

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5802033号  
(P5802033)

(45) 発行日 平成27年10月28日 (2015. 10. 28)

(24) 登録日 平成27年9月4日 (2015. 9. 4)

(51) Int. Cl.

F I

**B 6 5 D 65/02 (2006. 01)**  
**C 0 8 J 5/18 (2006. 01)**  
**B 3 2 B 27/32 (2006. 01)**  
**C 0 8 L 23/20 (2006. 01)**  
**C 0 8 L 23/10 (2006. 01)**

B 6 5 D 65/02 E  
 C 0 8 J 5/18 C E S  
 B 3 2 B 27/32 I O 2  
 C 0 8 L 23/20  
 C 0 8 L 23/10

請求項の数 9 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-67594 (P2011-67594)  
 (22) 出願日 平成23年3月25日 (2011. 3. 25)  
 (65) 公開番号 特開2012-201392 (P2012-201392A)  
 (43) 公開日 平成24年10月22日 (2012. 10. 22)  
 審査請求日 平成26年3月12日 (2014. 3. 12)

(73) 特許権者 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 100105050  
 弁理士 鷲田 公一  
 (72) 発明者 丸子 千明  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化  
 学株式会社内  
 (72) 発明者 加藤 万依  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化  
 学株式会社内  
 (72) 発明者 大池 節子  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化  
 学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装用フィルム、積層包装用フィルム、前記フィルムの製造方法、および前記フィルムを用いた包装方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と、熱可塑性エラストマー (B) と、プロピレン (共) 重合体 (C) と、を含むフィルムであって、

前記 (B) の含有量が前記 (A) と前記 (B) との合計 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 4 0 質量部であり、

前記 (C) の含有量が、前記 (A) と前記 (B) と前記 (C) との合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 6 ~ 1 1 質量部であり、

かつ前記フィルムについて示差走査熱量計 (DSC) により測定される前記 (B) に由来する融点 T m B 2 が 1 0 0 以下または前記融点 T m B 2 が実質的に観測されない包装用フィルム。

【請求項 2】

4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と、熱可塑性エラストマー (B) と、プロピレン (共) 重合体 (C) と、を含むフィルムであって、

前記 (B) の含有量が前記 (A) と前記 (B) との合計 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 4 0 質量部であり、

前記 (C) の含有量が、前記 (A) と前記 (B) と前記 (C) との合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 6 ~ 1 1 質量部であり、

かつ前記 (B) の示差走査熱量計 (DSC) により測定される融点 T m B 1 が 1 0 0 以下または前記融点 T m B 1 が実質的に観測されない包装用フィルム。

10

20

## 【請求項 3】

前記熱可塑性エラストマー（B）が、オレフィン系エラストマーまたはスチレン系エラストマーのいずれか 1 種類以上のエラストマーからなる、請求項 1 ないし 2 に記載の包装用フィルム。

## 【請求項 4】

前記フィルムについて示差走査熱量計（DSC）により測定される前記（C）に由来する融点  $T_m C 2$  が  $110 \sim 175$  の範囲内にある、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

## 【請求項 5】

前記熱可塑性エラストマー（B）の密度が  $850 \sim 980 \text{ kg/m}^3$  である、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

10

## 【請求項 6】

フィルムの主面に垂直な切断面の TEM 像（撮像範囲のフィルム厚さ方向の距離は  $15 \mu\text{m}$ 、かつ撮像面積は  $45 \mu\text{m}^2$ ）で、前記 4 - メチル - 1 - ペンテン（共）重合体（A）から実質的に構成される相と、前記熱可塑性エラストマー（B）から実質的に構成される相の相分散構造が観察される、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

## 【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の包装用フィルムを少なくとも一方の主面の最表面の一部ないし全部に備える積層包装用フィルム。

20

## 【請求項 8】

前記 4 - メチル - 1 - ペンテン（共）重合体（A）と、示差走査熱量計（DSC）で得られる融点  $T_m B 1$  が  $100$  以下または前記融点  $T_m B 1$  が実質的に観測されない前記熱可塑性エラストマー（B）と、前記プロピレン（共）重合体（C）とを含んでなり、前記（B）の含有量が前記（A）と前記（B）の合計  $100$  質量部に対して  $1 \sim 40$  質量部であり、かつ前記（C）の含有量が、前記（A）と前記（B）と前記（C）との合計  $100$  質量部に対して  $0.6 \sim 11$  質量部である溶融混練物を成形する工程を含む、請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の包装用フィルムの製造方法。

## 【請求項 9】

酸素を吸収あるいは消費し炭酸ガスを発生する被包装体を請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の包装用フィルムで覆う第一の工程と、前記包装用フィルム同士をヒートシールする第二の工程と、を含む、包装方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、包装用フィルムとして有用なフィルムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

4 - メチル - 1 - ペンテン重合体は嵩高い官能基を有するため、他の熱可塑性オレフィンフィルムに比べて密度が低い。このため 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含むフィルムは、酸素ガスや炭酸ガスなどのガス透過性が高く、生鮮食品などの包装材などのガス透過性フィルムとして開発が進められている（例えば、特許文献 1）。

40

## 【0003】

また 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含むフィルムは、酸素ガスと炭酸ガスのガス透過性に差があるため、MA 包装（Modified Atmosphere Packaging）用に適している。MA 包装とは、青果物の呼吸作用によってもたらされる酸素ガスの消費と炭酸ガスの蓄積によって変化した包装内部のガス組成を、大気よりも低酸素ガス濃度かつ高炭酸ガス濃度へと変え、その後の呼吸作用を抑制させて、鮮度保持を図る包装方式である。このため、酸素ガスの透過率よりも炭酸ガスの透過率が低いというガス選択透過性がある 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含むガス透過性フィルムが、MA 包装に適しているとされている（

50

例えば、特許文献 2 )。

【 0 0 0 4 】

一方、包装用フィルムにはガス透過性のみならず、包装時のシール強度と、包装フィルムを剥がす際に、フィルムが破損あるいは亀裂を発生することなく、貼り合せ部で剥離できるイージーピール性が要求される（以下では、高いシール強度とイージーピール性を合わせ持つことをヒートシール性ともいう）。

【 0 0 0 5 】

4 - メチル - 1 - ペンテン重合体は融点が高くヒートシール強度が低い。またじん性（靱性）が低いため、フィルムの取扱時あるいはフィルムの剥離時に、貼り合せ部で破損や亀裂が生じやすい。このため、ガス透過性とヒートシール性を併せもつ 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含む包装用フィルムの開発が検討されている。具体的には、融点が高いポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂をヒートシール層として 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含むガス透過層に積層することで、ヒートシール性を付与することが検討されている（例えば、特許文献 3 ）。

【 0 0 0 6 】

また 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体は包装用性が高いため、前記ヒートシール層との密着性が低く、ヒートシール層と 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含む層との間に、さらにマレイン酸変性樹脂などの接着層を積層させ固定する必要がある。しかし、このように 4 - メチル - 1 - ペンテン重合体を含むガス透過性フィルムにヒートシール性を付与するために、ヒートシール層や接着層を積層させると、ヒートシール層や接着層によってガス透過性が低下するという問題があった。また、植物油などが含まれる食品の包装においては局所的に食品が発熱するため、包装材には 2 0 0 程度の耐熱性が要求されるが、融点の低いポリエチレンやポリプロピレンでは要求される耐熱性が得られないという問題があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 3 0 1 6 9 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 3 0 1 6 7 4 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 1 8 9 0 5 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、高いガス透過性を有しつつヒートシール性も有する包装用フィルムを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明の第一は包装用フィルムに関する。

[ 1 ] 4 - メチル - 1 - ペンテン（共）重合体（ A ）と、熱可塑性エラストマー（ B ）と、を含むフィルムであって、前記（ B ）の含有量が（ A ）と（ B ）の合計 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 4 0 質量部であり、かつ前記フィルムについて示差走査熱量計（ D S C ）により測定される前記（ B ）に由来する融点  $T_m B 2$  が 1 0 0 以下または前記融点  $T_m B 2$  が実質的に観測されない包装用フィルム。

[ 2 ] 4 - メチル - 1 - ペンテン（共）重合体（ A ）と、熱可塑性エラストマー（ B ）と、を含むフィルムであって、前記（ B ）の含有量が（ A ）と（ B ）の合計 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 4 0 質量部であり、かつ前記（ B ）の示差走査熱量計（ D S C ）により測定される融点  $T_m B 1$  が 1 0 0 以下または前記融点  $T_m B 1$  が実質的に観測されない包装用フィルム。

[ 3 ] 熱可塑性エラストマー（ B ）が、オレフィン系エラストマーまたはスチレン系エラ

10

20

30

40

50

ストマーのいずれか１種類以上のエラストマーからなる、[ １ ] ないし [ ２ ] に記載の包装用フィルム。

[ ４ ] さらに、プロピレン（共）重合体（Ｃ）を含み、前記フィルムについて示差走査熱量計（ＤＳＣ）により測定される前記（Ｃ）に由来する融点  $T_m C 2$  が  $110 \sim 175$  の範囲内にある、[ １ ] ないし [ ３ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

[ ５ ] プロピレン（共）重合体（Ｃ）をさらに含み、（Ａ）と（Ｂ）と前記（Ｃ）の合計  $100$  質量部 に対して前記（Ｃ）が  $0.3 \sim 30$  質量部 である、[ １ ] ないし [ ４ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

[ ６ ] 熱可塑性エラストマー（Ｂ）の密度が  $850 \sim 980 \text{ kg/m}^3$  である、[ １ ] ないし [ ５ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

[ ７ ] フィルムの主面に垂直な切断面のＴＥＭ像（撮像範囲のフィルム厚さ方向の距離は  $15 \mu\text{m}$ 、かつ撮像面積は  $45 \mu\text{m}^2$ ）で、４－メチル－１－ペンテン（共）重合体（Ａ）から実質的に構成される相と、熱可塑性エラストマー（Ｂ）から実質的に構成される相の相分散構造が観察される、[ １ ] ないし [ ６ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルム。

#### 【 ０ ０ １ ０ 】

本発明の第二は積層包装用フィルムに関する。

[ ８ ] [ １ ] ないし [ ７ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルムを少なくとも一方の主面の最表面の一部ないし全部に備える積層包装用フィルム。

#### 【 ０ ０ １ １ 】

本発明の第三は包装用フィルムの製造方法に関する。

[ ９ ] ４－メチル－１－ペンテン（共）重合体（Ａ）と、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で得られる融点  $T_m B 1$  が  $100$  以下または前記融点  $T_m B 1$  が実質的に観測されない熱可塑性エラストマー（Ｂ）とを含んでなり、前記（Ｂ）の含有量が（Ａ）と（Ｂ）の合計  $100$  質量部 に対して  $1 \sim 40$  質量部 の熔融混練物を成形する工程を含む、[ １ ] ないし [ ７ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルムの製造方法。

#### 【 ０ ０ １ ２ 】

本発明の第四は本発明の包装用フィルムを用いた包装方法に関する。

[ １ ０ ] 酸素を吸収あるいは消費し炭酸ガスを発生する被包装体を [ １ ] ないし [ ８ ] のいずれか一項に記載の包装用フィルムで覆う第一の工程と、前記包装用フィルム同士をヒートシールする第二の工程と、を含む、包装方法。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 ０ ０ １ ３ 】

【図 １ Ａ】本発明の一実施形態に係る包装用フィルムの基材層のＭＤ方向に平行な断面ＴＥＭ写真である。

【図 １ Ｂ】本発明の一実施形態に係る包装用フィルムの基材層のＴＤ方向に平行な断面ＴＥＭ写真である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 ０ ０ １ ４ 】

##### １．包装用フィルム

本発明の包装用フィルムは、４－メチル－１－ペンテン（共）重合体（Ａ）と、熱可塑性エラストマー（Ｂ）と、を含むフィルムであって、前記（Ｂ）の含有量が（Ａ）と（Ｂ）の合計  $100$  質量部 に対して  $1 \sim 40$  質量部 であり、かつ前記フィルムについて示差走査熱量計（ＤＳＣ）により測定される前記（Ｂ）に由来する融点  $T_m B 2$  が  $100$  以下または前記融点  $T_m B 2$  が実質的に観測されない包装用フィルムである。

#### 【 ０ ０ １ ５ 】

または、４－メチル－１－ペンテン（共）重合体（Ａ）と、熱可塑性エラストマー（Ｂ）と、を含むフィルムであって、前記（Ｂ）の含有量が（Ａ）と（Ｂ）の合計  $100$  質量部 に対して  $1 \sim 40$  質量部 であり、かつ前記（Ｂ）の示差走査熱量計（ＤＳＣ）により測定される融点  $T_m B 1$  が  $100$  以下または前記融点  $T_m B 1$  が実質的に観測されない包

10

20

30

40

50

装用フィルムである。

【0016】

(1) 4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)

4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)とは、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を有していればよく、それ以外の制限はない。つまり、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体とは、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体であっても、4-メチル-1-ペンテン以外の4-メチル-1-ペンテンと共重合可能なモノマーとの共重合体であってもよい。なお、後述するプロピレン(共)重合体(C)など、本願明細書における「(共)重合体」とは、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と同様に単独重合体も共重合体も含むことを意味する。前記4-メチル-1-ペンテンと共重合可能なモノマーとは、具体的には、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20のオレフィン(以下「炭素原子数2~20のオレフィン」という)が挙げられる。

10

【0017】

4-メチル-1-ペンテンと共重合される炭素原子数2~20のオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセン等が含まれ、フィルムに適度な可とう性を付与するという観点からは、炭素原子数10~18のオレフィンが好ましい。

【0018】

4-メチル-1-ペンテンと共重合される炭素原子数2~20のオレフィンは、一種類であってもよいし、二種類以上を組み合わせてもよい。4-メチル-1-ペンテン(共)重合体における、4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位の割合は通常、85モル%以上であり、後述するガス透過性を向上させるという観点からは90モル%以上が好ましい。4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20のオレフィンに由来する構成単位の割合は15モル%以下、10モル%以下であることが好ましい。4-メチル-1-ペンテンに由来する構成単位の割合が85モル%未満であると、フィルムの密度が大きくなり、分子量が大きなガス成分のガス透過性が低くなる。

20

【0019】

4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)は、包装用フィルムとして破れにくくするという観点からは、結晶性の高い重合体であることが好ましい。結晶性の重合体としては、アイソタクチック構造を有する重合体、シンジオタクチック構造を有する重合体のいずれであってもよいが、特にアイソタクチック構造を有する重合体であることが好ましく、また入手も容易である。さらに、4-メチル-1-ペンテン系重合体は、フィルム状に成形でき包装用フィルムとして使用に耐える強度を有していれば、立体規則性も特に制限されない。

30

【0020】

本発明の4-メチル-1-ペンテン重合体(A)のASTM D1505に準拠して測定される密度は、825~840(kg/m<sup>3</sup>)であるのが好ましく、830~835(kg/m<sup>3</sup>)であるのがさらに好ましい。密度が前記範囲よりも小さいとフィルムの機械的な強度が低下し、包装用として用い場合、破れやすいなどの問題が発生する恐れがある。一方、前記範囲よりも密度が大きいと、ガス透過性が低下する傾向がある。

40

【0021】

4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)の、ASTM D1238に準拠して260、2.16kg荷重にて測定されるメルトフローレート(MFR)は、後述する熱可塑性エラストマー(B)と押出機内で混ざりやすく、共押出できる範囲であれば特に規定されないが、0.5~50g/10minであり、より好ましく1~30g/10minである。MFRが上記範囲であれば、比較的均一な膜厚に押出成形しやすい。

【0022】

4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)は、オレフィン類を重合して直接製造してもよく、高分子量の4-メチル-1-ペンテン系重合体を、熱分解して製造してもよい

50

。また、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体は、溶媒に対する溶解度の差で分別する溶媒分別、あるいは沸点の差で分取する分子蒸留などの方法で精製されていてもよい。

【 0 0 2 3 】

4 - メチル - 1 - ペンテン ( 共 ) 重合体を重合反応により直接製造する場合には、例えば 4 - メチル - 1 - ペンテンおよび炭素原子数 2 ~ 2 0 のオレフィンの仕込量、重合触媒の種類、重合温度、重合時の水素添加量などを調整することにより、融点、立体規則性および分子量等を制御する。4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体の重合反応により製造する方法は、公知の方法であってよい。例えば、チーグラナッタ触媒、メタロセン系触媒等の公知の触媒を用いた方法により製造され、好ましくはメタロセン系触媒を用いて製造される。一方、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体を、より高分子量の 4 - メチル - 1 - ペン

10

テン系重合体を熱分解して製造する場合には、熱分解の温度や時間を制御することで、所望の分子量に制御する。4 - メチル - 1 - ペンテン ( 共 ) 重合体 ( A ) は、前述のように製造したもの以外にも、例えば三井化学株式会社製 T P X 等、市販の重合体であってもよい。

【 0 0 2 4 】

( 2 ) 熱可塑性エラストマー ( B )

本発明の包装用フィルムに含まれる熱可塑性エラストマー ( B ) は、本発明の包装用フィルム自体、すなわち少なくとも前述の 4 - メチル - 1 - ペンテン ( 共 ) 重合体 ( A ) と混合している状態のものに対して示差走査熱量計 ( D S C ) により測定される融点  $T_{mB2}$  が 1 0 0 以下または実質的に融点  $T_{mB2}$  が観測されないものであるか、前記 ( B )

20

について走査熱量計 ( D S C ) により測定される融点  $T_{mB1}$  が 1 0 0 以下または実質的に融点  $T_{mB1}$  が観測されないものである。

【 0 0 2 5 】

融点  $T_{mB1}$  または融点  $T_{mB2}$  を後述するヒートシールをする際の温度より低く調整するか、そもそも融点を有さない熱可塑性エラストマー、すなわち低結晶性かつ熱可塑性のエラストマーを用いることで、前記成形時の温度で熱可塑性エラストマー ( B ) と、4 - メチル - 1 - ペンテン ( 共 ) 重合体 ( A ) が微分散したアロイ構造 ( 相分散構造ともいう ) を形成し、ガス透過性を大きく損なうことなく、フィルムの韌性とヒートシール性を向上させることができる。

【 0 0 2 6 】

熱可塑性エラストマー ( B ) 単体の融点  $T_{mB1}$  と、前記包装用フィルム中の熱可塑性エラストマー ( B ) の融点  $T_{mB2}$  は、通常、ほぼ同じだが、前述の 4 - メチル - 1 - ペンテン ( 共 ) 重合体 ( A ) や後述する他の成分の結晶性が高い場合に、それらの結晶成分の影響により熱可塑性エラストマー ( B ) 自体の融点が変わることがある。また同様に融点を有さない熱可塑性エラストマー ( B ) を用いても、フィルム中の融点  $T_{mB2}$  が観測されることがある。通常、 $T_{mB1}$  と  $T_{mB2}$  の差は 2 0 以内になる。また融点  $T_{mB1}$  が 1 0 0 以下または融点  $T_{mB1}$  が実質的に観測されない熱可塑性エラストマー ( B ) を用いることで、上記融点  $T_{mB2}$  が 1 0 0 以下または実質的に融点  $T_{mB2}$  が観測されない包装用フィルムを得ることができる。熱可塑性エラストマー ( B ) としては、上記融点を有する熱可塑性エラストマーならば特に限定されないが、具体例としては、オ

30

レフィン系エラストマー、スチレン系エラストマーなどが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

オレフィン系エラストマーは、具体例として、プロピレン・ - オレフィン共重合体、すなわちプロピレンとプロピレン以外の - オレフィンとの共重合体が挙げられる。プロピレン・ - オレフィン共重合体における - オレフィンは、好ましくは炭素数 2 ~ 2 0 の - オレフィンである。炭素数 2 ~ 2 0 の - オレフィンの例には、エチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネンおよび 1 - デセン等が含まれ、好ましくはエチレン、1 - ブテンである。プロピレン・ - オレフィン共重合体に含まれる - オレフィンは、1 種類であってもよいし、2 種類以上を組み合わせてもよい。プロピレン・ - オレフィン共重合体は、より好ましくはプロピレン・

40

50

1 - ブテン・エチレン共重合体である。

【0028】

スチレン系エラストマーとは、ハードセグメントとしてポリスチレンと、ソフトセグメントであるポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリブタジエンとポリイソプレンの共重合物、或いはそれらの水素添加物からなるものである。水素添加はポリブタジエンやポリイソプレンの一部のみであっても良いし、全てが水素添加されていても良い。このようなスチレン系エラストマーがカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基及び水酸基などの官能基により変性されていることにより良好な接着性を付与することができる。変性スチレン系エラストマーの市販品としては、「タフテック」(旭化成ケミカルズ社製、登録商標)、「クレイトン」(クレイトンポリマージャパン社製、登録商標)、「ダイナロン」(JSR社製、登録商標)、「セプトン」(クラレ社製、登録商標)、「SIBSTER」(株式会社カネカ製、登録商標)等が挙げられる。

10

【0029】

オレフィン系エラストマーやスチレン系エラストマーは、従来公知の製造方法、例えばチーグラナータ触媒あるいはメタロセン系触媒の存在下に、前記エラストマーを構成する単量体(モノマー)を共重合させることで得ることができる。具体的には、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、プロピレンと、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより得ることができる。

【0030】

熱可塑性エラストマー(B)のJIS K 7113-2に準拠して測定される23℃における引張弾性率は、1~50MPaが好ましく、3~45MPaがより好ましい。前記範囲よりも引張弾性率が小さいと、フィルムのハンドリング性が低下する。一方、前記範囲よりも引張弾性率が大きいと、本発明のフィルムの柔軟性や靱性が低下し、ヒートシール性が低下することが懸念される。

20

【0031】

また熱可塑性エラストマー(B)のASTM D1505に準拠して測定される密度は850~980kg/m<sup>3</sup>であることが好ましく、860~970kg/m<sup>3</sup>がより好ましい。

【0032】

熱可塑性エラストマー(B)のASTM D1238に準拠して260℃、2.16kg荷重にて測定されるメルトフローレート(MFR)は、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と押出機内で混ざりやすく、共押出できる範囲であれば特に規定されない。後述するように熱可塑性エラストマー(B)のハンドリング性などを向上させるため、プロピレン(共)重合体(C)と熱可塑性エラストマー(B)とを混合させ混合物を作成した後、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と前記混合物を押出機内で混ぜる場合、熱可塑性エラストマー(B)とプロピレン(共)重合体(C)との混合物のメルトフローレート(MFR)は、好ましくは1~50g/10minであり、より好ましくは3~40g/10minである。MFRが上記範囲であれば、比較的均一な膜厚に押出成形しやすい。

30

【0033】

本発明の包装用フィルムに含まれる熱可塑性エラストマー(B)の含有量は、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と熱可塑性エラストマー(B)の合計100質量部に対して1~40質量部であることが好ましく、2~20質量部であることがより好ましい。上記比率で、4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と熱可塑性エラストマー(B)とが含まれることで、後述するように成分Aと成分Bが適度に相分散し、例えば包装用フィルムとして本発明を用いた場合、ガス透過性を大きく損なうことなく、ヒートシール性を付与することができる。

40

【0034】

本発明の包装用フィルムは、比較的結晶性が高い4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と熱可塑性エラストマー組成物(B)とが相分離しそれぞれが分散している構造

50

(相分散構造)をもつことが好ましい。具体的には、本発明の包装用フィルムの主面に垂直な切断面のTEM像(撮像範囲のフィルム厚さ方向の距離は $15\mu\text{m}$ 、かつ撮像面積は $45\mu\text{m}^2$ )で海島構造または積層構造が観察され、前記海部が前記4-メチル-1-ペンテン共重合体(A)から実質的に構成され、前記島部が前記プロピレン系エラストマー組成物(B)から実質的に構成される、相分散構造を有するのが好ましい。なお「実質的に構成される」とは、成分(A)または成分(B)のいずれかに相溶しやすい化合物を含んでもよいことを意味する。具体的には、後述する成分(C)は成分(B)と相溶しやすいため、成分(C)を含む本発明の包装用フィルムにおいては、島部分は成分(B)と成分(C)が相溶したものになる。

#### 【0035】

図1Aは、本発明の包装用フィルムのMD方向に平行な断面のTEM画像の一例であり、図1Bは、本発明の包装用フィルムのTD方向に平行な断面のTEM画像の一例である。図1Aおよび図1Bに示されるように、MD方向、TD方向のフィルム断面TEM像には、フィルム表面と平行な方向に伸びた明部、すなわち暗部に比べて電子密度が低い部分が見られる。

#### 【0036】

このような相分散構造は、本発明の包装用フィルムの断面を薄切片化して観察した透過型電子顕微鏡(TEM)画像により「明暗構造」として観察されうる。図1AのTEM画像では、例えば「明部」が、電子密度が相対的に低い4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)；「暗部」が、電子密度が相対的に高い熱可塑性エラストマー(B)ないし、熱可塑性エラストマー(B)後述するプロピレン(共)重合体(C)など比較的熱可塑性エラストマー(B)と相溶性が高く4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)との相溶性が低い化合物の混合物であると考えられる。

#### 【0037】

前記相分散構造が本発明の効果に及ぼすメカニズムは、必ずしも明らかではないが、以下のように推察される。すなわち、前記のような相分離構造を有する包装用フィルムにガスが接触すると、嵩高く電子密度が低い4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)から実質的になる相である海部(連続相)を経由してガスが透過する。また成分Aから実質的になる相と成分Bから実質的になる相の間の界面の微細な隙間からガスが透過する。一方、成分Aに比べてガス透過性が低い熱可塑性エラストマー(B)から実質的になる相は島状に包装用フィルム中に分布しているため、フィルム中のガスの透過を大きく阻害しない。また後述するヒートシール時の加熱により本発明のフィルム表面近傍の熱可塑性エラストマー(B)から実質的になる島部分が溶解ないし軟化し、前記フィルム表面に広がるためヒートシール性が発現すると考えられる。

#### 【0038】

##### (3)プロピレン(共)重合体(C)

本発明の包装用フィルムは、プロピレン(共)重合体(C)をさらに含んでもよい。このようなプロピレン(共)重合体(C)を含むことで、原料の混練時あるいはフィルム成形時のブロッキングの抑制する効果やフィルム成形性を改善するなどの効果が期待できる。

#### 【0039】

プロピレン(共)重合体(C)は、実質的にはプロピレンの単独重合体であるが、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンなどを微量含んでもよく、いわゆるホモポリプロピレン(hPP)、ランダムポリプロピレン(rPP)およびブロックポリプロピレン(bPP)のいずれでも良い。ポリプロピレンにおける、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量は、好ましくは20モル%以下であり、より好ましくは10モル%以下である。

#### 【0040】

本発明の包装用フィルムにプロピレン(共)重合体(C)が含まれる場合は、本発明のフィルム自体、すなわち少なくとも前述の4-メチル-1-ペンテン(共)重合体(A)と熱可塑性エラストマー(B)と成分Cが混合している状態のものに対して、示差走査熱

10

20

30

40

50



量計（DSC）により測定される融点 $T_m C_2$ が110 ~ 175にあることが好ましく、120 ~ 170がより好ましい。

【0041】

実質的にプロピレン（共）重合体（C）のみからなるプロピレン（共）重合体（C）単体の融点 $T_m C_1$ と、前記包装用フィルム中のプロピレン（共）重合体（C）の融点 $T_m C_2$ は、通常、ほぼ同じであるが、融点が高いまたは融点を実質的に有さない熱可塑性エラストマー（B）と、融点が高い4 - メチル - 1 - ペンテン（共）重合体（A）を混練して、分散構造を形成すると、 $T_m C_2$ が $T_m C_1$ より高くあるいは低くなる場合があるが、通常、 $T_m C_1$ と $T_m C_2$ の差は20以内である。

【0042】

プロピレン（共）重合体（C）の含有量は、成分Aと成分Bと前記成分（C）の合計100質量部に対して、0.3 ~ 30質量部であることが好ましく、0.5 ~ 25質量部であることがより好ましい。プロピレン（共）重合体（C）の含有量が5質量部未満であると、熱可塑性エラストマー（B）がブロッキングしやすい場合がある。一方、20質量部を超えると、本発明のフィルムを包装用として用いた場合、ガス透過性やヒートシール性が低下する可能性がある。

【0043】

（4）その他の成分

本発明の包装用フィルムは、上記の成分Aと成分Bおよび/または成分（C）から実質的になるのが前述の相分離構造を形成する上で好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂や添加剤を含んでいてもよい。添加剤の例には、耐熱安定剤、耐候安定剤、発錆防止剤、耐銅害安定剤、および帯電防止剤等が含まれる。添加剤の含有量は、本発明のフィルムを構成する樹脂組成物全体100質量部に対して0.0001 ~ 10質量部とすることが好ましい。

【0044】

（5）積層体

本発明の包装用フィルムは、他のフィルムと積層させた積層フィルム（積層包装用フィルムともいう）としても用いることができる。本発明のフィルムのガス透過性やヒートシール性を活かすため、ヒートシールにより固定される対象と接触させられるように、本発明の包装用フィルムを、積層包装用フィルムの少なくとも一方の主面の表面層（最外層ともいう）の一部または全表面に用いるのが好ましい。また前記フィルムのさらに表層に、ガス透過性を阻害しない程度に、後述する薄いスキン層を形成してもよい。また機械的な強度や耐熱性を調整するために、被成形材料と接触させない基材層を備えてもよい。

【0045】

（スキン層）

スキン層は、後述する本発明のフィルムの製造時に形成される前記フィルム中の成分が偏在することで形成されるものであってもよいし、共押出法によって形成されるものであってもよいし、前記包装用フィルムを製造後、さらに他のフィルムをラミネートして形成してもよく、塗布法などにより、液状の材料を塗工し乾燥させることで形成してもよく、特に限定されないが、スキン層はガス透過性やヒートシール性を有する材料で形成されていることが好ましく、具体的には、前述した4 - メチル - 1 - ペンテン（共）重合体（A）ないし成分Aの含有量が多い樹脂が例として挙げられる。

【0046】

スキン層は、ガス透過性を損ねない程度の引張弾性率や厚さであることが好ましく、具体的には厚さが1 ~ 10  $\mu m$ 程度であることが好ましい。また積層包装用フィルムは、中間層を有していてもよい。前記中間層の少なくとも一方の主面には、本発明の包装用フィルムが備えられており、ヒートシール時には中間層は被成形材料に接触しないように用いるのが好ましい。

【0047】

（基材層）

基材層は、本発明の積層包装用フィルムの機械的な強度などを調整するために用いられる。具体的には、プロピレン（共）重合体、4-メチル-1-ペンテン（共）重合体、4-メチル-1-ペンテン（共）重合体（A）と熱可塑性エラストマー（B）および／またはプロピレン（共）重合体（C）との混合物であって前記（B）の含有量が（A）と（B）の合計100質量部に対して10質量部未満の混合物、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、およびこれらの混合物が例として挙げられる。これらの材質で形成された基材層と積層させることで、破れにくいなど、より包装に適した包装用フィルムとすることができる。

#### 【0048】

10

基材層の厚さは、通常、5～40μmであり、好ましくは5～25μm、更に好ましくは10～25μmである。基材層の厚さが上記範囲内であると、耐破れ性が発揮される。また、基材層の厚さを上記範囲内とすることで、ガス透過性を大きく損ねることがない。

#### 【0049】

##### （接着層）

基材層と表面層との間には接着層を配置してもよい。接着層を配置することで、基材層と表面層の接着をより確実なものとし、使用時に剥離する等の不具合を効果的に抑制することができる。

#### 【0050】

接着層は、接着樹脂によって形成することができる。接着樹脂の具体例としては、少なくとも一部が不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸の酸無水物によりグラフト変性された変性4-メチル-1-ペンテン系重合体；この変性4-メチル-1-ペンテン系重合体と-オレフィン系重合体を含む混合物；ポリオレフィン系エラストマー等を挙げることができる。接着層の厚さは、ガス透過を阻害しない厚さであることが好ましく、具体的には4～6μm程度である。

20

#### 【0051】

本発明の積層包装用フィルムの層構造としては、表面層を「A」、基材層を「B」、接着層を「C」、スキン層を「S」とすると、S/A（2層構造）、A/B（2層構造）、A/B/A（3層構造）、A/C/B（3層構造）、S/A/B（3層構造）、S/A/B/A/S（5層構造）等がある。なお積層体ではない本発明の包装用フィルムは、上記表記ではA（単層構造）と表記される。

30

#### 【0052】

本発明の包装用フィルムの好ましい厚さは特に限定されないが、10～300μmであることが好ましく、50～200μmであることが更に好ましい。包装用フィルムの厚さが10μm未満であると、取り扱い性が低下したり、剥離時に切れたりする場合がある。一方、300μm超であると、イージーピール性が低下する場合がある。本発明の包装用フィルムを用いた積層包装用フィルムの場合も、同様に、前記積層体全体の厚さは10～300μmであることが好ましく、50～200μmであることが更に好ましい。

#### 【0053】

本発明の包装用フィルムのJIS K 7127に準拠して測定される23における引張弾性率は、60～500MPaが好ましく、70～400MPaがより好ましい。引張弾性率が小さすぎると、本発明の包装用フィルムのハンドリング性が低下して、前記フィルムが変形しやすくなる。また引張弾性率が前記範囲よりも大きいと、イージーピール性が損なわれる恐れがある。

40

#### 【0054】

##### 2. 包装用フィルムの製造方法

本発明の包装用フィルムは、任意の方法で製造されうるが、4-メチル-1-ペンテン共重合体（A）と、示差走査熱量計（DSC）で得られる融点TmB1が100以下または融点TmB1が実質的に観測されない熱可塑性エラストマー（B）とを含んでなり、前記（B）の含有量が（A）と（B）の合計100質量部に対して1～40質量部の溶融

50

混練物を成形する工程を含む製造方法で製造するのが好ましい。

【0055】

また具体的なフィルムの成形方法は、たとえば、1) 4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) のペレットと熱可塑性エラストマー (B) のペレットとを押出機で熔融混練し、押出成形して包装用フィルムを製造する方法 (ドライブレンド法) ; 2) 4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と熱可塑性エラストマー (B) とを二軸押出機等で熔融混練してペレタイズしたメルトブレンド樹脂を、再度押出機にて熔融混練して押出成形して包装用フィルムを製造する方法 (メルトブレンド法) ; 3) 4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と熱可塑性エラストマー (B) を押出機等で熔融混練してペレタイズしたメルトブレンド樹脂を、プレス機で所定の厚みにプレスする方法 (プレスフィルム法) などがある。

10

【0056】

前記1) および2) の押出成形により包装用フィルムを製造する場合、押出温度は、4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と熱可塑性エラストマー (B) とを均一に混練し、均一な厚みに成形できる温度であればよく、例えば230 ~ 290 程度とすることができる。押出成形は、例えばTダイやインフレーションダイ等を有する公知の押出機にて行うことができる。

【0057】

前記3) のプレス成形により包装用フィルムを製造する場合、プレス条件は、4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と熱可塑性エラストマー (B) とを熔融させて均一な厚みのシートに成形できる条件に設定されればよい。プレス温度は、例えば230 ~ 290 程度とすることができる。プレス成形は、公知のプレス機にて行うことができる。

20

【0058】

また前述のプロピレン (共) 重合体 (C) を添加する場合は、4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と熱可塑性エラストマー (B) とは別に、プロピレン (共) 重合体 (C) を添加してもよいが、予め熱可塑性エラストマー (B) とプロピレン (共) 重合体 (C) を混練し混合物 (以下、組成物 (D) ともいう) を作成した後、4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) と混練した方が、包装用フィルムの製造がしやすい場合がある。これは室温近傍においても粘着性がある熱可塑性エラストマー (B) を単独ではハンドリングしにくく、またペレット状に成形し保存した場合、ペレット同士で固着する場合があるのに対し、融点が高いプロピレン (共) 重合体 (C) と成分Bとを予め混合し、組成物 (D) を作成することで、粘着性を低下させハンドリング性などを向上させることができるためである。また予め前記相分散構造の島部分となる成分である組成物 (D) を作成した後、前記相分散構造の海部となる4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) とを混ぜてフィルムを製造することで、相分散構造を形成しやすくなると考えられる。

30

【0059】

本発明の包装用フィルムは、前述の通り、優れたガス透過性とヒートシール性とを有する。このため、本発明のフィルムは、さまざまな物の包装にもちいることができるが、特に酸素ガスと反応し炭酸ガスを発生させる物、具体的には青果物などを包装するMA包装に好適である。果物など、酸素ガスの透過率が高すぎると、呼吸作用が活発に行なわれ、糖や酸などの味成分や栄養分が消費されてしまい鮮度が急激に低下する。一方、ガス透過度が低すぎると、呼吸作用が抑制され発酵が始まり、アルデヒドやエタノールが発生し、異臭が発生しやすくなる。このことから、青果物の種類や熟度により変化する鮮度保持に適切なガス組成を達成するため、適度なガス透過性とガス選択性を有するMA包装用フィルムとして、本発明のフィルムは好適に用いることができる。

40

【0060】

3. 包装用フィルムを用いた包装方法

本発明の包装用フィルムは、前述の青果物などの包装用フィルムとして好適に用いられる。本発明の包装方法は、青果物などの酸素を吸収あるいは消費し炭酸ガスを発生する被包装体を本発明の包装用フィルムで覆う第一の工程と、前記包装用フィルム同士をヒート

50

シールする第二の工程と、を含む。

#### 【 0 0 6 1 】

前記第一の工程では、青果物などの酸素を吸収あるいは消費し炭酸ガスを発生する被包装体を本発明の包装用フィルムの上に置き、前記被包装体を包装用フィルムで包み込む、または包装用フィルムを折り曲げて覆う。包む方法は、通常用いられる方法を採用することができ、特に限定されないが、人手で行なってもよいし既存の包装装置を用いて行なってもよい。

#### 【 0 0 6 2 】

前記第二の工程では、第一の工程で被包装体を覆った包装用フィルムの重なりあった部分を加熱することでヒートシールを行なう。ヒートシール方法は、通常用いられる方法で行なわれ、特に限定されないが、インパルスシーラーなどによって実施される。またヒートシールする際には、前記包装用フィルムの重なり部分を、成分（Ｂ）の融点以上の温度に加熱した後、冷却する。これにより、主に成分（Ｂ）が溶解し融着することで、前記重なり部分が固定化され、シールされる。

#### 【実施例】

#### 【 0 0 6 3 】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。

#### 【 0 0 6 4 】

##### （１）４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ）

拡張性基材フィルムに含まれる４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ）として、表１に示される４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ１）（商品名 TPX DX310、三井化学（株）製）、４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ２）（商品名 TPX MX002、三井化学（株）製）、４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ３）（商品名 TPX MX004、三井化学（株）製）、４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ４）（商品名 TPX RT31、三井化学（株）製）、４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ５）（商品名 TPX DX845、三井化学（株）製）を用いた。さらに、４－メチル－１－ペンテン共重合体（Ａ１）～（Ａ５）の１）引張弾性率（室温）２）MFRを、以下のようにして測定した。その結果を表１に示す。

##### １）引張弾性率（室温）

A S T M - 0 6 3 8 に準拠し、射出成形体について弾性率を測定した。

##### ２）MFRの測定

A S T M D 1 2 3 8 に準拠して、温度 2 4 0 または 2 6 0 、荷重 2 . 1 6 k g の条件で測定した。

##### ３）融点の測定

J I S K 7 1 2 1 に準拠してピーク温度から求めた。

#### 【 0 0 6 5 】

#### 【表１】

		A1	A2	A3	A4	A5
組成	商品名	TPX DX310	TPX MX002	TPX MX004	TPX RT31	TPX DX845
物性	引張弾性率(MPa)@23℃	820	785	1300	1900	1900
	融点TmA1(℃)	223	224	228	233	233
	MFR(240℃)(g/10min)	10	1.9	2.3	2.2	0.8
	MFR(260℃)(g/10min)	19	3.9	4.5	3.8	1.6

#### 【 0 0 6 6 】

##### （２）熱可塑性エラストマー（Ｂ）

##### （合成例１）

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、100gの1-ブテン、および1.0mmolのトリイソブチルアルミニウムを常温で仕込んだ後、重合装置内の温度を40℃に昇温して、プロピレンで系内の圧力を0.76MPaになるように加圧した。次いで、重合装置内の圧力を、エチレンで0.8MPaに調整した。次いで、0.001mmolのジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドと、アルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)とを接触させたトルエン溶液を、重合装置内に添加し、内温40℃、エチレンで系内圧力を0.8MPaに保ちながら20分間重合させた後、20mlのメタノールを添加して重合反応を停止させた。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出させて、真空下130℃で12時間乾燥させて、36.4gの熱可塑性エラストマー(B1)を得た。

10

【0067】

(合成例2)

プロピレン、エチレンおよび1-ブテンの共重合比を表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にして熱可塑性エラストマー(B2)を得た。

合成例1、2で得られた熱可塑性エラストマー(B1)~(B2)の組成を表にまとめた。その結果を表2に示す。なお表中のmol%は、熱可塑性エラストマー(B)中のプロピレン、エチレン、1-ブテンの合計を100mol%とした場合のモル%である。

【0068】

【表2】

20

		合成例1 (B1)	合成例2 (B2)
組成 (mol%)	プロピレン	78	68
	αオレフィン	エチレン	16
		1-ブテン	13

【0069】

(3)組成物(D)の合成

熱可塑性エラストマー(B)とプロピレン(共)重合体(C)との混合物である組成物(D)を以下のようにして合成した。

30

(合成例3)

合成例1で得られた90質量部の熱可塑性エラストマー(B1)と、プロピレン(共)重合体(C)として10質量部のホモポリプロピレン(C1)(プライムポリマー製F107BV、融点=160℃、260℃でのMFR=14g/10分)とを200℃で2軸押出機にて混練し、組成物(D1)を得た。

【0070】

(合成例4)

合成例2で得られた85質量部の熱可塑性エラストマー(B2)と、プロピレン(共)重合体(C)として15質量部のホモポリプロピレン(C1)(プライムポリマー製F107BV、融点=160℃、260℃でのMFR=14g/10分)とを混練した以外は、合成例4と同様にして組成物(D2)を得た。得られた組成物(D1)~(D2)のMFRを前述と同様にして測定した。また4)引張弾性率(室温)および5)密度以下のように測定し、融点は前記3)融点と同様にして測定した。それらの結果を表3に示す。

40

【0071】

4)引張弾性率(室温)

JIS K7113-2に準拠し、試験温度を室温(23℃)、試験速度を200mm/分とし、フィルムのMD方向における弾性率を測定した。引張弾性率は、S-Sカーブにおいて、伸び量ゼロを起点としたS-Sカーブの接線の傾きから算出した。

5)密度

ASTM D1505に準拠して測定した。

50

【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

			合成例3 (D1)	合成例4 (D2)
組成	熱可塑性エラストマー(B)	種類	B1	B2
		含有量 (質量部)	90	85
	プロピレン(共)重合体(C)	種類	C1	C1
		含有量 (質量部)	10	15
物性	密度(kg/m <sup>3</sup> )		868	866
	融点TmB1(°C)		49	49
	融点TmC1(°C)		159	159
	引張弾性率(MPa)@23°C		25	12
	MFR(230°C)(g/10min)		6	6

10

【 0 0 7 3 】

20

(合成例 5)

9 6 質量部の 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体 ( A 1 ) と、 4 質量部の合成例 4 で得られた組成物 ( D 2 ) を 2 6 0 で 2 軸押出機にて混練し、混合物 ( E 1 ) を得た。

【 0 0 7 4 】

(合成例 6 ~ 1 5 )

合成例 5 において、 4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体 ( A )、組成物 ( D )、さらにプロピレン ( 共 ) 重合体 ( C ) を表 4 および表 5 に示す割合で混練にした以外は、合成例 5 と同様にして、混合物 ( E 2 ) ~ ( E 1 0 ) を得た。得られた混合物 ( E 1 ) ~ ( E 1 0 ) の MFR を前述と同様にして測定した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 5 】

30

【 表 4 】

			合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例13	合成例14	合成例15
			E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
混合物E の組成	4-メチル-1-ペンテン 共重合体(A)	種類	A1	A1	A1	A1	A2	A2	A2	A3	A4	A5
		含有量 (質量部)	96	90	80	60	80	80	60	80	80	80
	組成物(D)	種類	D2	D2	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1
		含有量 (質量部)	4	10	20	40	20	10	20	20	20	20
	プロピレン(共)重合体(C)	種類	—	—	—	—	—	F107BV	F107BV	—	—	—
		含有量 (質量部)	0	0	0	0	0	10	20	0	0	0
物性	MFR(g/10分)260°C		22	18	21	18	14	15	18	13.9	9	3.8

【 0 0 7 6 】

40

(実施例 1)

包装用フィルムの原料として混合物 E 1 を、フルフライト型のスクリュウを備えた押出機に投入し、熔融混練させ、押出温度を 2 6 0 とし、熔融樹脂を単層 T ダイで押出し成形した。

【 0 0 7 7 】

(実施例 2 ~ 6、及び 8 ~ 1 0、比較例 1 ~ 2、参考例)

包装用フィルムの原料として混合物 E 1 を表 5 や表 6 に示されるような原料に変更した以外は、実施例 1 と同様にして包装用フィルムを得た。なお比較例 1 や 2 については、成分 ( A ) のみを用いてフィルムを作成した。

【 0 0 7 8 】

50

## (比較例3)

4 - メチル - 1 - ペンテン共重合体 (A1) と組成物 (D2) を、それぞれ別のフルフライト型のスクリーンを備えた押出機に投入し、それぞれの別の押出機内で熔融混練させた。次に、押出温度を230 とし、(A1)の層と(D2)の層の2層の熔融樹脂を多層ダイ内で積層させて共押出し成形し、2層構造のフィルムを得た。

## 【0079】

実施例および比較例で得られたフィルムの、4) 引張弾性率(室温)を前述のように評価し、6) ガス透過率や7) ヒートシール性を以下のようにして評価した。これらの結果を表5および表6に示す。さらに一部の実施例のフィルムについて8) TEM観察を以下のようにして行った。これらの結果を図1Aおよび図1Bに示す。

10

## 【0080】

## 6) ガス透過率の測定

JIS K 7126 - 1 (圧力センサー法) に準拠して評価した。具体的には、差圧法ガス透過率測定装置(東洋精機製作所製)を用いて、試験温度23、試験湿度0%RHにて、フィルム測定面積を5cm<sup>2</sup>にして測定した。フィルム測定面積は、中央部に直径25mmの孔を開けたモダンコントロール社(モコン社)製の粘着材付きアルミマスクを2枚用意し、前記2枚のマスクで測定対象とするフィルムを挟み込むように積層して調整した。なお中央部の孔が2枚のマスクで重なるように配置している。

## 【0081】

## 7) ヒートシール性評価

20

本発明の包装用フィルム2枚をそれぞれ二つ折りにし、汚れ防止のため厚さ100μmのテフロン(登録商標)フィルムの間に挟んだものを試験片とした。次に、前記試験片をヒートシール試験機(テスター産業株式会社製、熱傾斜ヒートシールテスターTP-701-G)を用いて、上部温度220、下部温度70、シール幅を10mm、シール圧力を0.2MPa、シール時間1秒で熱融着(ヒートシールともいう)した。次に、試験片から熱融着した本発明の包装用フィルム取出し、幅を15mmの熱融着したサンプルを、シール強度試験機(日本電産ランボ株式会社製、フォースゲージFPG)を用いて、引張速度100mm/minの引張速度で剥離(ピールともいう)し、その最大強度をヒートシール強度とした。またフィルムのじん性(靱性)が低いと、前記剥離時にフィルムが破断したり、亀裂が生じる。このような剥離時の破断などがなく、シールしたフィルムが剥がれた場合は、易剥離性(イージーピール性ともいう)を「」として評価した。本発明でいうところのヒートシール性とは、一定のヒートシール強度を有し、かつイージーピール性をも有することを意味する。

30

## 【0082】

## 8) TEM観察

実施例3のフィルムの、厚み100μmの試料片を用意した。この試料片を、MD方向と平行方向とTD方向に平行方向とで切り出して得た断面を、それぞれ透過電子顕微鏡(TEM、日立製作所製H-7650(装置名))を用いて、10000倍率でそれぞれ観察した。図1Aは、実施例3のフィルムのMD方向に平行な断面TEM写真であり、図1BはフィルムのTD方向に平行な断面TEM写真である。

40

## 【0083】

【表 5】

	材質	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	参考例	実施例8	実施例9	実施例10
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
構成	(A)/(B) (質量部)										
	((A)と(B)との合計 100 質量部 に対し)	96.6/3.4	91.4/8.6	81.6/18.4	62.5/37.5	81.6/18.4	89.9/10.1	76.9/23.1	81.6/18.4	81.6/18.4	81.6/18.4
	(A)/(B)/(C) (質量部)										
評価	((A)と(B)と(C)との合計 100 質量部 に対し)	96/3.4/0.6	90/8.5/1.5	80/18/2	60/36/4	80/18/2	80/9/11	60/18/22	80/18/2	80/18/2	80/18/2
	フィルム厚み (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ガス透過係数 (cm <sup>3</sup> ・mm/(m <sup>2</sup> ・24h・atm))										
評価	酸素ガス	1582	1705	1303	1034	1285	1180	553	1310	1208	1260
	炭酸ガス	5438	5766	4515	3920	4622	4115	2094	4460	4423	4245
	ガス透過係数の比	3.5	3.4	3.5	3.8	3.6	3.5	3.8	3.4	3.7	3.4
評価	シール強度(N/15mm)	12.8	11.5	7.2	6.2	6.6	7.8	2.7	7.9	5.0	4.9
	ヒートシール性										
	易剥離性 (貼合部の破断・亀裂なし)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張弾性率(MPa) @23℃		105	91	93	75	89	91	72	184	253	270

10

【 0 0 8 4 】

【表 6】

	材質	比較例1	比較例2	比較例3
		A1	A2	1層目:A1 2層目:D2
構成	(A) / (B) (質量部)			
	((A)と(B)との合計100質量部 に対し)	100/0	100/0	82.5/17.5
	(A) / (B) / (C) (質量部)			
評価	((A)と(B)と(C)との合計 100 質量部 に対し)	100/0/0	100/0/0	80/17/3
	フィルム厚み (μm)	50	50	50
	ガス透過係数 (cm <sup>3</sup> ・mm/(m <sup>2</sup> ・24h・atm))			
評価	酸素ガス	1518	1568	1108
	炭酸ガス	5654	5663	3908
	ガス透過係数の比	3.7	3.6	3.5
評価	シール強度(N/15mm)	4.5	5.8	11.0
	ヒートシール性			
	易剥離性 (貼合部の破断・亀裂なし)	×	×	×
引張弾性率(MPa) @23℃		153	120	110

20

30

【 0 0 8 5 】

表 5 に示されるように、実施例 1 ~ 6、8 ~ 10、及び参考例のフィルムは、比較例 1 ~ 3 のフィルムに比べて、一定のガス透過率と優れたヒートシール性があることがわかる。特に、4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) からなるフィルムである比較例 1 ~ 3 と実施例を比べると、実施例のフィルムは、シール強度が高い上に易剥離性があり、極めて優れたヒートシール性を有するため、包装用フィルムとして優れていることがわかる。実施例 1 ~ 4 を比べると、成分 (A) が減少するほど、ガス透過係数が低下することがわかる。このことから、本発明のフィルムでは包装する物の腐敗性などに応じて、成分 (A) の添加量を調整することで、ガス透過率を調整できることがわかる。また図 1 A と図 1 B の断面 T E M 写真から、実施例 3 のフィルムは相分散構造を有することがわかる。なお前記 T E M 写真の明部 (相対的に淡い灰色の部分) は、4 - メチル - 1 - ペンテン (共) 重合体 (A) から実質的になる相、暗部 (相対的に濃い黒い部分) は、熱可塑性エラストマー (B) とプロピレン (共) 重合体 (C) とから実質的になる相であると考えられる。

40

【産業上の利用可能性】

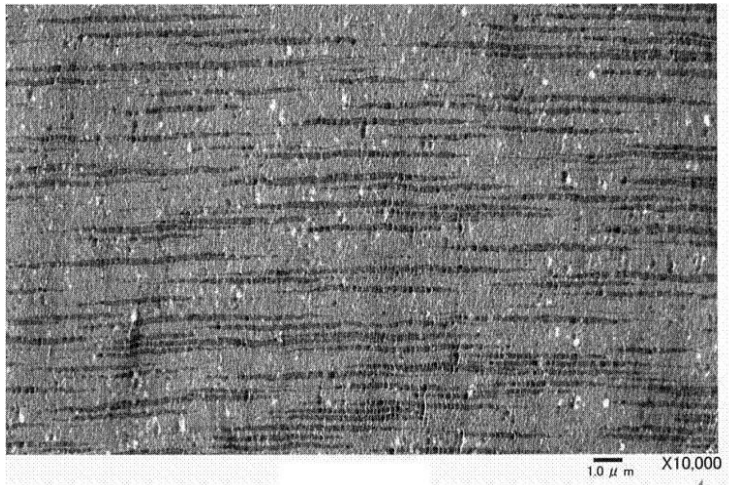
【 0 0 8 6 】

本発明の包装用フィルムは、一定のガス透過性を有し、かつ、ヒートシール性に優れるので、包装用フィルムとして幅広く用いることができる。特に、本発明のフィルムは炭酸ガスと酸素ガスの透過率に差があるため、M A 包装用に好ましく用いられる。

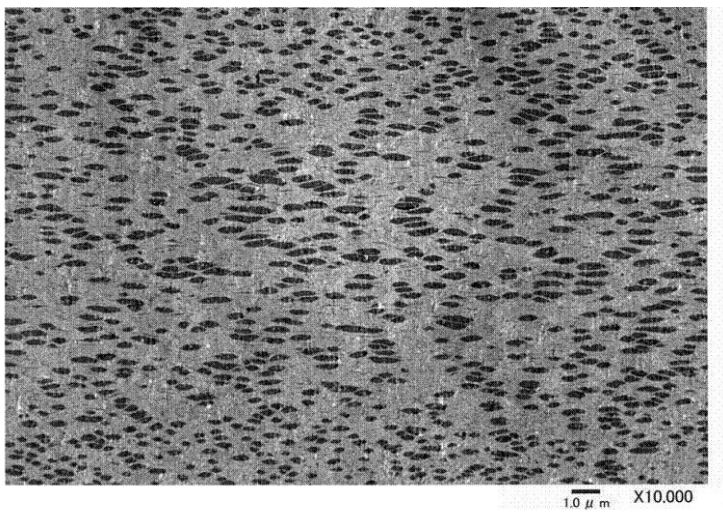
50



【図 1 A】



【図 1 B】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 8 L</b>	<b>25/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 L</b> 25/04
<b>B 6 5 D</b>	<b>65/40</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 6 5 D</b> 65/40 D
<b>B 6 5 D</b>	<b>85/50</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 6 5 D</b> 85/50 C

(72)発明者 橋本 暁直  
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 神山 茂樹

(56)参考文献 再公表特許第 2 0 1 0 / 0 0 5 0 7 2 ( J P , A 1 )  
特開平 1 1 - 3 0 1 6 9 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 8 9 0 5 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 6 5 D 6 5 / 0 2  
B 3 2 B 2 7 / 3 2  
B 6 5 D 6 5 / 4 0  
B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6  
B 6 5 D 8 5 / 5 0  
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2  
C 0 8 J 5 / 1 2 - 5 / 2 2  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0  
C 0 8 L 2 5 / 0 4