

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4148582号
(P4148582)

(45) 発行日 平成20年9月10日 (2008. 9. 10)

(24) 登録日 平成20年7月4日 (2008. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C F H

C O 8 L 43/04 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C E R

C O 8 L 83/04 (2006. 01)

C O 8 L 43/04

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 L 83/04

C O 8 F 299/08 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-8340

(22) 出願日 平成11年1月14日 (1999. 1. 14)

(65) 公開番号 特開2000-239413 (P2000-239413A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000. 9. 5)

審査請求日 平成17年12月27日 (2005. 12. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平10-363208

(32) 優先日 平成10年12月21日 (1998. 12. 21)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000110077

東レ・ダウコーニング株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(74) 代理人 100066865

弁理士 小川 信一

(74) 代理人 100066854

弁理士 野口 賢照

(74) 代理人 100068685

弁理士 斎下 和彦

(72) 発明者 森田 好次

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ

コーニング・シリコン株式会社 研究開

発本部内

最終頁に続く

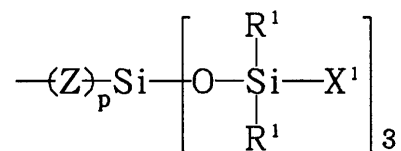
(54) 【発明の名称】 ガス透過性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

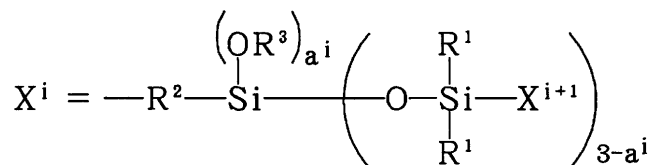
カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体を主剤としてなり、
前記ビニル系重合体中のカルボシロキサンデンドリマー構造が、

【化 1】



〔式中、Zは2価の有機基であり、pは0または1であり、R¹は炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基である。X¹はi=1とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。〕

【化 2】



(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 X^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 i は該シリルアルキル基の階層を示している 1 ~ 10 の整数であり、 a^i は 0 ~ 3 の整数である。) } で示される基であることを特徴とするガス透過性フィルム。

10

【請求項 2】

前記カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体と熱可塑性樹脂とからなる請求項 1 に記載のガス透過性フィルム。

【請求項 3】

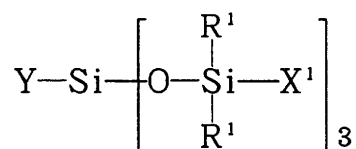
前記カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体と熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物中の前記ビニル系重合体の含有量が 0.01 ~ 99.9 重量%である請求項 2 に記載のガス透過性フィルム。

【請求項 4】

前記ビニル系重合体が、(B) 一般式：

20

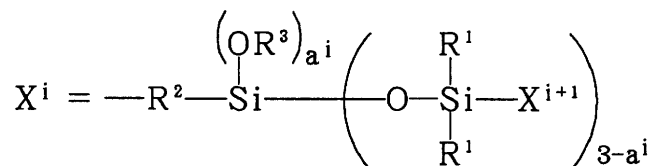
【化 3】



{ 式中、 Y はラジカル重合可能な有機基であり、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基もしくはアリール基であり、 X^1 は $i = 1$ とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

30

【化 4】



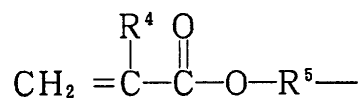
(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 X^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 i は該シリルアルキル基の階層を示している 1 ~ 10 の整数であり、 a^i は 0 ~ 3 の整数である。) } で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系単量体 100 ~ 0.1 重量部と、(A) 前記カルボシロキサンデンドリマー構造を有しないビニル系単量体 0 ~ 99.9 重量部とを重合させてなるものである請求項 1, 2 または 3 に記載のガス透過性フィルム。

40

【請求項 5】

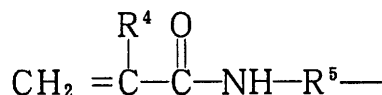
前記 (B) 成分中のラジカル重合可能な有機基が、一般式：

【化 5】



または

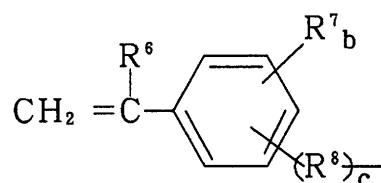
【化 6】



10

(式中、 R^4 は水素原子もしくはメチル基であり、 R^5 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基である。) で示されるアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、一般式：

【化 7】



20

(式中、 R^6 は水素原子もしくはメチル基であり、 R^7 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^8 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 b は 0 ~ 4 の整数であり、 c は 0 または 1 である。) で示されるスチリル基含有有機基および炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基からなる群から選択される基である請求項 4 に記載のガス透過性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はガス透過性フィルムに関し、詳しくは、酸素透過性に代表されるガス透過性に優れるとともに、撥水性、成形性、耐熱性、耐久性を有するガス透過性フィルムに関する。

【0002】

30

【従来の技術】

有機樹脂製フィルムは、食品、日用品、雑貨品などの包装材料、農業用の被覆保温材料、印刷用基材、土木・建築用の被覆材料、医療品用の支持基材などの用途に広く使用されている。これらの中でも、特に、食品、医療品や衛生品用途においては、高強度、撥水性、柔軟性、軽量性、耐薬品性、保湿性、防水性、耐寒性等の特性に加えて、通気性、即ち、ガス透過性に優れていることが要求されている。

【0003】

しかし、一般に、これらのフィルムはガス透過性が不十分であるため用途によっては使用できないものであった。そのため、かかる有機樹脂製フィルムの素材である有機樹脂に無機質粒子あるいは有機質粒子を添加して、これを延伸してボイドや貫通溝を形成させ、フィルムに酸素透過性を付与する方法が提案されている(特開平 8 - 4 1 2 1 6 号公報参照)。

40

【0004】

しかし、かかる方法ではフィルム自体の機械的強度が低下したり、製造コストが高くなるという問題点があった。したがって、ガス透過性に優れ、強度的にも満足できるガス透過性フィルムの出現が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、酸素透過性に代表されるガス透過性に優れると共に、撥水性、成形性、耐熱性、耐久性を有するガス透過性フィルムを提供することにある。

50

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明のガス透過性フィルムは、カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体を主剤としてなることを特徴とするものである。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明に使用されるビニル系重合体は、その重合体の側鎖にカルボシロキサンデンドリマー構造を有するものである。本発明において、カルボシロキサンデンドリマー構造とは、一つの核から放射線状に高度に規則的に枝分れした高分子量の基を意味する。このような構造を有するカルボシロキサンデンドリマーとしては、例えば、高分岐状シロキサン・

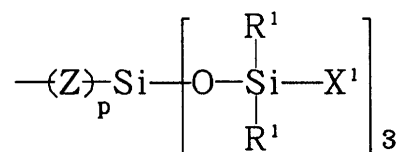
10

シルアルキレン共重合体がある（特願平 9 - 1 7 1 1 5 4 号参照）。

本発明のガス透過性フィルムにおいては、ビニル系重合体中のカルボシロキサンデンドリマー構造は、次に示す一般式で示される基である。

【 0 0 0 8 】

【化 8】

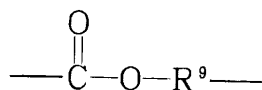


20

上式中、p は 0 または 1 であり、Z は 2 価有機基であり、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、エステル基含有 2 価有機基、エーテル基含有 2 価有機基、ケトン基含有 2 価有機基、アミド基含有 2 価有機基が例示され、これらの中でも、次式で示される有機基が好ましい。

【 0 0 0 9 】

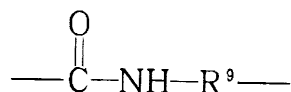
【化 9】



30

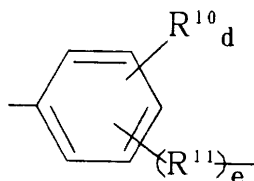
【 0 0 1 0 】

【化 1 0】



【 0 0 1 1 】

【化 1 1】



40

【 0 0 1 2 】

上式中、 R^9 は炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基

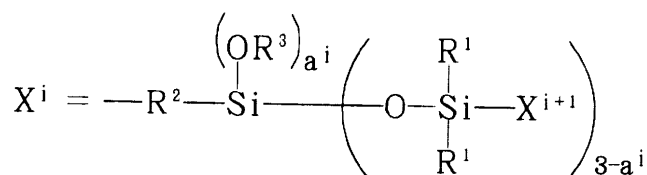
50

、プロピレン基、ブチレン基が例示される。これらの中でも、メチレン基、プロピレン基が好ましい。R^{1 0}は炭素原子数1～10のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。これらの中でもメチル基が好ましい。R^{1 1}は炭素原子数1～10のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が例示される。これらの中でもエチレン基が好ましい。dは0～4の整数であり、eは0または1である。R¹は炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの中でもメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。X¹はi=1とした場合の次式

10

【0013】

【化12】



20

【0014】

(式中、R¹は前記と同じであり、R²は炭素原子数2～10のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基などの直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示される。これらの中でも、エチレン基、メチルエチレン基、ヘキシレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基が好ましい。R³は炭素原子数1～10のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基が例示される。Xⁱ⁺¹は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。iは該シリルアルキル基の階層を示している1～10の整数であり、aⁱは0～3の整数である。) }で示される基である。

30

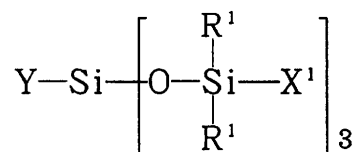
【0015】

本発明のガス透過性フィルムにおいては、次のようなカルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系重合体が好ましい。

即ち、

(A) カルボシロキサンデンドリマー構造を有しないビニル系単量体 0～99.9重量部と、(B)一般式：

【化13】



40

【0016】

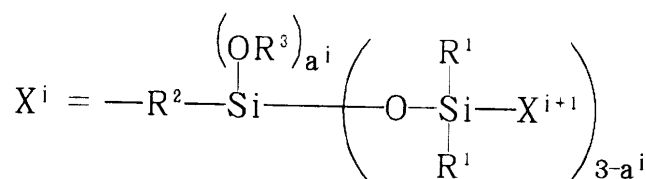
{ 式中、Yはラジカル重合可能な有機基であり、R¹は炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これら

50

中でもメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。Xⁱ は i = 1 とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

【0017】

【化14】



10

【0018】

(式中、R¹ は前記と同じであり、R² は炭素原子数2～10のアルキレン基であり、R³ は炭素原子数1～10のアルキル基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が例示される。Xⁱ⁺¹ は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。i は該シリルアルキル基の階層を示している1～10の整数であり、aⁱ は0～3の整数である。) } で示されるラジカル重合可能な有機基を有するカルボシロキサンデンドリマー100～0.1重量部を重合させてなるカルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系重合体である。

20

【0019】

このビニル系重合体について説明するに、(A)成分のビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピルなどの低級アルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の高級(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの低級脂肪酸ビニルエステル；酪酸ビニル、カプロン酸ビニル2-エチルヘキサン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の高級脂肪酸エステル；スチレン、ビニルトルエン、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン等の芳香族ビニル系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメトキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基有ビニル系単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基有ビニル系単量体；トリフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のフッ素有ビニル系単量体；グリシジル(メタ)アクリレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基有ビニル系単量体；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸有ビニル系単量体、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のエーテル結合有ビニル系単量体；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、片末端に(メタ)アクリル基を有した(分岐状あるいは、直鎖状)ポリジメチルシロキサン、片末端にスチリル基を有するポリジメチルシロキサンなどの不飽和基有シリコン化合物；ブタジエン；塩化ビニル；塩化ビニリデン；(メタ)アクリロニトリル；フマル酸ジブチル；無水マレイン酸；ドデシル無水コハク酸；(メタ)アクリル酸、イタコン

30

40

50

酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等のラジカル重合性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；スチレンスルホン酸のようなスルホン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体、およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；2 - ヒドロキシ - 3 - メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのような（メタ）アクリル酸から誘導される4級アンモニウム塩、メタクリル酸ジエチルアミンエステルのような3級アミン基を有するアルコールのメタクリル酸エステル、およびそれらの4級アンモニウム塩が例示される。好ましくは、（メタ）アクリレートであり、その具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；トリクロロプロピル（メタ）アクリレート、パーフロロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のフッ素置換アルキル（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基有（メタ）アクリレート類等が例示される。

【0020】

また、多官能ビニル系単量体も使用可能であり、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシサイドまたはプロピレンオキシサイドの付加体のジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキシサイドまたはプロピレンオキシサイドの付加体のジオールのジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の（メタ）アクリロイル基含有単量体、両末端スチリル基封鎖ポリジメチルシロキサンや両末端メタクリロキシプロピル封鎖ポリジメチルシロキサンなどの不飽和基含有シリコン化合物等が例示される。

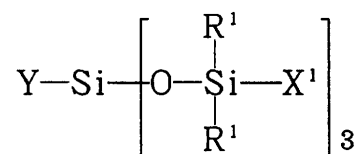
【0021】

さらに、（A）成分として、ラジカル重合性不飽和基と加水分解性基を有するシリコン化合物を使用すると、得られた共重合体の耐久撥水性の向上のために使用することもできる。ラジカル重合性基としては、（メタ）アクリロキシ基含有有機基、（メタ）アクリルアミド基含有有機基、スチリル基含有有機基または炭素原子数2 ~ 10のアルケニル基、ビニロキシ基やアリロキシ基などが挙げられる。加水分解性基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、アセトキシ基などが例示される。具体的には、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルブチルジブトキシシラン等のオルガノシラン化合物が例示される。

【0022】

（B）成分のカルボシロキサン dendrimer 構造を有するビニル系単量体は、一般式：

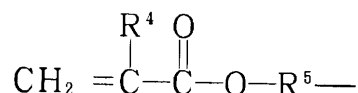
【化15】



で示される。上式中、Yはラジカル重合可能な有機基であり、ラジカル付加反応可能な有機基であり、具体的には、下記一般式で表されるで示される(メタ)アクリロキシ基含有有機基、(メタ)アクリルアミド基含有有機基、スチリル基含有有機基または炭素原子数2～10のアルケニル基が挙げられる。

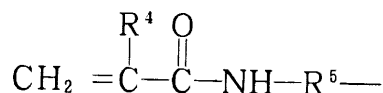
【0023】

【化16】



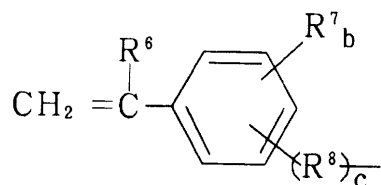
【0024】

【化17】



【0025】

【化18】



【0026】

(上式中、R⁴およびR⁶は水素原子もしくはメチル基であり、R⁵およびR⁸は炭素原子数1～10のアルキレン基であり、R⁷は炭素原子数1～10のアルキル基である。bは0～4の整数であり、cは0または1である。)このようなラジカル重合可能な有機基としては、例えば、アクリロキシメチル基、3-アクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-(2-プロペニル)フェニル基、3-(2-プロペニル)フェニル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、2-(3-ビニルフェニル)エチル基、ビニル基、アリル基、メタリル基、5-ヘキセニル基が挙げられる。R¹は炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの中でもメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。X¹はi=1とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

【0027】

【化19】

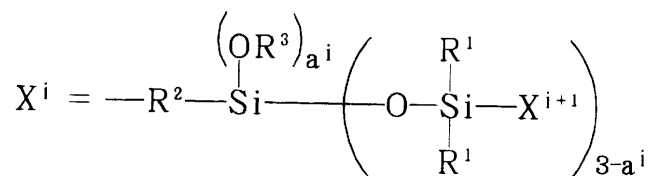
10

20

30

40

50

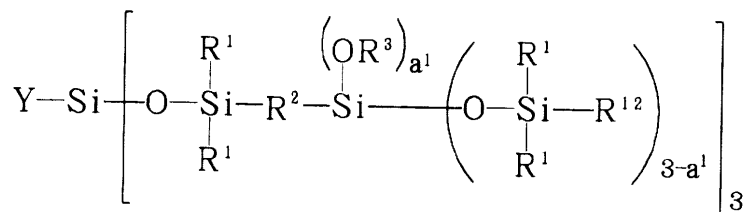


【 0 0 2 8 】

上式中、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、エチレン基，プロピレン基，ブチレン基，ヘキシレン基などの直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基，メチルエチレン基，1 - メチルペンチレン基，1，4 - ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示される。これらの中でも、エチレン基，メチルエチレン基，ヘキシレン基，1 - メチルペンチレン基，1，4 - ジメチルブチレン基が好ましい。 R^3 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、メチル基，エチル基，プロピル基，ブチル基，イソプロピル基が例示される。 R^1 は前記と同じである。 X^{i+1} は水素原子，炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基，アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 a^i は 0 ~ 3 の整数である。 i は 1 ~ 10 の整数であり、これは該シリルアルキル基の階層数、即ち、該シリルアルキル基の繰り返し数を示している。従って、階層数が 1 である場合に、本成分のカルボシロキサンデンドリマーは、一般式：

【 0 0 2 9 】

【 化 2 0 】

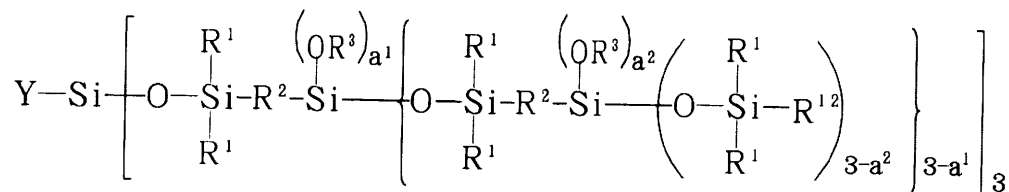


【 0 0 3 0 】

(式中、 Y ， R^1 ， R^2 および R^3 は前記と同じであり、 R^{12} は水素原子または前記 R^1 と同じである。 a^1 は前記 a^i と同じであるが、1 分子中の a^1 の平均合計数は 0 ~ 7 である。) で示される。階層数が 2 である場合に、本成分のカルボシロキサンデンドリマーは、一般式：

【 0 0 3 1 】

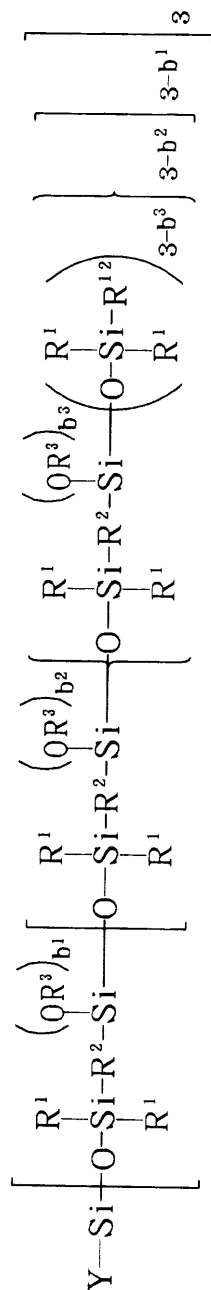
【 化 2 1 】



(式中、 Y ， R^1 ， R^2 ， R^3 および R^{12} は前記と同じである。 a^1 および a^2 は前記 a^i と同じであるが、1 分子中の a^1 と a^2 の平均合計数は 0 ~ 25 である。) で示され、階層数が 3 である場合に、カルボシロキサンデンドリマーは、一般式：

【 0 0 3 2 】

【 化 2 2 】

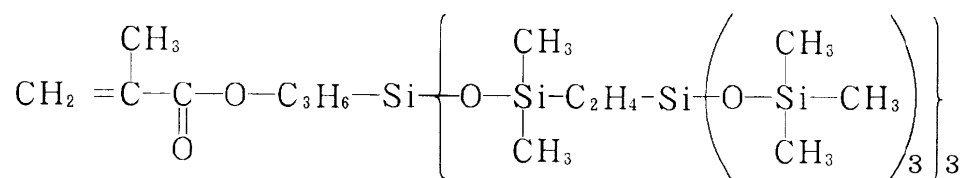


(式中、 Y , R^1 , R^2 , R^3 および R^{12} は前記と同じである。 a^1 , a^2 および a^3 は前記 a^i と同じであるが、1 分子中の a^1 と a^2 のと a^3 の平均合計数は 0 ~ 79 である。) で示される。

【 0 0 3 3 】

本成分のラジカル重合可能な有機基を有するカルボキシデンドリマーとしては、下記平均組成式で示されるカルボシロキサンデンドリマーが例示される。

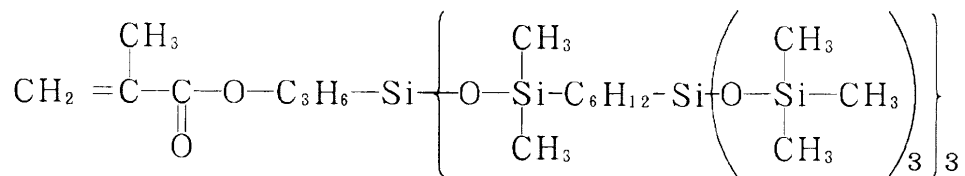
【化 2 3】



【 0 0 3 4 】

【 化 2 4 】

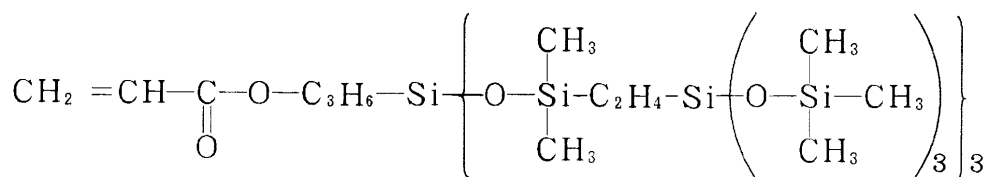
10



【 0 0 3 5 】

【 化 2 5 】

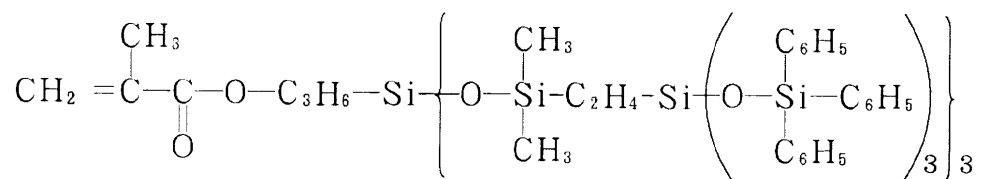
20



【 0 0 3 6 】

【 化 2 6 】

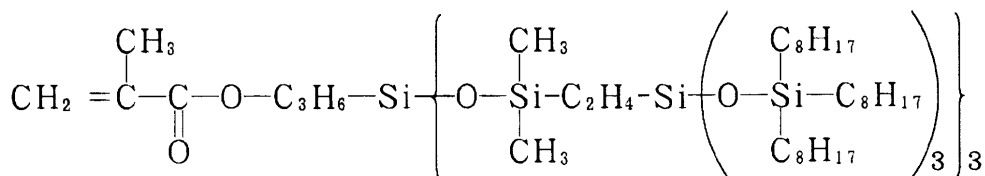
30



【 0 0 3 7 】

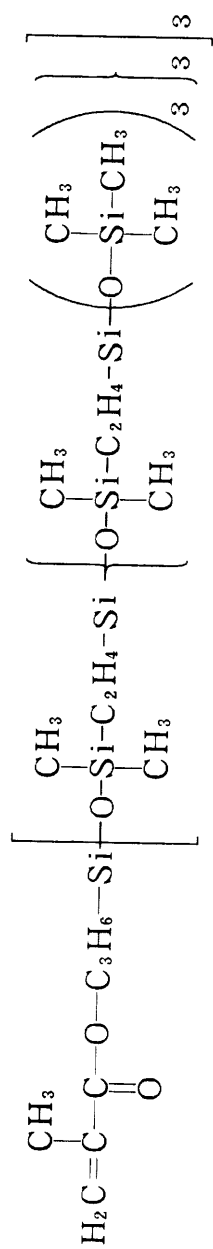
【 化 2 7 】

40



【 0 0 3 8 】

【 化 2 8 】



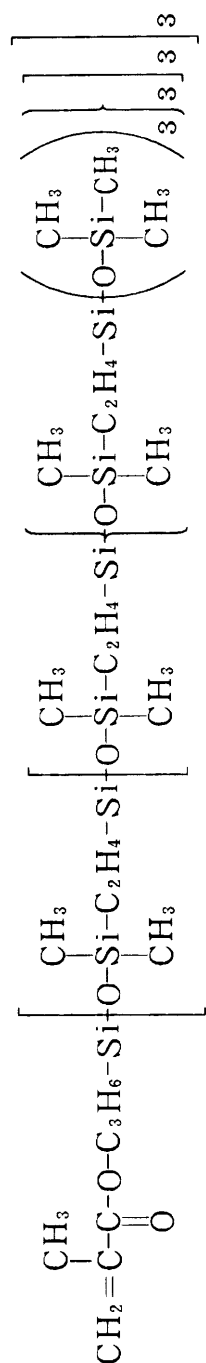
10

20

30

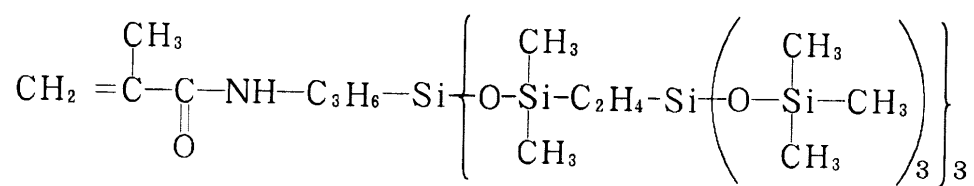
【 0 0 3 9 】

【 化 2 9 】



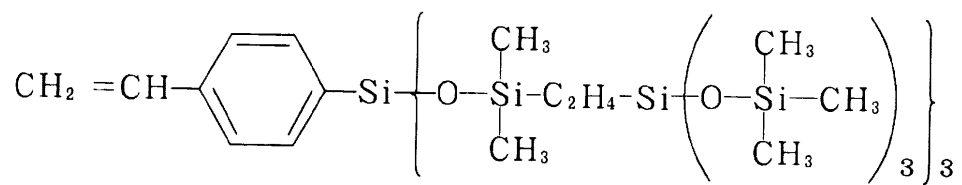
【 0 0 4 0 】

【化 3 0】



【 0 0 4 1 】

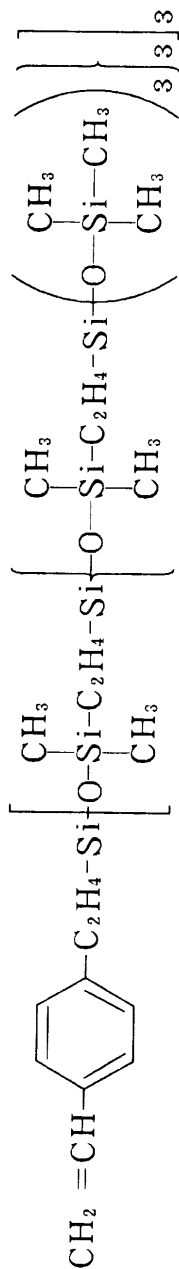
【化 3 1】



【 0 0 4 2 】

【化 3 2】

10



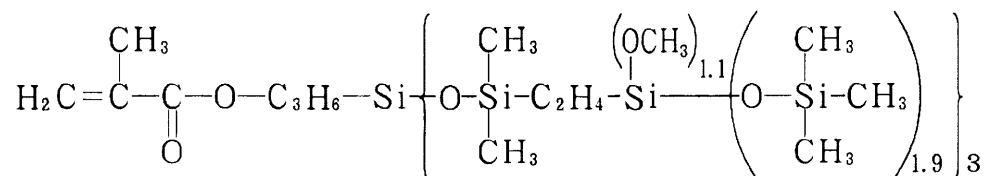
20

30

40

【 0 0 4 3 】

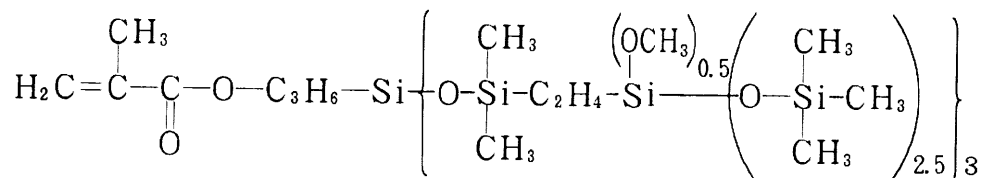
【化 3 3】



【 0 0 4 4 】

【 化 3 4 】

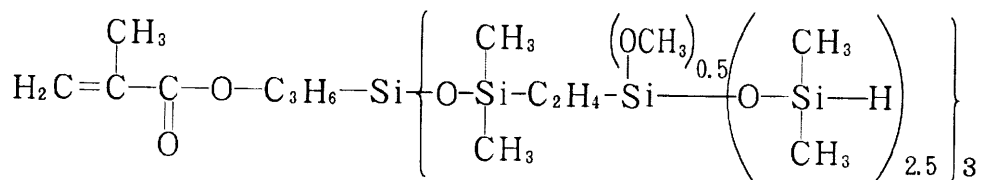
10



【 0 0 4 5 】

【 化 3 5 】

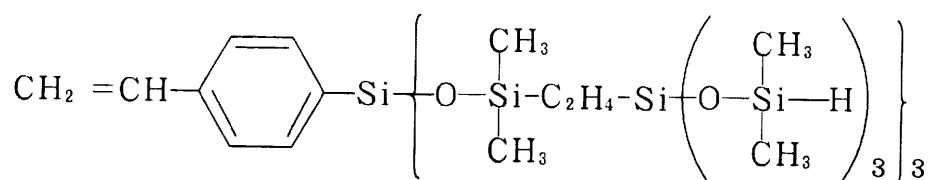
20



【 0 0 4 6 】

【 化 3 6 】

30

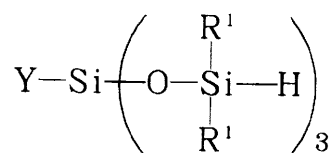


このようなカルボシロキサンデンドリマーは、特願平 9 - 1 7 1 1 5 4 号明細書に記載された分岐状シロキサン・シルアルキレン共重合体の製造方法に従って製造できる。例えば、一般式：

40

【 0 0 4 7 】

【 化 3 7 】



50

【 0 0 4 8 】

(式中、 R^1 のおよび Y は前記と同じである。) で示されるケイ素原子結合水素原子含有ケイ素化合物と、アルケニル基含有有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応させることにより製造することができる。上式で示されるケイ素化合物としては、例えば、3 - メタクリロキシプロピルトリス (ジメチルシロキシ) シラン, 3 - アクリロキシプロピルトリス (ジメチルシロキシ) シラン, 4 - ビニルフェニルトリス (ジメチルシロキシ) シランが用いられ、アルケニル基含有有機ケイ素化合物としては、ビニルトリス (トリメチルシロキシ) シラン, ビニルトリス (ジメチルフェニルシロキシ) シラン, 5 - ヘキセニルトリス (トリメチルシロキシ) シランが用いられる。尚、このヒドロシリル化反応は、塩化白金酸や白金ビニルシロキサン錯体などの遷移金属触媒の存在下に行うのが好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

本発明に使用されるビニル系重合体において、上記 (A) 成分と (B) 成分の重合比率は、(A) 成分と (B) 成分が重量比で、0 : 100 ~ 99.9 : 0.1 となる範囲であり、好ましくは、1 : 99 ~ 99 : 1 となる範囲であり、さらに好ましくは、10 : 90 ~ 80 : 20 である。尚、(A) 成分と (B) 成分が 0 : 100 ということは、本発明に使用されるビニル系重合体が (B) 成分の単独重合体であってもよいことを意味している。

【 0 0 5 0 】

本発明に使用されるビニル系重合体は、上記のような (A) 成分と (B) 成分を共重合させるか、(B) 成分のみを重合させてなるものである。重合方法としては、ラジカル重合法やイオン重合法での溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法が使用されるが、これらの中でのラジカル重合法により溶液重合法が好適に使用される。

20

【 0 0 5 1 】

この溶液重合は、溶媒中で、(A) 成分と (B) 成分とをラジカル開始剤の存在下、50 ~ 180 の温度条件下で 3 ~ 20 時間反応させることにより行われる。このとき用いる溶媒としては、ヘキサン, オクタン, デカン, シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素; ベンゼン, トルエン, キシレン等の芳香族炭化水素; ジエチルエーテル, ジブチルエーテル, テトラヒドロフラン, ジオキサン等のエーテル類; アセトン, メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン, ジイソブチルケトン等のケトン類; 酢酸メチル, 酢酸エチル, 酢酸ブチル, 酢酸イソブチル等のエステル類; メタノール, エタノール, イソプロピルアルコール, ブタノール等のアルコール類; オクタメチルシクロテトラシロキサン, デカメチルシクロペンタシロキサン, ヘキサメチルジシロキサン, オクタメチルトリシロキサン等のオルガノシロキサンオリゴマーが例示される。

30

【 0 0 5 2 】

ラジカル開始剤としては、一般にラジカル重合法に使用される従来公知の化合物が用いられ、具体的には、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル), 2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル), 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 等のアゾビス系化合物; 過酸化ベンゾイル, 過酸化ラウロイル, tert - ブチルパーオキシベンゾエート, tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等の有機過酸化物が例示される。このラジカル開始剤は 1 種を単独で使用してもよく、また 2 種類以上を混合して使用してもよい。ラジカル開始剤の使用量は、上記 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 0.1 ~ 5 重量部の範囲であることが好ましい。

40

【 0 0 5 3 】

また、重合に際しては連鎖移動剤を添加することができる。この連鎖移動剤として具体的には、2 - メルカプトエタノール, ブチルメルカプタン, n - ドデシルメルカプタン, 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピル基を有するポリジメチルシロキサン等のメルカプト化合物; 塩化メチレン, クロロホルム, 四塩化炭素, 臭化ブチル, 3 - クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン化合物が挙げられる。尚、本発明のビニル系重合体を製造する場合、重合後、加熱下、減圧処理して、残存する未反応のビニル系単量体を除去することが好ましい。

【 0 0 5 4 】

50

本発明に使用されるビニル系重合体の数平均分子量は、フィルムとしての成形のしやすさから、通常、 $3,000 \sim 2,000,000$ の範囲内であり、好ましくは、 $5,000 \sim 1,000,000$ の範囲内であり、さらに好ましくは、 $10,000 \sim 100,000$ の範囲内である。ただし、本発明のガス透過性フィルムにおいて、カルボシロキサン構造を側鎖に有するビニル系重合体を他の有機系樹脂に配合して使用する場合は、本発明に使用されるビニル系重合体の数平均分子量は $3,000$ 以下のものも使用される。

【0055】

本発明のガス透過性フィルムは、カルボシロキサンドリマー構造を有するビニル系重合体を主成分とするものであるが、このビニル系重合体と他の熱可塑性樹脂からなる混合物である樹脂組成物からなるフィルムであってもよい。この他の熱可塑性樹脂としては、成形可能な熱可塑性樹脂であればよく、その種類等は特に限定されない。

【0056】

このような熱可塑性樹脂として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1ペンテン等の α -オレフィンの単独重合体または共重合体からなるポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、これら α -オレフィンと酢酸ビニル、メチルメタクリレート、マレイン酸等の α -オレフィン以外の単量体との共重合体からなるエチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のオレフィン系樹脂；アクリル酸、メタアクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類等のアクリル系単量体の単独重合体または共重合体、これらのアクリル系単量体とスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のビニル系単量体、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、無水マレイミド等のマレイミド系単量体との共重合体等のアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系樹脂；ポリスチレン、高衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/アクリルゴム/スチレン共重合体、アクリロニトリル/エチレンプロピレンゴム/スチレン共重合体等のスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66、ナイロン6/12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド系樹脂；ポリビニルアルコール系樹脂；ポリアセタール等のポリオキシアルキレン系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリ酢酸ビニル系樹脂；ポリサルホン系樹脂；ポリエーテルサルホン系樹脂；ポリフェニレンサルファイド等のポリアリーレンサルファイド系樹脂；ポリアリレート系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリアミドイミド系樹脂；ポリエーテルイミド系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン系樹脂；液晶ポリエステル系樹脂；ポリテトラフルオロエチレン、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素系樹脂、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、フッ素系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマー樹脂；およびこれら熱可塑性樹脂の二種以上の混合物や共重合体が例示される。これらの中でもポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂が好ましい。

【0057】

このカルボシロキサンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体と他の熱可塑性樹

10

20

30

40

50

脂からなる樹脂組成物においては、カルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系重合体の含有量が0.01～99.9重量%の範囲内にあることが好ましい。

【0058】

本発明のガス透過性フィルムには、フィルムに添加配合することが公知とされる各種添加剤、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、熱可塑性樹脂繊維、黒鉛、マイカ、タルク、シリカ微粉末等の充填剤、滑剤等の成形加工性改良剤、耐光剤、酸化防止剤、紫外線防止剤等の安定剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、抗菌剤等の添加剤を配合することは、本発明の効果を損なわない限り差し支えない。

【0059】

本発明のガス透過性フィルムは、上記のようなカルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体あるいはカルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体と他の熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を、フィルムの成形方法として常用されている従来公知の成形方法により、フィルム状成形物とすることができる。

10

【0060】

かかる成形方法としては、例えば、圧縮成形方法、インフレーション法やTダイ法などの射出成形方法、あるいはキャスティング成形方法が例示される。尚、本発明でいうフィルムとは、フィルム状成形物に加えてシート状成形物も含まれる。また、本発明でいうフィルムの厚さは、通常、1μm～3mmの範囲内にあり、1μm～200μmの範囲内が好ましい。

【0061】

20

本発明のガス透過性フィルムには、フィルム基材として、上記のような熱可塑性樹脂の不織布、割り布、穴明きフィルムやシート状成形体、あるいは金属メッシュ、ポーラスなセラミックシート、あるいは紙などが一体化されてもよい。これらのフィルム基材は、積層、含浸一体化、塗布による一体化などの方法により、通気性フィルムや通気性シートとすることができる。

【0062】

以上のような本発明のガス透過性フィルムは、特に、酸素透過性に代表されるガス透過性に優れるとともに、撥水性、成形性、耐熱性、耐久性を有するので、かかる特性が要求される用途、例えば、医療用途や衛生用途に使用されるフィルム、例えば、オムツや生理用品、湿布剤、絆創膏や貼布剤などの基材フィルムや、酸素吸収剤、臭気吸収剤、芳香剤、薬品、酸素反応型発熱剤などの包装材料等として有用である。

30

【0063】

【実施例】

以下、本発明を実施例、参考例および比較例により詳細に説明する。尚、実施例および比較例において、成形品の離型性、成形品の外観、撥水性、酸素透過性は、次に示す方法により測定した。

【0064】

○成形品の離型性

樹脂を100mm×100mm×3mmの寸法のシート状成形品が1枚採れるステンレススチール製金型に充填し、温度220℃、10分間の条件下で圧縮成形した。次いで、金型を冷却後、金型からシート状成形品を手で取り出した。その際、シート状成形品の金型からの離型性を感触で相对比较した。

40

【0065】

○成形品の外観

得られたシート状成形品の外観を目視にて観察した。

○撥水性

シート状成形品の水に対する接触角を測定した。ここで、測定装置は自動接触角計（協和界面化学株式会社製）を用いた。

【0066】

○酸素透過性

50

J I S K - 7 1 2 6 に規定する酸素透過性試験に準じて、温度 2 3 、湿度 0 %、酸素濃度 5 % の条件下で酸素透過率を測定した。ここで、測定器は酸素透過試験機（モダンコントロール社製 1 0 / 5 0 ）を使用し、試料は皮膜面積 5 0 c m² の試験片を使用した。測定値 P は酸素透過係数の 1 0 0 億倍の値であり、単位は c m³ ・ c m / (c m² ・ s e c ・ m m H g) である。

【 0 0 6 7 】

〔参考例 1〕

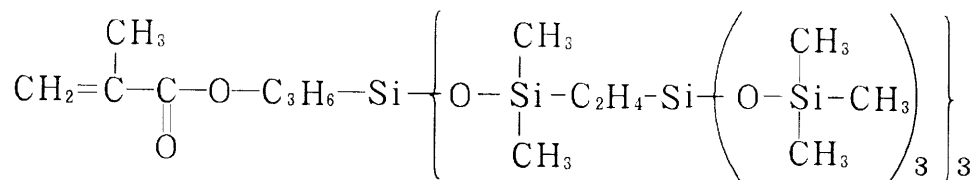
攪拌装置、温度計および還流冷却管を取付けた 2 0 0 m l の 4 つ口フラスコに、メチルメタクリレート 2 4 . 0 g、下記式で表されるメタクリル基有カルボシロキサンデンドリマー 6 . 0 g およびトルエン 9 0 g を投入し、これらを窒素雰囲気下で攪拌しながら 7 0 10
に加熱した。さらに、これに α , α ' - アゾビスイソブチロニトリル 0 . 3 g を加えて、6 時間攪拌した。

【 0 0 6 8 】

次いで、アスピレーターにて減圧下、加熱攪拌することによりトルエンの一部を除去した。残余の反応溶液を大過剰のメタノール中に投入して攪拌後、静置して沈殿物を分離し、これを減圧乾燥することにより、無色透明固体状のカルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系樹脂 2 6 . 2 g を得た。

【 0 0 6 9 】

【化 3 8】



【 0 0 7 0 】

〔実施例 1〕

参考例 1 で得られたビニル系樹脂 1 0 0 g とポリメチルメタクリレート樹脂（三菱レイヨン株式会社製；商品名アクリペット M F ） 2 5 g とを、ラボプラストミルに仕込み、2 2 30
0 、 1 0 0 r p m の条件下で 1 0 分間加熱混合して、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物をステンレススチール製の金型に充填し、温度 2 2 0 、 1 0 分間の条件下で圧縮成形して、シート状成形品（ 1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 3 m m ）を得た。

この成形品の金型離型性、外観、撥水性および酸素透過性を評価した。これらの結果を後記する表 1 に示した。

【 0 0 7 1 】

〔比較例 1〕

実施例 1 で使用したポリメチルメタクリレート樹脂 7 5 g と線状のポリジメチルシロキサン（ 2 5 における粘度 1 0 0 万 m P a ・ s ） 3 7 . 5 g とをラボプラストミルに仕込み、2 2 40
0 、 1 0 0 r p m の条件下 1 0 分間混合して樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物の特性を実施例 1 と同様に評価した。これらの結果を表 1 に併記した。

【 0 0 7 2 】

〔比較例 2〕

実施例 1 で使用したポリメチルメタクリレート樹脂 7 5 g とポリメチルメタクリレート / ポリジメチルシロキサングラフト共重合体 3 7 . 5 g とをラボプラストミルに仕込み、温度 2 2 0 、 1 0 0 r p m の条件下で 1 0 分間加熱混合して樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物の特性を実施例 1 と同様に評価した。これらの結果を表 1 に併記した。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1

	離型性	成形品外観	撥水性 (°)	酸素透過係数
実施例 1	良好	良好	1 0 3	3. 6
比較例 1	良好	油状物が染み出した	1 1 0	0. 9
比較例 2	不良	良好	1 0 0	—

10

【 0 0 7 4 】

〔 実施例 2 〕

参考例 1 で得られたカルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系樹脂 6 0 重量部とナイロン 6 6 樹脂 4 0 重量部とを加熱熔融して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物からインフレーション法によりフィルムを造り、厚さ 3 5 μ m のビニル系樹脂組成物フィルムを得た。

【 0 0 7 5 】

20

〔 実施例 3 〕

文字を印刷したポリプロピレン系不織布の印刷面に実施例 2 で製造した厚さ 3 5 μ m のビニル系樹脂組成物フィルムをラミネートした。一方、印刷面でない裏面に穴開きポリエチレンシートをラミネートし、三層構造の包装材料を作成した。得られた包装材料の印刷面を外側として、2 つ折りし、その内側に鉄系脱酸素剤（ロッテ株式会社製；商品名ホカロン）の内容粉末を入れて三方シールして鉄系脱酸素剤包装体を得た。

【 0 0 7 6 】

次いで、この鉄系脱酸素剤包装体をナイロン製袋で 5 0 0 ml 容で外装した。次いで、2 5 、湿度 1 0 0 % の条件下で外装袋中の酸素濃度を測定した。尚、内容物である鉄系脱酸素剤の染み出しは全く認められなかった。これらの測定結果を表 2 に示した。

30

【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

表 2

経過時間	2 4 時間後	4 8 時間後	7 2 時間後
酸素濃度 (%)	2. 5	0. 2	0. 1

40

【 0 0 7 8 】

〔 比較例 3 〕

実施例 3 において、カルボシロキサンデンドリマーを側鎖に有するビニル系樹脂組成物からなるフィルムの代わりに、ナイロン樹脂フィルムを使用した以外は、実施例 3 と同様に包装体を作成して、外装袋中の酸素濃度を測定した。その結果を表 3 に示した。

【 0 0 7 9 】

【 表 3 】

表 3

経過時間	24時間後	48時間後	72時間後
酸素濃度 (%)	19	18	17

10

【0080】

【発明の効果】

本発明のガス透過性フィルムによれば、カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体を主剤としているため、酸素透過性に代表されるガス透過性に優れるとともに、撥水性、成形性、耐熱性、耐久性を有するという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 77/442 (2006.01) C 0 8 F 299/08
C 0 8 G 77/442

(72)発明者 古川 晴彦
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
(72)発明者 麻生 貴之
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特開平03-140345(JP,A)
国際公開第00/35925(WO,A1)
特開平11-1530(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08J 5/18
C08F 290/00-290/14
C08F 299/00-299/08
C08L 1/00-101/14
C08G 77/00-77/62