紫外線を照射することとした。この時、耐候性および耐光性は、耐候促進試験後の多孔質フィルムのＭＤ（フィルムの流れ方向）における引張伸度保持率で評価した。この引張伸度保持率とは、耐候促進試験前の引張伸度に対して、該促進試験後の引張伸度がどの程度保持されているかを示した指標であり、下記式で求められる。

【００１９】

引張伸度保持率（％）＝（促進試験後の引張伸度／促進試験前の引張伸度）×１００

【００２０】

本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムは、前記引張伸度保持率が７０％以上であることが好ましく、更に、７５％以上あることが好ましい。特開２００４－１３１５９０号公報の実施例に記載されている多孔質フィルムでは、耐候促進試験後の多孔質フィルムの引張伸度が１００％以上であるが、この時、引張伸度保持率が４１～６６％である。多孔質フィルムを屋外で使用する場合、用途によっては、引張伸度が低下すると作業時に破れが生じる場合があるため、引張伸度の低下が少ないものが望まれている。そのため、本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムの耐候性および耐光性は、引張伸度保持率が７０％以上あることで評価した。即ち、本発明は、耐候促進試験において、より劣

10

20

【００２１】

また、当然のことながら、本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムは、特開２００４－１３１５９０号公報の実施例に記載されている多孔質フィルムと同程度の引張伸度保持率とした場合には、 264 MJ/m^2 を超える紫外線の照射量が必要となり、より長期間屋外での使用が可能となる。

【００２２】

本発明の多孔質フィルムの製造方法において使用されるポリエチレン系樹脂は、公知のものが特に制限されることなく使用できるが、代表的なものとして、分岐状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン（エチレン－ α －オレフィン共重合体）、エチレンとビニルアルコール脂肪酸エステルとの共重合体、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、エチレンとビニル基含有脂肪酸アルキルエステルとの共重合体、およびこれら重合体の混合物等を使用できる。上記線状低密度ポリエチレンとしては、例えば、エチレンと１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン等の炭素数４～８の α －オレフィンとの共重合体が挙げられる。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、必要に応じて上記ポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィン系樹脂を添加してもかまわない。

30

【００２３】

これらの中でも、コストパフォーマンスやフィラーとの剥離性に優れる低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよび線状低密度ポリエチレンが好ましいが、特に線状低密度ポリエチレンが、成膜安定性、強度、柔軟性などのバランスのよい多孔質フィルムを得ることができるため、より好適である。

40

【００２４】

また、上記ポリエチレン系樹脂（混合物である場合は混合物）の密度が $0.910\sim0.935\text{ g/cm}^3$ であり、メルトインデックスが $0.5\sim15\text{ g/10分}$ である時、特に成形安定性および機械強度、透湿性のバランスの良好な多孔質フィルムが得られるため、好ましい。

【００２５】

本発明の多孔質フィルムの製造方法において、無機充填剤の配合割合は、ポリエチレン

50

系樹脂 100 質量部に対して 50 質量部～100 質量部であることが重要である。無機充填剤の配合割合が 50 質量部未満の場合、フィルムを延伸した際の多孔化が十分でなく、透湿性が十分発現しないため好ましくない。また、無機充填剤の添加量が 100 質量部を超えると、得られる多孔質フィルムの耐候性および耐光性が低下するため好ましくない。本発明の製造方法においては、無機充填剤が前記範囲の配合割合であり、かつ、後述する延伸方法、延伸倍率を採用することにより、透湿性、耐候性および耐光性に優れた多孔質フィルムを製造することができる。得られる多孔質フィルムの透湿性、耐候性および耐光性を考慮すると、無機充填剤の配合割合は、ポリエチレン系樹脂 100 質量部に対して、60～100 質量部が好ましく、更に、60～90 質量部が好ましい。

【0026】

10

本発明において、前記無機充填剤は、別途添加する酸化チタンは含まないが、それ以外は特に制限されることなく、公知の多孔質フィルム用の無機充填剤を使用することができる。具体的には、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの無機塩類、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ等の無機酸化物、マイカ、パーミキュライト、タルク等のケイ酸塩類および有機金属塩を用いることができる。これらは単独または複数種混合して使用することもできる。これらの中で、コストパフォーマンスおよび樹脂との剥離性を勘案すると、炭酸カルシウムが特に好ましい。

【0027】

ここで、炭酸カルシウムとしては、純度の良好なカルサイト型の結晶質の石灰石を機械的に粉碎、分級して製造した重質炭酸カルシウムや、炭酸ガス化合法、塩化カルシウムソーダ法、石灰ソーダ等の化学反応により湿式で製造した軽質炭酸カルシウム等の粒子が、制限なく使用できる。

20

【0028】

上記した無機充填剤の平均粒子径は、0.1～10 μm であることが好ましい。無機充填剤の平均粒子径が上記範囲にある時、分散性もよく、延伸時に連通孔の形成が容易である上に、成形時のフィルム破れ等が発生しにくく生産性よく製造可能である。

【0029】

さらには、該無機充填剤が上記平均粒子径を満足する炭酸カルシウムであることが特に好ましい。

30

【0030】

本発明の多孔質フィルムの製造方法において、得られる多孔質フィルムの耐候性および耐光性を向上させるためには、酸化チタンおよびヒンダードアミン系光安定剤をフィルムに配合する。

【0031】

一般に知られているように酸化チタンはラジカル反応を誘発する光を反射して軽減する。同じ耐光剤の有機系の光吸収剤のようにフィラーと相互作用したり、樹脂内を移動することが無いため、多孔質フィルムの耐光剤としては最適である。これに組み合わせたヒンダードアミン系光安定剤は、軽減された光によるラジカル反応および酸素による酸化反応をクエンチする。ここで、ヒンダードアミン系光安定剤が、そのピペリジン環がリン系安定剤の分解物や無機充填剤の表面処理用の脂肪酸などの酸による失活の少ない第3級アミンであることと、表面ブリードアウトし難い高分子量アミンであることが、本発明において優れた耐候性および耐光性を発現するため好ましい。本発明においては、前記範囲の無機充填剤の配合割合であって、この酸化チタンとヒンダードアミン系光安定剤を使用し、更に、後述する延伸方法、延伸倍率を採用することにより、透湿性、耐候性および耐光性に優れた多孔質フィルムを製造することができる。

40

【0032】

本発明において、酸化チタンの配合割合は、ポリエチレン系樹脂 100 質量部に対し、0.5～20 質量部、好適には 1～5 質量部である。この配合割合が 0.5 質量部未満では、得られる多孔質フィルムの光隠蔽性、紫外線吸収性が十分発現せず、耐候性および耐

50

光性の改善効果が得られない。また20質量部より多い場合は、得られる多孔質フィルムの耐候性および耐光性の改善効果が平衡状態となってコストパフォーマンスが低下する上、フィルムの生産性や強度が低下するため好ましくない。

【0033】

本発明において使用される酸化チタンは、ルチル型あるいはアナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンが制限なく使用できる。これらの中で、得られる多孔質フィルムの光隠蔽性、紫外線吸収性等の理由から、ルチル型結晶構造を有する平均粒子径0.01~0.5 μm のものが好適である。

【0034】

また、本発明において使用される酸化チタンは、シリカおよび／またはアルミナで表面処理された酸化チタンを使用することが好適である。シリカおよび／またはアルミナで表面処理された酸化チタンは、接触するポリエチレン系樹脂を光励起により劣化させることが無く、本発明の多孔質フィルムの耐候性や耐光性をより向上させることができる。表面処理された酸化チタンとしては、得られる多孔質フィルム中への分散性、酸化チタンの安定性等の理由から、酸化チタン100質量部に対して2~20質量部、好ましくは4~20質量部のシリカおよび／またはアルミナで被覆したものが好適である。特にシリカおよびアルミナにより4~10質量部被覆したルチル型酸化チタンを用いた場合が、最も耐候性および耐光性の向上効果が得られる。かかる表面処理酸化チタンは例えばタイオキサイド社などからすでに市販されている。

【0035】

更に、本発明において使用される酸化チタンは、フィルム成形の際にポリエチレン系樹脂への分散性を高める目的で、高級脂肪酸および／または高級脂肪酸金属塩を添加して表面処理することができる。酸化チタン100質量部に対して、高級脂肪酸および／または高級脂肪酸金属塩2~20質量部、好ましくは4~20質量部の配合割合で該酸化チタンの表面を被覆したものが好適である。配合割合が前記範囲である時、良好な分散性を示す。

【0036】

本発明において、ヒンダードアミン系光安定剤の配合割合は、ポリエチレン系樹脂100質量部に対して0.2~5質量部、好ましくは1~3質量部である。この配合割合が0.2質量部未満では、耐候性および耐光性の改善効果が得られず、また5質量部より多い場合は耐候性および耐光性の改善効果が平衡状態となり、かつコストアップとなり実用上好ましくない。

【0037】

本発明で使用されるヒンダードアミン系光安定剤は、分子量1500~4500であることが好ましく、更に、ピペリジン環が第3級アミンのものであることが好ましい。分子量が1500以上であることにより、多孔質フィルム成形後の該フィルム表面へのブリードアウトが少なくなるため、得られる多孔質フィルムの長期間の耐候性および耐光性が保証される。また、分子量が4500を超えるものは入手が困難である。

【0038】

更に、ピペリジン環が第2級アミンのものは、原料組成物中に含まれる酸性物質、例えばリン系酸化防止剤の加水分解物や脂肪酸等との相互作用が避けられないため、得られる多孔質フィルムが経時的に変色し商品価値が低下する。かかる理由から、長期間の耐候性および耐光性と耐変色性を満足するために、ヒンダードアミン系光安定剤は、分子量が1500~4500であり、かつピペリジン環が第3級アミンであることが好ましい。

【0039】

本発明で使用されるヒンダードアミン系光安定剤としては、N-Meタイプ、N-Rタイプ等のアミンを使用することができる。N-Meタイプとしては、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6

ーペンタメチルー4ーピペリジノールと β , β , β' , β' , テトラメチルー3, 9ー(2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等が挙げられ、NーRタイプとしては、コハク酸ジメチルと4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー1ーピペリジンエタノールとの重合物等が挙げられる。また、これらは単独もしくは2種以上混合して使用できる。特に、A) N, N', N'', N'''ーテトラキスー(4, 6ービスー(ブチルー(Nーメチルー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンー4ーイル)アミノ)ートリアジンー2ーイル)ー4, 7ージアザデカンー1, 10ージアミンとB) コハク酸ジメチルと4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー1ーピペリジンエタノールの重合物の混合物が、高い耐候性および耐光性の改善効果が得られるので好ましい。この場合両ヒンダードアミン系光安定剤の併用割合は重量比(A/B)で2/8~8/2程度が好ましい。

10

【0040】

本発明において、得られる多孔質フィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲で、さらに石油樹脂など他の熱可塑性樹脂、顔料、安定剤、界面活性剤、可塑剤、オイル、その他添加剤を必要に応じて適時添加することができる。なかでも押出成形時の熱安定剤として、ヒンダードフェノール系熱安定剤とリン系熱安定剤の配合が好適である。

【0041】

ヒンダードフェノール系熱安定剤としては、2, 6ージーtertブチルー4ーメチルフェノール、テトラキス[メチレンー3ー(3, 5ージーtertブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5ートリス(3, 5ージーtertブチルー4ーヒドロキシベンジル)ー1, 3, 5ートリアジンー2, 4, 6(1H, 3H, 5H)トリオン、3, 3'3'', 5, 5'5''ーヘキサーtertブチルーa, a'a''ー(メシチレンー2, 4, 6ートリイル)トリpークレゾール、オクタデシルー3ー(3, 5ージーtertブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 6ージーtertブチルー4ー(4, 6ービス(オクチルチオ)ー1, 3, 5ートリアジンー2ーイルアミノ)フェノール、トリス(3, 4ージーtertブチルー4ーヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等が挙げられ、本発明のポリエチレン系樹脂100質量部に対して0.01~2質量部配合するのが好適である。

20

【0042】

リン系熱安定剤としては、トリス(2, 4ージーtertブチルフェニル)ホスファイト、ビス[2, 4ービス(1, 1ージメチルエチル)ー6ーメチルフェニル]エチルホスファイト等のホスファイト系、テトラキス(2, 4ージーtertブチルフェニル)[1, 1ービフェニル]ー4, 4'ージイルビスホスホナイト、テトラキス(2, 4ージーtertブチルフェニル)ー4, 4'ービフェニレンホスホナイト等のホスホナイト系が挙げられ、本発明のポリエチレン系樹脂100質量部に対して0.01~2質量部配合するのが好適である。

30

【0043】

次に、前記構成、即ちポリエチレン系樹脂、無機充填剤、酸化チタン、およびヒンダードアミン系安定剤を含むフィルムを成形し、該フィルムを延伸して多孔質フィルムを製造する方法について説明する。

40

【0044】

本発明のフィルムを構成する各成分及び必要により配合する添加剤等の混合及び造粒方法は特に限定されず、公知の方法が採用できる。例えば通常のヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラーミキサー等で混合した後、一般に高混練タイプの2軸押出機、タンデム型混練機等でストランドカット、ホットカット、アンダーウォーターカットなどの方法で混練、ペレット化する。

【0045】

次いで、上記のペレット化した組成物を押出機の先端に装着したサーキュラダイ又はTダイでフィルム状に成形する。中でもサーキュラダイを用いたインフレーション法によりフィルムを成形することが、成形安定性を高めることができるため好ましい。

50

【0046】

本発明の最大の特徴は、前記構成から成るフィルム、特に、無機充填剤の量を前記範囲に調整したフィルムを2軸方向に延伸し、更に、延伸時の面積延伸倍率を、2.0倍を超え3.5倍以下とすることにある。

【0047】

本発明において、ポリエチレン系樹脂、無機充填剤、酸化チタン、およびヒンダードアミン系安定剤を含むフィルムを2軸方向に延伸する方法は、特に制限されるものではなく、常温以上、樹脂の軟化点未満の温度範囲で、ロール延伸法、テンター延伸法、マンドレル延伸法等の公知の方法を採用することができる。また、延伸後に必要に応じて熱処理を行うこともできる。

10

【0048】

本発明においては、前記フィルムを2軸方向に延伸しなければならない。2軸方向に延伸することにより、より効率良く多孔化を図ることができる。また、この延伸の際、面積延伸倍率は、2.0倍を超え3.5倍以下としなければならない。尚、前記面積延伸倍率とは、延伸前のフィルムの面積と2軸方向に延伸後のフィルムの面積の比である。面積倍率が2.0倍以下の倍には、透湿性を十分に発揮できなくなるため好ましくない。一方、3.5倍を越える場合には、耐候性が低下するため好ましくない。得られる多孔質フィルムの透湿性、耐候性を考慮すると、面積延伸倍率は、2.1～3.2が好ましい。

【0049】

また、前記フィルムを2軸方向に延伸し、その際の面積延伸倍率が2.0倍を超え3.5倍以下としてやれば、フィルムの流れ方向（以下、MDとする）、MDに垂直な方向（以下、TDとする）における各々の延伸倍率は、特に制限されるものではないが、MDに1.5～3.0倍、TDに1.1～2.0倍延伸することが、成膜安定性に優れ、且つ得られるフィルムの強度バランスが良好となるため好ましい。尚、面積延伸倍率は、MDの延伸倍率、TDの延伸倍率を掛けることにより算出できる。

20

【0050】

本発明においては、フィルムを2軸方向に延伸し、更に、面積延伸倍率が2.0倍を超え3.5倍以下としなければならない。MDまたはTDのいずれか一方の方向のみに2.0倍を超え3.5倍以下の延伸倍率で延伸したとしても、本発明の目的を達成することができない。一軸方向にのみ延伸する場合には、製造時に多孔質フィルムに破れが生じ易く、製造が困難となる。また、多孔質フィルムが得られたとしても、透湿性が低下してしまい、更には、多孔質フィルムのMD、TDにおけるフィルム物性が大きく異なり、延伸した方向に垂直な方向のフィルム物性が低下してしまうため好ましくない。

30

【0051】

本発明は、ポリエチレン系樹脂、無機充填剤、酸化チタン、およびヒンダードアミン系安定剤を含むフィルムにおいて、ポリエチレン系樹脂100質量部に対して、無機充填剤を最適な配合割合として50質量部～100質量部とし、更に、該フィルムを2軸方向に延伸し、延伸時の面積延伸倍率を、2.0倍を超え3.5倍以下とすることにより、透湿性に優れ、かつより高い耐候性を有する多孔質フィルムを製造する方法である。つまり、本発明は、最適な配合割合、特に無機充填剤の配合割合と、延伸方法、延伸倍率とを組み合わせることによって達成されるものである。

40

【0052】

本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムにおいて、耐候性および耐光性はその厚みに依存するところが大きく、厚みが厚いほど耐候性に優れるが、本発明の製造方法によれば、無機充填剤の量を調整し、酸化チタンおよびヒンダードアミン系光安定剤を添加し、更に、前述の延伸方法、延伸倍率を採用することにより、熱や紫外線等の樹脂劣化因子を効率的に長期間に渡って抑制するため、得られる多孔質フィルムの耐候性および耐光性を保持できる。特に、得られる多孔質フィルムの厚みが10～100 μm であるとき、厚みによる耐候性および耐光性の改善効果が大きいだけでなく、コストパフォーマンスに優れ、フィルムの引裂強度に優れた多孔質フィルムを得ることができるため好ましい。さ

50

らに好ましくは、厚さ20～50 μmのとき上記のバランスが優れている。

【0053】

また、本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムは、特に制限されるものではないが、空隙率が10～30%であることが好ましい。空隙率が前記範囲にあることにより、透湿性の優れたフィルムとなる。また、前記多孔質フィルムの透湿度も、特に制限されるものではないが、より機能的であって、より透湿性を要求される用途に使用する場合、 $3000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以上であることが好ましい。

【0054】

本発明の製造方法により得られる多孔質フィルムは、通気性補強材と積層することにより、建材用途、農業用途、廃棄物処理用途等の耐候性や耐光性を必要とする透湿防水シート等に好適に使用できる。

10

【0055】

通気性補強材としては、特に制限されることなく、例えば、不織布、織布、割布、メッシュ、ネット、フィルト、紙、布等を使用することができる。また、通気性補強材の材質は、特に制限されることなくポリオレフィン系、ポリエステル系、ナイロン系のものを使用することができるが、本発明の多孔質フィルムと積層する際に熱融着法により容易に積層できることを勘案すると、表面層として130℃以下の融点ピークを持つポリエチレン系樹脂を含有しているものが好ましい。

【0056】

前記多孔質フィルムと通気性補強材とを積層する方法は、特に制限されることなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、熱ラミ、ドライラミ、ウェットラミなどの方法を採用することができる。いずれの方法によっても、良好な層間接着強度を得ることができる。なかでも、作業性、経済性を勘案すると、本発明の多孔質フィルムと通気性補強材とを熱融着によって接着する方法が好ましい。熱融着法は、多孔質フィルムと通気性補強材を巻出機より巻出して、それぞれを積層した状態で電気加熱、誘電加熱、熱媒循環加熱等で加熱されたドラムロールとシリコンゴムロール間でニップして熱融着して巻取する方法が一般的である。熱融着の温度は、原料組成物の融点未満であることが好ましい。

20

【0057】

また、積層したシートにより長期の耐候性および耐光性を付与するためには、通気性補強材にヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、または両者の混合物を適量添加して、耐候性および耐光性を付与することがより好ましい。

30

【0058】

更に、通気性補強材は、防水（はっ水）加工されていてもよく、防水加工する際に使用できる防水剤（はっ水剤）としては、不溶性アルミニウム石鹸、パラフィン、蠟、メチル水素ポリシロキサン、末端水酸基含有ジメチルポリシロキサンなどの他、高分子鎖に対してペンダント鎖の末端にトリフルオロメチルを有する高分子化合物や、フルオロメチルを疎水基とする界面活性剤などが挙げられる。これらは、単独でも2種類以上の混合物であってもよい。

【実施例】

【0059】

以下、実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

40

【0060】

実施例及び比較例で用いた、ポリエチレン系樹脂、無機充填剤、酸化チタン、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤を表1に示す。

【0061】

【表 1】

表 1

ポリエチレン系樹脂			
記号	商品名	メーカー	種別
LLDPE	LLDPE 0234CL	出光石油化学	線状低密度ポリエチレン（エチレン-ブテン共重合体） （密度=0.919g/m ³ 、MI=2.1g/10min）
充填剤			
記号	商品名	メーカー	種別
CaCO ₃	LAC2000	カルファイン	重質炭酸カルシウム（平均粒径=2.0μm）
酸化チタン			
記号	商品名	メーカー	種別
TiO ₂	R-TC30	タイタニウム ケミカルズ	表面処理酸化チタン （表面処理量：Al ₂ O ₃ =3.5% SiO ₂ =1.2%）
ヒンダードアミン系光安定剤			
記号	商品名	メーカー	種別
HALS	Tinuvin 622LD	チバスペシャルティ ケミカルズ	ヒンダードアミン系光安定剤（第3級アミン） （分子量=3500）

10

【0062】

尚、実施例及び比較例に記載した物性値は以下に示す方法によって測定したものである。 20

【0063】

1) 厚さ

J I S K 6 7 3 4 法に準じてダイヤルゲージにて測定した。

【0064】

2) 通気度

J I S P 8 1 1 7 に準じて王研式透気度計にて測定した。

【0065】

3) 透湿度

J I S Z 0 2 0 8 に準じて測定した。 30

【0066】

測定温度40℃、湿度90%の条件下で測定した。

【0067】

4) 引張伸度

J I S K 7 1 2 7 に準じて、試験片幅25mm、引張速度200mm/minの条件で測定した。

【0068】

5) 耐候性および耐光性

耐候性および耐光性の評価は、屋外1年間曝露に相当する紫外線量を照射する耐候促進試験を行った後の多孔質フィルムのMD方向における引張伸度の値により評価した。 40

【0069】

まず、J I S A 1 4 1 5 に準拠して耐候性試験を行った。耐候促進装置としてサンシャインカーボンアーク灯を使用したサンシャインウェザーメーター（機種名 S 8 0 スガ試験機（株）製放射照度255W/m²<300~700nm>）を用いた。耐候性試験は、上記耐候促進装置により、ブラックパネル温度63℃、18/120分間水噴霧の条件下で紫外線部（300~400nm）の全照射強度が264MJ/m²となるように紫外線を照射して行った。

【0070】

上記耐候促進試験を行った後、J I S K 7 1 2 7 に準じて、試験片幅25mm、引張速度200mm/minの条件で、耐候促進試験後多孔質フィルムのMD方向における 50

引張伸度を測定した。引張伸度の測定は $n = 5$ で行い、その平均値から算出する引張伸度保持率が 70 % 以上であれば耐候性および耐光性が良好であると評価した。

【0071】

6) 空隙率

比重測定法により算出した。

空隙率 = $(d_0 - d_1) / d_0$

d_0 : 多孔化前のフィルムの比重。

d_1 : 多孔化後のフィルムの比重。

【0072】

実施例 1

表 1 に示す、線状低密度ポリエチレン（出光石油化学製、商品名：LLDPE0234CL）100 質量部に対して、炭酸カルシウム（カルファイン製、商品名：LAC2000）80 質量部、酸化チタン（タイオキサイド製、商品名：R-TC30）3.0 質量部、ヒンダードアミン系光安定剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、商品名：Tinuvin622LD）1.5 質量部を添加してなる配合で、混合・造粒、フィルム成形を行った。

【0073】

造粒はベント付 $\phi 30$ mm 二軸押出機を用いて、シリンダー温度 180 °C でストランド状に押出し、水槽で冷却後に 5 mm 程度にカットし・乾燥してペレットとした。次に、上記ペレットをインフレ成膜機にて、押出温度 180 °C で熔融成膜した後、60 °C に加熱したロール間で 2.4 倍の延伸倍率で MD に延伸し、さらに 200 °C に加熱したマンドレル延伸機で 1.3 倍の延伸倍率で TD に延伸し、ポリエチレン系多孔質フィルムを得た。

【0074】

このようにして得られた多孔質フィルムについて測定した物性値を表 2 に示した。得られた多孔質フィルムは、良好な透湿度を有しており、且つ耐候促進試験後の引張伸度保持率も 70 % 以上の高い保持率を有していた。

【0075】

実施例 2 ~ 3

延伸倍率を表 2 に示す倍率に変更にした以外は、実施例 1 と同様の方法にて多孔質フィルムを得た。このようにして得られた多孔質フィルムについて測定した物性値を表 2 に示した。得られた多孔質フィルムは、良好な透湿度を有しており、且つ耐候促進試験後の引張伸度保持率も 70 % 以上の高い保持率を有していた。

【0076】

実施例 4

無機充填剤の配合割合および延伸倍率を表 2 に示す割合および倍率に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて多孔質フィルムを得た。このようにして得られた多孔質フィルムについて測定した物性値を表 2 に示した。得られた多孔質フィルムは、良好な透湿度を有しており、且つ耐候促進試験後の引張伸度保持率も 70 % 以上の高い保持率を有していた。

【0077】

比較例 1

延伸倍率を表 3 に示す倍率に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて多孔質フィルムの製造を試みたが、TD 延伸時にフィルム破れが発生し、多孔質フィルムを製造することができなかった。

【0078】

比較例 2 ~ 3

延伸倍率を表 3 に示す倍率に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて多孔質フィルムを得た。このようにして得られた多孔質フィルムについて測定した物性値を表 3 に示した。比較例 2、3 で得られた多孔質フィルムは、優れた耐候性を有していたが、透湿度が大幅に低下したものであった。

10

20

30

40

50

【0079】

比較例 4

延伸倍率を表3に示す倍率に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて多孔質フィルムの製造を試みたが、MD方向延伸時にフィルム破れが発生し、多孔質フィルムを製造することができなかった。

【0080】

比較例 5～6

無機充填剤の配合割合および延伸倍率を表3に示す割合および倍率に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて多孔質フィルムを得た。このようにして得られた多孔質フィルムについて測定した物性値を表3に示した。比較例5で得られた多孔質フィルムは、優れた耐候性を有していたが、透湿度が著しく低下しており、屋外用防水透湿材としては効果が期待できないものであった。比較例6で得られた多孔質フィルムは、優れた透湿度を有していたが、耐候促進試験後の引張伸度保持率が70%未満のものであった。

【0081】

【表2】

表2

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリエチレン系樹脂	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	質量部	100	100	100	100
充填剤	種類	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃
	質量部	80	80	80	65
酸化チタン	種類	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
	質量部	3.0	3.0	3.0	3.0
ヒンダードアミン系光安定剤	種類	HALS	HALS	HALS	HALS
	質量部	1.5	1.5	1.5	1.5
延伸倍率	MD	2.4	2.1	1.8	2.4
	TD	1.3	1.3	1.3	1.3
	MD×TD	3.1	2.7	2.3	3.1
厚み [μm]		30	30	30	30
通気度 [sec/100cc]		500	900	2000	2300
透湿度 [g/m ² 24Hr]		5300	4900	3700	3500
引張伸度 [%]		298	345	380	305
耐候促進試験後の引張伸度 [%]		215	254	294	244
耐候試験後の引張伸度保持率 [%]		72	74	77	80
空隙率 [%]		26	24	19	20

【0082】

【表 3】

表 3

比較例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリエチレン系 樹脂	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	質量部	100	100	100	100	100	100
充填剤	種類	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃
	質量部	80	80	80	80	40	120
酸化チタン	種類	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
	質量部	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ヒンダードアミン系 光安定剤	種類	HALS	HALS	HALS	HALS	HALS	HALS
	質量部	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
延伸倍率	MD	3.0	1.5	2.0	3.4	2.5	1.8
	TD	1.3	1.2	—	—	1.3	1.3
	MD×TD	3.9	1.8	2.0	3.4	3.3	2.3
厚み [μm]		—	30	30	—	30	30
通気度 [sec/100cc]		—	4800	5500	—	30000	500
透湿度 [g/m ² 24hr]		—	1300	1100	—	210	5400
引張伸度 [%]		—	449	325	—	215	312
耐候促進試験後の 引張伸度 [%]		—	364	243	—	183	192
耐候試験後の引張 伸度保持率 [%]		—	81	75	—	83	62
空隙率 [%]		—	10	16	—	8	25

10

20