

明 細 書

発明の名称： 延伸フィルム、積層体および包装体

技術分野

[0001] 本発明は、延伸フィルム、積層体および包装体に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題を背景にして、各種プラスチック廃棄に関する法律が制定され、包装材料にもリサイクルのニーズが高まっており、リサイクル可能包材が種々検討されている（例えば、特許文献 1，2 参照）。中でも、リサイクル可能包材として、単一材料からなるモノマテリアル材料（例えば、ALL PE）などが注目されている。

[0003] 一般的な包装材には各種樹脂からなるフィルムが基材として用いられているが、ALL PE 基材に必要な特性として、剛性、低収縮性および強度が挙げられる。剛性および低収縮性の観点からすれば高密度ポリエチレン（HDPE）が樹脂として適しているが、HDPE の縦引裂強度は非常に弱いという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特許第 6 7 1 6 7 6 4 号公報

特許文献 2：特開 2 0 2 0 - 1 2 1 4 5 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記従来技術に鑑み、本発明は、剛性、低収縮および縦引裂強度のバランスに優れた包装材の基材として使用可能なフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討を行った結果、特定の物性を有するポリエチレン系樹脂組成物からなる延伸フィルムにより上記課題を解決

できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0007] 本発明の延伸フィルムは、下記要件（１）～（３）を満たすポリエチレン系樹脂組成物からなることを特徴とする。（１）メルトフローレート（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．０１ｇ／１０ｍｉｎ以上２．０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。（２）密度が９３５ｋｇ／ｍ³以上９７０ｋｇ／ｍ³以下である。（３）メルトインデックス（ I_{21} ：１９０℃、２１．６ｋｇ荷重）とメルトインデックス（ I_2 ：１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）の比 I_{21}/I_2 が８０以上である。

発明の効果

- [0008] 本発明の延伸フィルムは、剛性、低収縮および縦引裂強度のバランスに優れることから、リサイクル可能包材として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の延伸フィルムは、下記要件（１）～（３）を満たすポリエチレン系樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）からなる。（１）メルトフローレート（ＭＦＲ：１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．０１ｇ／１０ｍｉｎ以上２．０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。（２）密度が９３５ｋｇ／ｍ³以上９７０ｋｇ／ｍ³以下である。（３）メルトインデックス（ I_{21} ：１９０℃、２１．６ｋｇ荷重）とメルトインデックス（ I_2 ：１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）の比 I_{21}/I_2 が８０以上である。

- [0010] [樹脂組成物]

<要件（１）>

前記樹脂組成物のＭＦＲ（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）の下限は、通常０．０１ｇ／１０ｍｉｎ以上、好ましくは０．０２ｇ／１０ｍｉｎ以上であり、上限は、通常２．０ｇ／１０ｍｉｎ以下、好ましくは１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下、より好ましくは１．０ｇ／１０ｍｉｎ以下である。前記樹脂組成物のＭＦＲが前記範囲内であることにより、強度と押出性が得られる。

- [0011] <要件（２）>

前記樹脂組成物の密度の下限は、通常 935 kg/m^3 以上、好ましくは 938 kg/m^3 以上、より好ましくは 940 kg/m^3 以上であり、上限は、通常 970 kg/m^3 以下、好ましくは 968 kg/m^3 以下、より好ましくは 965 kg/m^3 以下である。前記樹脂組成物の密度が前記範囲内であることにより、剛性と強度が得られる。なお、前記密度は、JIS K7112（密度勾配管法）に準拠して測定される値である。

[0012] <要件（3）>

前記樹脂組成物のメルトインデックス（ I_{21} ： 190°C 、 21.6 kg 荷重）とメルトインデックス（ I_2 ： 190°C 、 2.16 kg 荷重）の比 I_{21}/I_2 の下限は、通常 80 以上、好ましくは 100 以上、より好ましくは 120 以上であり、上限は、好ましくは 300 以下、より好ましくは 250 以下である。前記樹脂組成物の I_{21}/I_2 が前記範囲内であることにより、強度と押出性が得られる。

[0013] メルトインデックス I_{21} は、JIS K7210 に準拠して、 190°C 、 21.6 kg 荷重にて測定される値であり、メルトインデックス I_2 は、JIS K7210 に準拠して、 190°C 、 2.16 kg 荷重にて測定される値である。

[0014] <組成>

前記樹脂組成物は、上記要件（1）～（3）を満たすポリエチレン系樹脂組成物であれば特に限定されないが、前記樹脂組成物に含まれる樹脂成分としてのポリエチレン系重合体は、エチレンの単独重合体であってもよいし、エチレンとその他のモノマーとのエチレン系共重合体であってもよい。エチレン系共重合体としては、特に、エチレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンの共重合体（エチレン・ α -オレフィン共重合体）が好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体における α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、ブテン、1-オクテン、1-ヘキセンが挙げられる。このような共重合体は、チーグラナーナツタ触媒やメタロセン触媒といった公知の触媒を用いて製造することができる。また、樹脂成分としてエチレンと α -オレフ

インの共重合体に加えて、他の低密度ポリエチレンを用いてもよい。本発明では、市販のポリエチレン系樹脂から、上記各特性を満足するポリエチレンの1種または2種以上の組合せを選択して樹脂成分として使用することができる。エチレン・ α -オレフィン共重合体を含むポリエチレン系樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレンを挙げることができる。

- [0015] 前記ポリエチレン系重合体は、1種以上のバイオマス由来モノマー（エチレン）に由来する構成単位を含んでいてもよい。重合体を構成する同じ種類のモノマーがバイオマス由来モノマーのみであってもよいし、バイオマス由来モノマーと化石燃料由来モノマーの両方であってもよい。バイオマス由来モノマーとは、菌類、酵母、藻類および細菌類を含む、植物由来または動物由来などの、あらゆる再生可能な天然原料およびその残渣を原料としてなるモノマーであり、炭素として 14C 同位体を 1×10^{-12} 程度の割合で含有し、ASTM D6866に準拠して測定したバイオマス炭素濃度（pMC）が100（pMC）程度である。バイオマス由来モノマー（エチレン）は、たとえば従来知られている方法により得られる。
- [0016] 前記ポリエチレン系重合体がバイオマス由来モノマーに由来する構成単位を含むことは、環境負荷低減の観点から好ましい。重合用触媒、重合温度などの重合体製造条件が同等であれば、原料オレフィンがバイオマス由来オレフィンを含んでいても、 14C 同位体を 1×10^{-12} 程度の割合で含むこと以外の分子構造は、化石燃料由来モノマーからなるポリエチレン系重合体と同等である。従って、これらの性能も変わらないとされる。
- [0017] 前記樹脂組成物において、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（分子量分布； M_w/M_n ）は、20を超えることが好ましく、21以上であることがより好ましく、22以上であることが特に好ましい。上限は特に限定されないが、50以下であることが好ましく、48以下であることがより好ましい。前記樹脂組成物の M_w/M_n が、上述したような範囲であることにより、引裂強度に優れた延伸フィルムを得ることができる。

[0018] 前記樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、必要に応じて、一般的なポリオレフィン系樹脂組成物に添加される各種添加剤、例えば、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、滑剤、顔料、流滴剤、核剤などの少なくとも1種を含有してもよい。

[0019] [延伸フィルム]

本発明の延伸フィルムは、上述した本発明のポリエチレン系樹脂組成物からなることを特徴とする。本発明の延伸フィルムは、一軸延伸フィルムでも二軸延伸フィルムでもよい。

[0020] 本発明の延伸フィルムにおける延伸倍率は、好ましくは2.0倍以上、より好ましくは2.5倍以上、特に好ましくは3.0倍以上、最も好ましくは3.1倍以上である。延伸倍率の上限は特に限定されないが、好ましくは60倍以下、より好ましくは50倍以下である。延伸倍率が前記範囲内であることにより、剛性と強度が得られる。

[0021] 本発明の延伸フィルムの厚みは、種々の用途に応じて適宜設定すればよいが、一般的に、下限は、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上であり、上限は、好ましくは150 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下である。延伸フィルムの厚みが前記範囲内であることにより、包材としての剛性と強度のバランスが取れる。

[0022] 本発明の延伸フィルムの製造方法は、特に限定されないが、公知の溶融押出成形方法により得られたフィルム（延伸原反）を延伸する方法などが挙げられる。

[0023] 延伸原反を延伸する方法としては、テンター法により縦横に同時又は逐次二軸延伸する方法、チューブラー法により縦横方法に同時二軸延伸する方法、または2つ以上のロールの回転速度比の違いによりフィルムの流れ方向に一軸延伸する方法などが挙げられる。

[0024] 一軸延伸は、ロール延伸機に繰り出して、予熱ロールで予熱した後、MD方向（引取り速度方向）に一軸延伸することが好ましい。製造効率を高める

点では、延伸原反を予熱した後、直ちにMD方向に一軸延伸することが好ましい。本発明における一軸延伸とは、一軸方向の延伸を意味するが、本発明の効果を損なわない程度に、一軸方向とは異なる方向に延伸されてもよい。用いる延伸設備によっては、一軸方向に延伸しようとしても、一軸方向とは異なる方向にも実質的に延伸されることがあるからである。

[0025] 延伸後の延伸フィルムに、必要に応じてアニール処理を施してもよい。アニール処理は、延伸シートを加熱ロールに接触させて行うことができる。

[0026] 本発明の延伸フィルムは、MD方向の弾性率が1600MPaを超えることが好ましく、1700MPa以上であることがより好ましい。前記弾性率の上限は特に限定されないが、現実的には、7000MPa以下である。MD方向の弾性率が、上述したような範囲であることにより、フィルムの剛性が得られる。

[0027] [積層体]

本発明の積層体は、上述した本発明の延伸フィルムからなる層を含むことを特徴とする。本発明の積層体は、本発明の延伸フィルムからなる層を複数備える態様であってもよい。上述した本発明の延伸フィルムは積層体における基材として用いることが好ましい。本発明の積層体における他の層としては、用途に応じて適宜採用することができる。

[0028] 本発明の積層体は、公知の方法で製造することができ、例えば、1種または2種以上の熱可塑性樹脂の共押し出し成形、押し出しラミネート、ドライラミネート、サーマルラミネート等の方法が挙げられる。

[0029] [包装体]

本発明の包装体は、上述した本発明の延伸フィルムからなる層を含むことを特徴とする。例えば、上述した本発明の積層体を袋状容器にし、これに各種用途における被包装物（内容物）を充填してヒートシールすることによって得られる。

実施例

[0030] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれ

ら実施例に何ら限定されるものではない。

以下の実施例において、MFR、メルトインデックス、密度、分子量分布 (M_w/M_n)、弾性率、引裂強度および加熱収縮率は、下記のように測定した。

[0031] <メルトフローレート (MFR: $[g/10min]$)>

JIS K7210に準拠し、190℃、2.16kg荷重(kgf)の条件下で測定した。

[0032] <メルトインデックス>

メルトインデックス I_{21} は、JIS K7210に準拠して、190℃、2.16kg荷重にて測定し、メルトインデックス I_2 は、JIS K7210に準拠して、190℃、2.16kg荷重にて測定し、これらからメルトインデックス比 I_{21}/I_2 を算出した。

[0033] <密度 $[kg/m^3]$ >

JIS K7112に準拠し、メルトインデックス測定時に得られるストランドを100℃で1時間熱処理し、更に室温で1時間放置した後に密度勾配管法で測定した。

[0034] <分子量分布 (M_w/M_n)>

重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリスチレン換算の数値である。測定装置および条件は、以下のとおりである。また、分子量は、市販の単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成し、換算法に基づいて算出した。

装置：ゲル透過クロマトグラフ Alliance GP2000型 (Waters社製)、

解析装置：Empower2 (Waters社製)、

カラム：TSKgel GMH6-HT×2+TSKgel GMH6-HTL×2 (7.5mm I.D. ×30cm、東ソー社製)、

カラム温度：140℃、

移動相：o-ジクロロベンゼン（0.025% BHT 含有）、
検出器：示差屈折計（RI）、流速：1.0 mL/min、
注入量：400 μ L、
サンプリング時間間隔：1 s、
カラム校正：単分散ポリスチレン（東ソー社製）、
分子量換算：旧法 EPR 換算/粘度を考慮した較正法。

[0035] <弾性率>

フィルムから JIS K 6781 に準ずる大きさのダンベルを打ち抜き試験片とし、フィルムの引取方向と平行に打ち抜く場合を MD（縦方向）とした。万能材料試験機のエアチャックに試験片をセットし、チャック間距離 80 mm、引張速度 200 mm/分で引張試験を行い、初期応力の変位に対する傾きを弾性率とした。

[0036] <引裂強度>

エルメンドルフ引裂強度は、JIS K 7128-2 に準じ、株式会社東洋精機製作所のエルメンドルフ引裂試験機を用いて測定した。切れ目をフィルムの引き取り方向に入れる場合を MD 方向とする。

[0037] <加熱収縮率>

延伸フィルムを 10 mm 幅×100 mm 長さの短冊状にカットし、長手方向を引き取り方向（MD）とした。カットしたフィルムを 100℃に熱したエアオーブンに入れ、15 分間加熱し、フィルムの長さを確認した。加熱収縮率は以下の通り算出した。

$$\text{加熱収縮率} [\%] = (100 \text{ mm} - \text{加熱後の長さ mm}) / 100 \text{ mm} \times 100$$

[0038] [実施例 1]

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFR が 0.04 g/10 min、密度が 952 kg/m³、 I_{21}/I_2 が 178、 M_w/M_n が 4.2 である（株）プライムポリマー製「ハイゼックス 7000F」を用いて、押出機にて 200℃で熔融混練した後、厚さ 125 μ m の原反フィルムをインフレーション成

形機にて製膜した。この原反フィルムを、加熱ロールにて、 115°C に加熱しながら延伸倍率5倍で一軸延伸して、厚さ $25\mu\text{m}$ の一軸延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの弾性率、引裂強度および加熱収縮率を測定した。結果を表1に示す。

[0039] [実施例2]

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが $0.1\text{g}/10\text{min}$ 、密度が $950\text{kg}/\text{m}^3$ 、 I_{21}/I_2 が222、 M_w/M_n が27である（株）プライムポリマー製「ハイゼックス6300M」を用いたこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得て、評価を行った。結果を表1に示す。

[0040] [実施例3]

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが $0.09\text{g}/10\text{min}$ 、密度が $954\text{kg}/\text{m}^3$ 、 I_{21}/I_2 が167、 M_w/M_n が31である（株）プライムポリマー製「ハイゼックスGE100」を用いたこと、および、原反フィルムを加熱ロールにて 120°C に加熱したこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得て、評価を行った。結果を表1に示す。

[0041] [比較例1]

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが $0.04\text{g}/10\text{min}$ 、密度が $952\text{kg}/\text{m}^3$ 、 I_{21}/I_2 が178、 M_w/M_n が42である（株）プライムポリマー製「ハイゼックス7000F」を用いて、インフレーション成形装置により、以下の条件で空冷インフレーション成形を行い、肉厚 $40\mu\text{m}$ のフィルム（無延伸）を製造した。得られた無延伸フィルムの弾性率および引裂強度を測定した。なお、無延伸フィルムのため、加熱収縮率については測定を行わなかった。結果を表1に示す。

[0042] <フィルム成形条件>

成形機：モダンマシナリー製 $65\text{mm}\phi$ インフレーション成形機

ダイス： $125\text{mm}\phi$ （径）、 4.0mm （リップ幅）

成形温度： 190°C

押出し量： $50\text{kg}/\text{h}$

引取速度：20.5 m/min

[0043] 〔比較例2〕

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが1.1 g/10 min、密度が950 kg/m³、 I_{21}/I_2 が32、Mw/Mnが6である（株）プライムポリマー製「ハイゼックス3300F」を用いたこと以外は、比較例1と同様にして無延伸フィルムを製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0044] 〔比較例3〕

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが0.75 g/10 min、密度が926 kg/m³、 I_{21}/I_2 が31、Mw/Mnが11である（株）プライムポリマー製「エボリュースP3010」を用いたこと以外は、比較例1と同様にして無延伸フィルムを製造し、評価を行った。結果を表1に示す。

[0045] 〔比較例4〕

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが1.1 g/10 min、密度が950 kg/m³、 I_{21}/I_2 が32、Mw/Mnが6である（株）プライムポリマー製「ハイゼックス3300F」を用いたこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得て、評価を行った。結果を表1に示す。

[0046] 〔比較例5〕

ポリエチレン系樹脂組成物として、MFRが0.75 g/10 min、密度が926 kg/m³、 I_{21}/I_2 が31、Mw/Mnが11である（株）プライムポリマー製「エボリュースP3010」を用いたこと以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得て、評価を行った。結果を表1に示す。

[0047]

[表1]

表 1

製膜法		単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂物性	MFR	g/10min	0.04	0.1	0.09	0.04	1.1	0.75	1.1	0.75
	密度	kg/m ³	952	950	954	952	950	926	950	926
	I ₂ /I ₂	-	178	222	167	178	32	31	32	31
	Mw/Mn	-	42	27	31	42	6	11	6	11
	フィルム厚み	μm	25	25	25	40	40	40	25	25
フィルム物性	弾性率(MD方向)	MPa	4437	3116	4000	1566	1235	536	3749	920
	引裂強度(MD方向)	N	3.6	2.9	1.1	0.15	0.22	0.83	0.1	0.23
	加熱収縮率 100℃ (MD方向)	%	1.4	1.2	4.0	-	-	-	1.1	26

請求の範囲

- [請求項1] 下記要件（１）～（３）を満たすポリエチレン系樹脂組成物からなる延伸フィルム：（１）メルトフローレート（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．０１ｇ／１０ｍｉｎ以上２．０ｇ／１０ｍｉｎ以下である；（２）密度が９３５ｋｇ／ｍ³以上９７０ｋｇ／ｍ³以下である；（３）メルトインデックス（ I_{21} ：１９０℃、２１．６ｋｇ荷重）とメルトインデックス（ I_2 ：１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）の比 I_{21} / I_2 が８０以上である。
- [請求項2] 前記ポリエチレン系樹脂組成物におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（分子量分布； M_w / M_n ）が２０を超える請求項１に記載の延伸フィルム。
- [請求項3] 延伸倍率が２．０倍以上である請求項１に記載の延伸フィルム。
- [請求項4] MD方向の弾性率が１６００MPaを超える請求項１に記載の延伸フィルム。
- [請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の延伸フィルムからなる層を含む積層体。
- [請求項6] 請求項１～４のいずれか１項に記載の延伸フィルムからなる層を含む包装体。