

明 細 書

発明の名称： ラップフィルム及びラップフィルム巻回体

技術分野

[0001] 本発明は、ラップフィルム及びそれを用いたラップフィルム巻回体に関する。

背景技術

[0002] 従来、ラップフィルムは、フィルム同士や被着体への密着性、水蒸気や酸素等の気体に対するガスバリア性、化粧箱に入れて使用する際のカット性等の特性に優れているため、食品等のラップフィルムとして多くの一般家庭で使用されている。家庭用ラップフィルムは、主として冷蔵庫や冷凍庫での食品の保存や、電子レンジで容器に盛った食品を加熱する際にオーバーラップして使用されている。

[0003] この家庭用ラップフィルムとして現在市販されているものの中で、最も使い勝手の良いという評価を受けているものは、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を主体としたフィルムである。一方、その他にもポリエチレン系樹脂や、ポリプロピレン系樹脂や、ポリ塩化ビニル系樹脂或いはポリ 4－メチルペンテンー 1 樹脂等を主成分としたフィルムなども市販されているが、いずれもポリ塩化ビニリデン系樹脂ラップフィルムの密着性にはおおよぼ、ラップ適性の劣るものであり、塩化ビニリデン製のラップが広く普及している。

[0004] 例えば、特許文献 1、2 には、フィルムの流れ方向に縦裂けしにくい特性に加えて、幅方向にはカットしやすい特性に関する技術が開示されている。

[0005] また、特許文献 3 には、表面のフィブリル構造により密着性や、金属又は金属酸化物を蒸着した際の酸素・水蒸気バリア性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特許第 5 5 0 1 7 9 1 号公報

特許文献2：国際公開第2016/189987号パンフレット

特許文献3：特開平11-077824号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 家庭用ラップフィルムのラップ適性には、透明性及びカット性と共に、ハリ・コシ感などが要求されている。また、電子レンジなどでの加熱調理中にも熔融穿孔及び大きな変形あるいは容器への融着やそれ自身の変質が少ない安定性を有すると共に、加熱調理後にラップを剥がそうとした際にラップフィルムの裂けが発生してラップフィルムの破片が食品に混入しない様に、加熱後のラップフィルム強度も求められる。さらに、ラッピング時のラップ同士及び容器に対する密着性が要求され、密着性と同時に、それに対し相反する特性である化粧箱内の巻回ラップフィルムを箱の外に引き出すときの引出し性の良さもまた消費者から強く求められている。またさらに、家庭用ラップフィルムは、消費者が使用することを想定して、1000m以上巻いた原反の状態から、数十m程度の巻長へ紙管等に巻き返すことが行われる。この紙管等への巻き返し（リワインド）工程において、フィルム強度が十分でないと、フィルムが裂けてしまい、フィルムの搬送ができなくなり、生産効率が低下するおそれがある。

[0008] しかし、特許文献1～3は、いずれも十分なカット時の縦裂け抑制効果、巻戻り抑制効果、酸素・水バリア性、高温に加熱した後の裂け抑制効果、紙管へ巻き返し時の裂け抑制効果、密着性、ハリ・コシ感、及び透明性を同時に兼ねそろえたラップフィルムは達成できていない。

[0009] 本発明はラップ適性の良い新規なラップフィルムであり、使用時の密着性の良好な、ハリ・コシ感、透明性、縦裂け防止効果及び巻戻り防止効果を有し、高温（例えば、電子レンジ）で加熱した後にも裂けにくく、リワインド時の裂け発生率が低く、酸素・水バリア性に優れた、ラップ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

[0010] 本発明者らは、使用時の密着性、ハリ・コシ感、透明性、縦裂け防止効果及び巻戻り防止効果を有し、高温（例えば、電子レンジ）で加熱した後も裂けにくく、リワインド時の裂け発生率が低く、酸素・水バリア性に優れるという観点から、鋭意検討を加えた結果、特定の範囲の引張強度、引張伸度及び引張弾性率を有することにより前記課題を解決できることを見出し、特にTD方向へ引っ張った際に十分な破断強度を保持し、リワインド時の裂けを抑制する効果がある事を見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、以下に関する。

(1)

流れ方向と垂直な方向（TD）の引張強度が100MPa以上、引張伸度が100%以下、引張弾性率が280MPa以上であり、

流れ方向（MD）の引張弾性率が380MPa以上である、ラップフィルム。

(2)

結晶長周期が12.5nm以下である、上記（1）に記載のラップフィルム。

(3)

ASTM D-2732に準拠して測定した120℃における熱収縮率について、流れ方向（MD）の熱収縮率が4～30%であり、流れ方向（MD）の熱収縮率と、流れ方向に垂直な方向（TD）の熱収縮率との比（MD/TD）が、2以下である、上記（1）又は（2）に記載のラップフィルム。

(4)

少なくとも一層の表面に、原子間力顕微鏡の位相像で観察される網目構造を有し、前記網目構造の網目がフィブリルにより構成され、前記網目構造において、観察されるフィブリルの平均幅が145nm以下である、上記（1）～（3）のいずれかに記載のラップフィルム。

(5)

酸素透過度が $110\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm at } 23^\circ\text{C}$ 以下であ

り、水蒸気透過度が $20 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ at 38°C , $90\% \text{RH}$ 以下である、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のラップフィルム。

(6)

厚みが $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である、上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のラップフィルム。

(7)

塩化ビニリデン単量体 $85 \sim 97$ 質量%と、塩化ビニル単量体 $15 \sim 3$ 質量%とからなる共重合体を含む、上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のラップフィルム。

(8)

未延伸シートを流れ方向と流れ方向に垂直な方向とに延伸する工程を含み、流れ方向の延伸倍率が 4.0 以下であり、かつ、流れ方向に垂直な方向の延伸倍率が 5.8 以上である、上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のラップフィルムの製造方法。

(9)

上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のラップフィルムが、巻芯に巻きとられた巻回体。

発明の効果

[0011] 本発明により、ラップ適性の良い新規なラップフィルムであり、使用時の密着性の良好な、ハリ・コシ感、透明性、縦裂け防止効果、巻戻り防止効果、電子レンジで加熱した後にも裂けにくく、リワインド時の裂け発生率が低く、酸素・水バリア性に優れた、ラップフィルムを提供することが出来る。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]原子間力顕微鏡 (AFM) の位相像で観察される網目構造の模式図である。

[図2]本願の実施例1のラップフィルム表面の原子間力顕微鏡 (AFM) の位相像である。

[図3]本願の比較例1のラップフィルム表面の原子間力顕微鏡 (AFM) の位

相像である。

[図4]本実施の形態のラップフィルムの製造方法の一例の概念図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施の形態」という。）について以下詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものでなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
- [0014] 本実施の形態のラップフィルムは、流れ方向と垂直な方向（以下「TD方向」とも記す）の引張強度 X_1 （MPa）が100以上であり、 $100 \leq X_1 \leq 300$ の範囲であることが好ましい。TD方向の引張強度が100MPa以上の範囲であると、カットした際にTD方向に垂直な方向に沿って破断する強度が十分であり、食品包装用の巻回ラップの場合、カットした際に縦裂けトラブルが抑制される。TD方向の引張強度が300MPa以下の範囲では、カットした際にTD方向に垂直な方向に沿って破断する強度が高すぎず、食品包装用の巻回ラップの場合、カットした際に縦裂けトラブルが抑制される傾向にある。実用の使用感から、さらに好ましくは $170 \leq X_1 \leq 300$ であり、より好ましくは $190 \leq X_1 \leq 300$ である。
- [0015] また、本実施の形態のラップフィルムは、TD方向の引張伸度 X_2 （%）が100以下であり、 $15 \leq X_2 \leq 100$ であることが好ましい。TD方向の引張伸度が100%以下の範囲であると、カットした際にフィルムが切断しやすく、食品包装用の巻回ラップの場合、カットした場合に縦裂けトラブルが抑制される。TD方向の引張伸度が15%以下の範囲では、カットした際にフィルムが適度に伸びて、切断し易くなり、食品包装用の巻回ラップの場合、カットした場合に縦裂けトラブルが抑制される傾向にある。実用の使用感から、さらに好ましくは $15 \leq X_2 \leq 60$ であり、より好ましくは $15 \leq X_2 \leq 50$ である。
- [0016] さらに、本実施の形態のラップフィルムは、流れ方向（以下「MD方向」とも記す）の引張弾性率 X_3 （MPa）、TD方向の引張弾性率 Y （MPa）について、 $380 \leq X_3$ であり、 $380 \leq X_3 \leq 900$ であることが好ましく

、 $280 \leq Y$ であり、 $280 \leq Y \leq 880$ であることが好ましい。MD方向の引張弾性率が 380 MPa 以上の範囲であると、フィルムのハリ・コシ感が向上し、取り扱いやすくなる。また、TD方向の引張弾性率が 280 MPa 以上の範囲であると、フィルムのハリ・コシ感が向上し、取り扱いやすくなる。MD方向の引張弾性率が 900 MPa 以下の範囲では、フィルムが適度な硬さとなり、取り扱いやすくなる傾向にある。また、TD方向の引張弾性率が 880 MPa 以下の範囲では、フィルムが適度な硬さとなり、取り扱いやすくなる傾向にある。実用の使用感から、より好ましくは $540 \leq X_3 \leq 900$ であり、さらに好ましくは $620 \leq X_3 \leq 900$ である。同様に、実用の使用感から、より好ましくは $420 \leq Y \leq 880$ であり、さらに好ましくは $500 \leq Y \leq 880$ である。TD方向の引張強度、引張伸度及び引張弾性率、並びにMD方向の引張弾性率を上記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、延伸倍率を流れ方向：4.0以下（好ましくは3.8以下）、流れ方向に垂直な方向：5.8以上にコントロールするか、ガラス転移温度の低い高分子を用いるか、適宜核剤を添加する方法が挙げられる。

[0017] なお、本実施の形態において、TD方向の引張強度、引張伸度及び引張弾性率、並びにMD方向の引張弾性率は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0018] 本実施の形態のラップフィルムは、ASTM D-2732に準拠して測定した 120°C における熱収縮率について、流れ方向（MD）の熱収縮率が4～30%であり、流れ方向（MD）の熱収縮率と、流れ方向に垂直な方向（TD）の熱収縮率との比（MD/TD）が、2以下である。本実施の形態のラップフィルムは、このように熱収縮率を特定の範囲に制御することにより、特に、高温で加熱した後にも十分な強度を保持し、高温に加熱した後の裂けトラブルを抑制することができる。

[0019] 本実施の形態のラップフィルムは、 120°C における流れ方向（MD）熱収縮率が、実用の使用感からはさらに好ましくは4%～25%であり、より

好ましくは4%～20%である。

[0020] なお、本実施の形態において、120℃におけるMD及びTDの熱収縮率は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0021] [ラップフィルムの構成成分]

本実施の形態のラップフィルムは高分子を含む構成成分で形成されていることが好ましい。

[0022] 本実施の形態において高分子とは、フィルム形成能のある高分子である。この高分子はフィルム全体の50重量%以上を占める高分子のことを意味する。

[0023] 非晶性の高分子では後述するが密着性の付与に有効な表面網目構造を形成できないので本実施の形態ではフィルムの主体となる高分子としては用いないことが好ましい。

[0024] ただし、非晶性高分子であっても結晶性高分子が部分的に結晶化できる量であればブレンドして用いることは可能である。さらに、結晶性高分子でも明確な結晶融点を持たないセルロースや芳香族ポリアミドのような水素結合性のポリマーでもよいが、結晶融点が分解温度以上の場合には湿式製膜を試みることになり、溶媒の回収など工程が必要となるので操作的には不利になり、操作性の観点から製造工程での熔融成形が可能である結晶融点が350℃以下のポリマーが好適に用いられる。

[0025] 本実施の形態のラップフィルムを形成する高分子として、好適にはポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂が用いられる。例えばポリオレフィン系樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1及びこれらを主体とした共重合体等、ポリエステル系樹脂としてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ乳酸、ポリヒドロキシグリコール酸など、ポリアミド系樹脂としてはナイロン6、ナイロン7、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、

ナイロン４６、ナイロン６Ｔなどを挙げることが出来る。

[0026] 本実施の形態のラップフィルムを形成する高分子として、更に好適にはポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を含む。ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物は、塩化ビニリデン単量体の単独重合体であってもよいし、塩化ビニリデン単量体とそれと共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。本明細書において、ポリ塩化ビニリデン系樹脂ラップフィルムとは、ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を含むラップフィルムをいう。ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物は、１種のポリ塩化ビニリデン系樹脂を含むものであってもよいし、２種以上のポリ塩化ビニリデン系樹脂を含むものであってもよい。

[0027] 塩化ビニリデン単量体と共重合可能な単量体としては、特に限定されず、例えば、塩化ビニル、メチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート等のメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、酸素・水バリア性と押出加工性とのバランスがとりやすく、フィルム密着性も優れている観点から、塩化ビニルが好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0028] 塩化ビニリデン単量体と、上記単量体との共重合体を用いる場合には、結晶性、加工性及びフィルム物性等の観点から、塩化ビニリデン単量体が８５～９７質量％と、これと共重合可能な単量体が１５～３質量％と、からなる共重合体であることが好ましい。塩化ビニリデン単量体比率を８５質量％以上とすることで、酸素・水バリア性やフィルムカット性をさらに向上させることができ、塩化ビニリデン単量体比率を９７質量％以下とすることで加工性をさらに向上させることができる。単量体比率は、溶媒としてｄ－ＴＨＦを用いてＦＸ－２７０（日本電子社製）により測定した¹H－NMRスペクトルの各単量体成分由来のピークの積分比から算出した値である。

[0029] ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは７万～１１万、より好ましくは８万～１０万であることが好ましい。ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物の重量平均分子量を上記した下限

値以上とすることでさらに良好なフィルム強度を得ることができ、上記した上限値以下とすることで加工性をさらに向上させることができる。ここで、重量平均分子量は、移動相としてテトラヒドロフランを用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定し、分子量既知のポリスチレンで検量し換算した値である。

[0030] ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物には、公知の可塑剤、安定剤等の添加剤を配合することができる。可塑剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることもできる。例えば、アセチルトリブチルサイトレート、アセチル化モノグリセライド、ジブチルセバケート等が挙げられる。安定剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることもできる。例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化植物油等が挙げられる。

[0031] その他にも、本実施の形態の効果を阻害しない範囲で、食品包装材料に用いられる公知の耐候性向上剤、防曇剤、抗菌剤、ポリエステル等のオリゴマー、MBS（メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン）等のポリマー等を添加してもよい。耐候性向上剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることもできる。例えば、2-（2'-ヒドロキシ-3'5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾールといった紫外線吸収剤等が挙げられる。防曇剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることもできる。例えば、グリセリン脂肪酸エステルやジグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルといった界面活性剤等が挙げられる。抗菌剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることもできる。例えば、グレープフルーツ種子抽出物や孟宗竹抽出物といった天然物系抗菌剤等が挙げられる。

[0032] 本実施の形態のラップフィルムは1層の単独組成である必要は必ずしもなく、多層構造の場合には容器に接触する層が結晶性高分子が主体でAFMの位相像で観察される網目構造を持ち、液状成分を含んでいれば、実用上の密着性は変わりなく、2層以上の多層構造から構成されていてもよい。

[0033] 本実施の形態のラップフィルムは、液状成分を含んでいてもよい。

[0034] 液状成分は、高分子の種類によって好適に用いられる液状成分は各々異なる。そして少なくとも1種類は、フィルムに柔軟性を付与する観点から、例えば、脂肪族炭化水素系の高分子であれば、液状成分中にアルキル基若しくはメチレン連鎖部分を保有するものが好適に用いられるし、エステル系高分子、アミド系高分子ではカルボニル基やエーテル基、水酸基などの水素結合能のある官能基を含むものが好適に用いられる。

[0035] 例えば、アルキル基を持つものとしては、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物などが挙げられる。カルボニル基やエーテル基、水酸基などの水素結合能のある官能基を含むものとしては、脂肪族アルコール、脂環式アルコール、これらの多価アルコール、及び上述のアルコール成分と脂肪族又は芳香族（多価）カルボン酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び／又は脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル及び又はそのエステルなどを挙げることが出来る。さらに具体的には、例えば、グリセリンやジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン類、及びこれらをアルコール成分の原料とし、酸成分として、脂肪酸、例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等とのモノ、ジ、トリエステル、ポリエステル等、又はソルビタンと上記脂肪酸とのエステル、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、及びこれらの縮合物と上記脂肪酸とのエステル、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸等と炭素数10以下の低級アルコールとのエステル、又は多価カルボン酸としてマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等と脂肪族アルコールとのエステル、又はこれらエステルの変性物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等が挙げられる。特に、食品包装用ラップとして使用する場合は、食品衛生法で規定されている食品添加物である液状成分が好適に用いられる。また、耐熱性の観点からは液状成分の沸点は200℃以上のものが好適に用いられる。

[0036] [ラップフィルムの表面構造]

本実施の形態のラップフィルムは、少なくとも一層の表面に、原子間力顕微鏡（以下「A F M」とも記す）の位相像で観察される網目構造を有することが好ましい。

[0037] 本実施の形態のラップフィルムにおいて、網目構造は、A F Mの位相像で観察される網目を構成するフィブリルの平均幅が145 nm以下であることが好ましい。フィブリルの平均幅が145 nm以下の場合には、フィルム強度が適度となり、カット性が向上する。また、カット性が向上することにより、巻戻りの発生率も低下し、リワインド時の裂け発生率も低下する。さらに、延伸後に発達した結晶構造を形成するために、流れ方向（MD）の熱収縮率が低減し、流れ方向（MD）の熱収縮率と、流れ方向に垂直な方向（TD）の熱収縮率の比（MD／TD）も低減する。

[0038] また、フィブリルの平均幅は、1 nm以上の場合には網目構造が表面の添加剤を保持するのに十分となり、密着性も適度となり、引出性も向上するため好ましい。実用の使用感から、フィブリルの平均幅は、より好ましくは10 nm～145 nmである。さらにより好ましくは45 nm～145 nmである。

[0039] ここで、A F Mの位相像とは、A F Mのカンチレバーの刺激に対する位相の情報が画像化されたものである。本実施の形態のラップフィルムにおいて、網目構造は、例えば、フィブリルがカンチレバーの刺激に対する位相の遅れの少ない部分で、孔が位相の遅れの大きい部分であり、図1に例示したように、暗い部分が孔、明るい部分がフィブリルである。すなわちフィブリルと孔を比較した場合、孔の部分がより非晶的である。

[0040] なお、本実施の形態において、フィブリルの平均幅は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0041] また、本実施の形態のラップフィルムにおいて、表面網目構造の形成方法については種々の形成方法があるが、例えば、網目構造は2軸の延伸過程での配向結晶化によって形成させることが出来る。本実施の形態のラップフィルムにおいて、網目構造を発現させるには2軸延伸を行うことにより上述し

た網目構造とすることが好ましい。ただし、湿式製膜のような場合は積極的な延伸を行わなくても、緊張下での脱溶媒などの工程があれば、収縮応力によって実質的に延伸されるので、自由収縮を起こさせなければ、積極的な2軸延伸を行わなくともよい。

[0042] 延伸のタイミングであるが、高分子の結晶化速度が速い場合はその高分子を熔融で押出して空冷し、結晶化させながら延伸させてもよいが、結晶化に時間がかかる場合は、熔融状態での延伸では結晶化が追いつかず、有効に配向結晶化がおこらず、網目構造が発現しない場合があるので、一旦固体状態にしたのちガラス転移温度以上で延伸するのが好ましい。また、結晶化速度を早くするために適宜核剤を添加してもよい。

[0043] [ラップフィルムの結晶長周期]

また、本実施の形態のラップフィルムは、結晶長周期が12.5 nm以下であることが好ましく、8.2 nm～12.5 nmがより好ましい。前記結晶長周期が8.2 nm以上の場合、カットした際にフィルムが十分な強度を有し、食品包装用の巻回ラップの場合、カットした場合に縦裂けトラブルが低下する。また、フィルムが十分な強度を有することにより、リワインド時の裂け発生率も低下する。さらに、延伸後に発達した結晶構造を形成するために、流れ方向(MD)の熱収縮率が低減し、流れ方向(MD)の熱収縮率と、流れ方向に垂直な方向(TD)の熱収縮率との比(MD/TD)も低減する。

[0044] 一方、前記結晶長周期が12.5 nm以下であると、フィルムが切断しやすくなり、食品包装用の巻回ラップの場合、カットした場合に縦裂けトラブルが低下する。また、フィルムが切断しやすくなるために、リワインド時の裂け発生率も低下する。さらに、延伸後に発達した結晶構造を形成するために、流れ方向(MD)の熱収縮率が低減し、流れ方向(MD)の熱収縮率と、流れ方向に垂直な方向(TD)の熱収縮率との比(MD/TD)も低減する。前記結晶長周期は、実用の使用感からは、さらに好ましくは9.0 nm～12.5 nmである。

[0045] なお、本実施の形態において、結晶長周期は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0046] [酸素・水バリア性の評価]

一般に、ラップには鮮度保持のため、酸素バリア性、水バリア性が求められる。

[0047] 本実施の形態のラップフィルムは、酸素透過度が $110 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \text{ at } 23^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、水蒸気透過度が $20 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \text{ at } 38^\circ\text{C}, 90\% \text{RH}$ 以下であることが好ましい。

[0048] また、本実施の形態ラップフィルムは、酸素透過度 $X (\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \text{ at } 23^\circ\text{C})$ が $1 \leq X \leq 110$ の範囲であることがより好ましい。酸素透過度が $1 \leq X \leq 110$ の範囲であると、酸素バリア性が十分であり、食品の鮮度が十分に保持される。 $X < 1$ では十分な鮮度保持性能を発現し難い場合があり、 $X > 110$ では十分なバリア性を発現し難い傾向にある。実用の使用感からさらに好ましくは $1 \leq X \leq 77$ であり、よりさらに好ましくは、 $1 \leq X \leq 50$ である。また、本実施の形態ラップフィルムは、水蒸気透過度 $Y (\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \text{ at } 38^\circ\text{C}, 90\% \text{RH})$ が $1 \leq Y \leq 20$ の範囲であることがより好ましい。水蒸気透過度が $1 \leq Y \leq 20$ の範囲であると、水蒸気バリア性が十分であり、食品の鮮度が十分に保持される。 $Y < 1$ では十分な鮮度保持性能を発現し難い場合があり、 $Y > 20$ では十分なバリア性を発現し難い傾向にある。実用の使用感からさらに好ましくは $1 \leq Y \leq 18$ であり、よりさらに好ましくは、 $1 \leq Y \leq 10$ である。

[0049] 酸素透過度、並びに水蒸気透過度を上記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、延伸倍率を流れ方向：4.0以下（好ましくは3.8以下）、流れ方向に垂直な方向：5.8以上にコントロールするか、ガラス転移温度の低い高分子を用いるか、適宜核剤を添加する方法が挙げられる。

[0050] なお、本実施の形態において、酸素透過度及び水蒸気透過度は後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0051] 〔ラップフィルムの製造方法〕

次に、本実施の形態のラップフィルムの製造方法の一例について説明する。ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を含むラップフィルムの製造方法は、種々の方法を採用することができるが、通常、インフレーション製膜法が採用されている。すなわち、本実施の形態によれば、インフレーション成形によって得られるラップフィルムとすることができる。より好ましくは、本実施の形態のラップフィルムは、上記したポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を、少なくともMD方向に延伸してインフレーション成形することによって得られるポリ塩化ビニリデン系樹脂ラップフィルムである。インフレーション製膜法では、例えば、ポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を円形ダイから管状に溶融押出した後、管状の樹脂の外側を冷水槽と呼ばれる貯槽に満たされた冷水等の冷媒に接触させる。その際、ダイ口とピンチロールとに挟まれた管状（筒状）の樹脂の内部に冷媒を注入し貯留した状態で、その内側をミネラルオイル等の冷媒と接触させることにより固化させてフィルムに成形する。本明細書において、このダイ口とピンチロールとに挟まれた筒状の樹脂の部分（押出物）を「ソック」という。このソックの内部に注入する冷媒（液体）を「ソック液」という。また、ソックは上記ピンチロール等で折り畳まれ、管状のダブルプライフィルムを形成するが、このダブルプライフィルムを「パリソン」と称する。

[0052] 以下、インフレーション製膜法についてより具体的に説明する。図4は、本実施の形態のラップフィルムの製造方法の一例の概念図である。

[0053] まず、押出工程において、溶融したポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物が押出機（1）により、円形ダイ（2）のダイ口（3）から管状に押出され、ソック（管状のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物）（4）が形成される。

[0054] 次に、冷却固化工程において、押出物であるソック（4）の外側を冷水槽（6）にて冷水に接触させ、ソック（4）の内部にはソック液（5）を常法により注入して貯留することにより、ソック（4）を内外から冷却して固化させる。この際、ソック（4）はその内側にソック液（5）が塗布された状

態となる。固化されたソック（４）は、第１ピンチロール（７）にて折り畳まれ、ダブルプライシートであるパリソン（８）が成形される。ソック液の塗布量は第１ピンチロール（７）のピンチ圧により制御される。

[0055] ソック液には、水、ミネラルオイル、アルコール類、プロピレングリコールやグリセリン等の多価アルコール類、セルロース系やポリビニルアルコール系の水溶液等を用いることができる。これらは単体で使用しても、２種類以上を併用してもよい。また、ソック液には、本実施の形態の効果を阻害しない範囲で、食品包装材料に用いられる上記した耐候性向上剤、防曇剤、抗菌剤等を添加してもよい。

[0056] ソック液の塗布量は、特に限定されないが、パリソンの開口性、フィルムの密着性の観点から、好ましくは５０～２００００ppm、より好ましくは１００～１５０００ppm、更に好ましくは１５０～１００００ppmである。ここで、塗布量（ppm）とは、ソックの合計質量に対して、ソックに塗布されたソック液の質量を、質量ppmで示したものである。

[0057] 続いて、パリソン（８）の内側にエアーを注入することにより、再度パリソン（８）は開口されて管状となる。パリソン（８）は、温水（図示せず）により延伸に適した温度まで再加熱される。パリソン（８）の外側に付着した温水は、第２ピンチロール（９）にて搾り取られる。次いで、インフレーション工程において、適温まで加熱された管状のパリソン（８）にエアーを注入してインフレーション延伸によりバブル（１０）を成形し、延伸フィルムが得られる。

[0058] ラップフィルムの結晶長周期は延伸倍率、ラップフィルムを構成する高分子の結晶性によってコントロールでき、ＴＤ方向への延伸倍率が、ＭＤ方向への延伸倍率と比較して大きくなるほど結晶長周期は大きくなる傾向にあり、高分子の結晶性が高くなるほど結晶長周期が大きくなる傾向にある。

[0059] 本実施の形態のラップフィルムの製造方法において、未延伸シートを流れ方向と流れ方向に垂直な方向とに延伸する工程を含むことが好ましく、この場合、ＴＤ方向の延伸倍率は５．８倍以上、かつＭＤ方向の延伸倍率は４．

0 倍以下が好ましく、成膜性の観点から、MD 方向の延伸倍率が 3.4 倍より大きく、3.8 倍以下がより好ましい。TD 方向の延伸倍率の上限は特に限定されないが、例えば、8.5 倍以下である。

[0060] 延伸倍率の制御方法としては、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、再加熱用の温水温度を変更することで延伸温度を制御する方法等が挙げられる。延伸倍率を下げるためには、延伸温度が低いほど、延伸倍率が低い状態でインフレーションバブルが安定するため好ましい。その際、延伸温度はインフレーションバブルの安定性の観点から、延伸室温よりも高いことが好ましい。延伸温度はより好ましくは 34℃以下であり、更により好ましくは 25℃～34℃である。また、延伸温度は MD 方向、及び、TD 方向へ延伸が完了した点と、巻き取りが開始する点との、MD 方向における距離の中間の点における温度を測定する。

[0061] その後、延伸フィルムは、第 3 ピンチロール (11) で折り畳まれ、ダブルプライフィルム (12) となる。ダブルプライフィルム (12) は、巻取りロール (13) にて巻き取られる。さらに、このフィルムはスリットされて、1 枚のフィルムになるように剥がされる (シングル剥ぎ)。最終的にこのフィルムは紙管等の巻芯に巻き取られ、紙管巻きのラップフィルム巻回体を得られる。

[0062] 結晶長周期は延伸倍率だけでなく、熱履歴にも影響される。ラップフィルムが熱履歴を受けると結晶長周期は低下し、引裂強度が低下する傾向にある。そのため、ラップフィルムが過度の熱履歴を受けないようにすることが好ましい。例えば、エージング処理を行う場合だけでなく、夏場にラップフィルムを搬送する場合や、家庭での使用時にラップフィルムをコンロ等の熱源近傍に置く場合等のような種々の環境下においてもフィルムが高い熱履歴を受けないようにすることが好ましく、これにより結晶長周期が低くなりすぎることを防ぎ、フィルムが裂けやすくなることを防止できる。

[0063] 上記した説明は、本実施の形態のラップフィルムの製造方法の一例であり、上記した以外の各種装置構成や条件等によって行ってもよく、例えば、公

知の他の方法を採用してもよい。

[0064] [巻回体]

本実施の形態のラップフィルムは、種々の形態で使うことができ、例えば、ロール状のポリ塩化ビニリデン系樹脂ラップフィルムとすることができる。ロール状のラップフィルムとした場合、巻芯があってもよいし、巻芯がなくてもよい。

[0065] 巻芯に巻きつける形態とする場合、例えば、円筒状の巻芯と、前記巻芯に巻きとられた本実施の形態のポリ塩化ビニリデン系樹脂ラップフィルムと、を備えるラップフィルム巻回体とすることができる。巻回体とは、ラップフィルムを巻芯等に巻取るなどして巻物の形状であるものをいう。

[0066] ロール状のラップフィルム等の使用時に発生する巻戻りトラブルは、本実施の形態のラップフィルムでは効果的に抑制できる。巻芯の材質や大きさ等は特に限定されず、紙管等の公知の巻芯を用いることができる。さらに、ラップフィルムがロール状であれば巻芯はあってもなくてもよい。本実施の形態のラップフィルム巻回体は、ラップフィルムを切断する切断刃を有する化粧箱に格納して使うことができる。

[0067] [ラップフィルムの厚み]

本実施の形態のラップフィルムの厚みは、特に限定されないが、使用感及び光学特性の観点から、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0068] [密着性の評価]

次に、本実施の形態のラップフィルムは密着仕事量 X ($\text{mJ} / 25 \text{cm}^2$) が $1 \leq X \leq 2.5$ の範囲である。 $1 \leq X$ であると、ラップフィルムは十分な密着性を発現する傾向にある。また、 $X \leq 2.5$ であると、ラップフィルムの剥離が容易となりいわゆる過剰密着を抑制でき、食品包装用の巻回ラップの場合は引き出しが容易となる傾向にある。実用の使用感からはさらに好ましくは $1.5 \leq X \leq 2.4$ であり、より好ましくは $1.8 \leq X \leq 2.3$ である。

[0069] [加熱後の裂けにくさの評価]

以上の要領で製造されたラップフィルムは、流れ方向に垂直な方向（TD）への延伸が、流れ方向（MD）に比較して、高倍率で延伸されており、かつ、成膜安定性が確保できる範囲内で、流れ方向に垂直な方向（TD）、及び、流れ方向（MD）に延伸しているので、120℃において、流れ方向（MD）の熱収縮率を4%～30%に制御することができ、流れ方向（MD）の熱収縮率と、流れ方向に垂直方向（TD）の熱収縮率との比（MD/TD）を、2以下に制御することができる。このような熱収縮特性をラップフィルムが持つことにより、油脂性の食品などの内容物を容器に入れ、ラップフィルムを容器に被せて密着させた後、電子レンジなどで加熱して、ラップフィルムが高温に曝された後に、ラップフィルムを剥がす際に、ラップフィルムが破断し、破片が食品に混入することを抑制することができる。本実施の形態のラップフィルムは、120℃における流れ方向（MD）熱収縮率が、実用の使用感からはさらに好ましくは4%～25%であり、より好ましくは4%～20%である。

実施例

[0070] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。また、AFMによるラップフィルム表面網目構造の観察、ラップフィルムの結晶長周期、引裂強度、縦裂けトラブル率、密着性、引張強度・引張伸度、引張弾性率、ハリ・コシ感、透明性、巻き戻り率、酸素透過度、水蒸気透過度、熱収縮率、加熱後の裂けにくさ、リワインド時の裂け発生率の評価には以下の測定方法を使用した。

[0071] (1) AFM測定

フィルムをSiウエハに貼付け固定し、表面をブルカー社製Dimension IconにてTappingモードで位相像を観察した。測定にはSi単結晶のカンチレバー（ばね定数 カタログ値 40N/m）を用い、Scan rateが0.5～2Hz、Scan sizeが1μm×1μmで、サンプリング点数512×256若しくは512×512の条件で実施

した。フィルムによってカンチレバーの触圧をコントロールしたが、`target amplitude`が400mVの場合は`Set Point`が240-320mV、`target amplitude`が800mVの場合は`Set Point`が450-500mVの範囲であった。フィブリルの幅（フィブリル径）計測の際は各位相像について1画像を4分割し、各領域毎に典型的と思われるフィブリルを5箇所選択し、特にフィブリル径が大きかったもの計5箇所の平均値をフィブリルの平均幅として採用した。

[0072] (2) 結晶長周期測定

結晶長周期は、以下の装置、条件で小角X線散乱（SAXS）測定をして求めた。

装置	(株)リガク製 NANOPIX		
X線入射方向	フィルム法線方向		
X線波長	0.154nm		
光学系	ポイントコリメーション		
	(1st: 0.55mmΦ、2nd: Open、guard: 0.35mmΦ)		
検出器	HyPix-6000（2次元検出器）		
カメラ長	SAXS: 1113mm		
露光時間	比較例5～8、10、12	:	10分／1試料
	実施例1～9、比較例1～4、9、11	:	1時間／1試料

HyPix-6000から得られたX線散乱パターンに対して検出器のバックグラウンド補正、空セル散乱補正を行った。その後、円環平均を行い、SAXSプロフィール $I(q)$ を得た。さらに、SAXSプロフィール $I(q)$ に対して、 q^2 をかけるローレンツ補正を行った。ローレンツ補正済みのSAXSプロフィールの結晶長周期由来のピークの散乱ベクトルの大きさを（式1）からブラッグ角 θ を算出し、これをブラッグの式（式2）に代入し、結晶長周期 d を算出した。

[0073] $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 式(1)

θ : ブラッグ角

q : 散乱ベクトルの大きさ

λ : X線波長

$$[0074] \quad 2d \sin \theta = \lambda \quad \text{式 (2)}$$

d : 結晶長周期

θ : ブラッグ角

λ : X線波長

[0075] (3) 引裂強度

ASTM-D-1992に準拠して測定した。測定は23℃、50%RHの雰囲気中で行った。軽荷重引裂試験機（東洋精機製）を用いて、MD方向とTD方向の引裂強度を測定した（単位：cN）。

[0076] (4) 縦裂けトラブル率

市販のラップフィルムの化粧箱（旭化成ホームプロダクツ社製、商品名サランラップ（登録商標）の化粧箱、30cm×20m）を使用し、カットテストを行った。テストは23℃、50%RHの雰囲気中で行った。化粧箱の開度を30°に固定してフィルムのカットを行い、カット後のフィルムを引き出す際にフィルムの縦裂けが発生する確率（%）を算出した。N数は500回で行った（単位：%）。

[0077] (5) 密着性

ラップフィルムを家庭で使用することを想定し、ラップフィルム同士の密着性を評価した。測定は23℃、50%RHの雰囲気中で行った。まず底面積25cm²、高さ55mm、重さ400gのアルミ製の治具を2個用意し、双方の治具の底面に底面積と同面積の濾紙を貼り付けた。双方の治具の濾紙を貼り付けた底面に皺が入らないようにラップフィルムを被せて輪ゴムで抑えて固定した。ラップフィルムを被せた側の底面が重なり合うように2個の治具を合わせて、荷重500gで1分間圧着した。次いで、引張圧縮試験機（島津製作所製）にて5mm／分の速度で双方のラップフィルム面を相互に面に垂直に引き剥したときに必要な仕事量を測定した（単位：mJ／25cm²）。

m²)。

[0078] (6) 引張強度・引張伸度

A S T M-D-882に準拠して測定した。測定は23℃、50%RHの雰囲気中で行った。引張圧縮試験機(島津製作所製)にて300mm/分の速度で、幅1cm、チャック間距離10cmにセットしたラップフィルムを上下に引っ張り、破断した際の強度(単位:MPa)、及び、伸度(単位:%)を測定した。

[0079] (7) 引張弾性率

A S T M-D-882に準拠して測定した。フィルムのMD方向、及び、TD方向に平行な方向へ、長さ12cm、幅1cmでフィルムを切り出して測定試料とした。測定は23℃、50%RHの雰囲気中で行った。引張圧縮試験機(島津製作所製)にて、チャック間距離10cmにセットしたラップフィルムを上下に5mm/分の速度で、引っ張り、2%変位した点(ストローク2mm)での強度を50倍して、100%変位へ換算する事で測定した(単位:MPa)。

[0080] (8) ハリ・コシ感の評価

熟練したパネリスト20人を用意して、開口部の直径15cmのガラス容器に長さ、幅共30cmのラップフィルムを使用し、該容器を覆う際の使用感を加味し下記要領にて評価を行った。

[0081] 評価記号内容

- A : ハリ・コシ感が極めて優れ、取り扱いが極めて容易である。
- B : ハリ・コシ感が優れ、取り扱い上問題を感じない。
- C : ハリ・コシ感が劣るが、取り扱い上問題を感じない。
- D : ハリ・コシ感が劣り使い難い。

[0082] (9) ヘイズ

J I S-K-7136に準拠して測定した。測定は23℃、50%RHの雰囲気中で行った。濁度計(日本電色社製)を用いて、ヘイズを測定した(単位:%)。

[0083] (10) リワインド時の裂け発生率の評価

ダブルプライフィルムをスリットして、1枚のフィルムになるように剥がした後、市販のラップフィルムの紙管（旭化成ホームプロダクツ社製、商品名サランラップの紙管、30cm×20m）を使用し、フィルムを紙管に巻き取った。巻き取りの際のフィルム搬送速度は300m/分で行い、巻長は20mで行った。巻き取り作業中に、フィルムが裂けてフィルムが搬送出来なくなる確率（%）を算出した。N数は3000回で行った（単位：%）。下記要領にて評価を行った。

[0084] 評価記号内容

- A : リワインド時の裂け発生率 0.03%以下（裂け発生本数 1本以下 / 3000本）。
- B : リワインド時の裂け発生率 0.03%より高く0.07%以下（裂け発生本数 1本より多く2本以下 / 3000本）。
- C : リワインド時の裂け発生率 0.07%より高く0.10%以下（裂け発生本数 2本より多く3本以下 / 3000本）。
- D : リワインド時の裂け発生率 0.10%より高い（裂け発生本数 3本より多い / 3000本）。

[0085] (11) 熱収縮率

ASTM D-2732に準拠して測定した。測定は、設定温度（120℃）に調節された恒温槽内でラップフィルムの試料を1分間静置した。1分が経過したら、恒温槽からラップフィルムを取り上げて、23℃、50%RHの雰囲気中で、30分以内に当初つけた印の長さを、流れ方向（MD）及び流れ方向に垂直な方向（TD）のそれぞれについて測定した。この時原長10cmからの減少値を、原長10cmに対する割合として百分率で求めた。この求めた百分率が、熱収縮率となる。

[0086] (12) 120℃加熱後 裂けにくさの評価

ラップフィルムを電子レンジで使用することを想定し、ラップフィルムを加熱した際の裂けにくさを評価した。紙管に巻き取ったラップフィルムを巻

き出し、MD方向、及び、TD方向に平行な方向へ、長さ10cm、幅10cmでフィルムを切り出して評価試料とした。切り出した試料のTD方向に平行な端面の内、巻き出し側（表層に近い側）の端面に、切込みを入れた。切込みは、評価者が、紙管に巻いたラップフィルムを正面から見た際に、巻回体を、巻き出し側の端面が上方向から巻き出されるように置き、その際に、評価者から見て左側となる方向へ、中央から $1/\sqrt{2}$ cm移動した位置から、TD方向に平行な端面とのなす角の角度が、 45° で、1cmの長さで切込みを入れた。上述の手順で切込みを入れたラップフィルムの試料を、設定温度（120℃）に調節された恒温槽内でラップフィルムの試料を1分間静置した。1分が経過したら、恒温槽からラップフィルムを取り上げて、23℃、50%RHの雰囲気中で、裂けにくさの評価を行った。裂けにくさの評価は、上述の手順で切込みを入れたラップフィルムの端面の内、切込みを入れた端面の中央に重りを吊り下げて耐荷重を測定した。重りは10gの重りから、20g、30g、40g、50g、60g、70gと軽い方から順に吊り下げていき、ラップフィルムが裂けた際の最大荷重を測定した。ラップフィルムが裂けた際の最大荷重が重い程、ラップフィルムを高温で加熱した後に裂けにくい。N数は500回で行い、500回の平均値を算出し、下記要領にてラップフィルムが高温で加熱した後の裂けにくさの判定を行った。

[0087] 評価記号内容

- A : 裂けが発生した際の最大荷重平均値が、60gよりも重い。
- B : 裂けが発生した際の最大荷重平均値が、50gよりも重く、60g以下。
- C : 裂けが発生した際の最大荷重平均値が、40gよりも重く、50g以下。
- D : 裂けが発生した際の最大荷重平均値が、40g以下。

[0088] (13) 酸素透過度

MOCON社製 OX TRAN 2/21MH<商品名>を用い、測定

法はASTM D3985に従って酸素透過度を測定した。サンプルを装置にセットして4時間後の値を採用した。測定は23℃の条件下で行った。酸素透過度が小さいほど酸素バリア性が高い。

[0089] (14) 水蒸気透過度

MOCON社製 PERMATRAN W-398<商品名>を用い、測定法はASTM F1249に従って水蒸気透過度を測定した。サンプルを装置にセットして3時間後の値を採用した。測定は38℃、90%RHの条件下で行った。水蒸気透過度が小さいほど水バリア性が高い。

[0090] (15) 巻戻り率

市販のラップフィルムの化粧箱（旭化成ホームプロダクツ社製、商品名サランラップの化粧箱、30cm×20m）を使用し、カットテストを行った。テストは23℃、50%RHの雰囲気中で行った。化粧箱の開度を30°に固定してフィルムのカットを行い、カット後のフィルムを引き出す際にフィルムの巻戻りが発生する確率（%）を算出した。N数は500回で行った（単位：%）。

[0091] [実施例1]

重量平均分子量が9万である塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝88／12（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。重量平均分子量は、移動相としてテトラヒドロフランを用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定し、分子量既知のポリスチレンで検量し換算した値である。

このとき、MD方向の延伸倍率を3.8倍とし、TD方向の延伸倍率を5.8倍にした。また、延伸温度は26℃とした。この筒状フィルムを折り畳み、巻き取った後、300mm幅にスリットし、1枚のフィルムになるように剥がしながら、外径36.6mm、長さ305mmの紙管に20m巻取り、厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムのAFM測定、SAXS測定、引裂強度、引張伸度、

引張弾性率、熱収縮率、120℃加熱後裂けにくさ、リワインド時の裂け発生率、巻戻り率、酸素透過度、透湿度、密着性、透明性について評価した結果を表1に示す。

[0092] [実施例2]

塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝88／12（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で溶融させ、溶融押出機にて溶融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.6倍、TD方向の延伸倍率を6.0倍にした。また、延伸温度は25℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0093] [実施例3]

塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝88／12（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で溶融させ、溶融押出機にて溶融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.5倍、TD方向の延伸倍率を6.1倍にした。また、延伸温度は25℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0094] [実施例4]

主体となる結晶性高分子（ポリ乳酸 85重量部）に液状成分（グリセリンジアセテートモノラウレート 15重量部）を220℃の温度で混合溶融させ、溶融押出機にて溶融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.8倍、TD方向の延伸倍率を8.0倍にした。また、延伸温度は33℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約

10 μ mの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0095] [実施例5]

主体となる結晶性高分子（ナイロン66 80重量部）に液状成分（グリセリントリアセテート 15重量部）やその他添加剤（エポキシ化亜麻仁油 3重量部、ミネラルオイル 2重量部）を280℃の温度で混合熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.4倍、TD方向の延伸倍率を8.5倍にした。また、延伸温度は25℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10 μ mの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0096] [実施例6]

主体となる結晶性高分子（ポリプロピレン80重量部）に液状成分（ミネラルオイル10重量部）やその他添加剤（マルカレッツ（登録商標）R5重量部、タフテック（登録商標）R5重量部）を200℃の温度で混合熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.8倍、TD方向の延伸倍率を7.2倍にした。また、延伸温度は26℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10 μ mの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0097] [実施例7]

塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝88／12（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.7倍、TD方向の延伸倍率を5.8倍にした。

また、延伸温度は25℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0098] [実施例8]

塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝88／12（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.6倍、TD方向の延伸倍率を6.1倍にした。また、延伸温度は34℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0099] [実施例9]

塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝88／12（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.5倍、TD方向の延伸倍率を6.2倍にした。また、延伸温度は31℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

[0100] [比較例1]

塩化ビニリデン（VDC）／塩化ビニル（VC）＝91／9（質量比）のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で熔融させ、熔融押出機にて熔融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を3.7倍、TD方向の延伸倍率を4.3倍にした。また、延伸温度は40℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約

10 μm の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0101] [比較例2]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で溶融させ、溶融押出機にて溶融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を5.0倍、TD方向の延伸倍率を6.0倍にした。また、延伸温度は35℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10 μm の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0102] [比較例3]

ポリエチレンを170℃の温度で溶融させ、溶融押出機にて溶融押出し、得られたパリソンを、インフレーション延伸して筒状フィルムとした。

MD方向の延伸倍率を5.0倍、TD方向の延伸倍率を5.0倍にした。また、延伸温度は39℃とした。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10 μm の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0103] [比較例4]

主体となる結晶性高分子 (ポリプロピレン80重量部) に液状成分 (ミネラルオイル10重量部) やその他添加剤 (マルカレッツ (登録商標) R5重量部、タフテック (登録商標) R5重量部) を200℃の温度で混合溶融させ、スリット幅が20mm×0.5mm Tダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を140℃にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで2.0×2.0倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10 μm の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0104] [比較例5]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を 170℃ の温度で混合熔融させ、スリット幅が 20 mm × 0.5 mm T ダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を 140℃ にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで 1.0 × 8.6 倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約 10 μm の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0105] [比較例6]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を 170℃ の温度で混合熔融させ、スリット幅が 20 mm × 0.5 mm T ダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を 38℃ にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで 4.3 × 1.0 倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約 10 μm の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0106] [比較例7]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を 170℃ の温度で混合熔融させ、スリット幅が 20 mm × 0.5 mm T ダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を 39℃ にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで 5.3 × 1.0 倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実

施例 1 に準じた操作で厚み約 $10\ \mu\text{m}$ の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表 2 に示す。

[0107] [比較例 8]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を 170°C の温度で混合熔融させ、スリット幅が $20\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ T ダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を 40°C にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで 6.3×1.0 倍に逐次 2 軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例 1 に準じた操作で厚み約 $10\ \mu\text{m}$ の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表 2 に示す。

[0108] [比較例 9]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を 170°C の温度で混合熔融させ、スリット幅が $20\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ T ダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を 42°C にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで 8.0×1.0 倍に逐次 2 軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例 1 に準じた操作で厚み約 $10\ \mu\text{m}$ の紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表 2 に示す。

[0109] [比較例 10]

塩化ビニリデン (VDC) / 塩化ビニル (VC) = 88 / 12 (質量比) のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を 170°C の温度で混合熔融させ、スリット幅が $20\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ T ダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を49℃にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで3.5×10.0倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0110] [比較例11]

塩化ビニリデン(VDC)/塩化ビニル(VC)=88/12(質量比)のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で混合溶融させ、スリット幅が20mm×0.5mmTダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を49℃にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで5.0×7.0倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0111] [比較例12]

塩化ビニリデン(VDC)/塩化ビニル(VC)=88/12(質量比)のポリ塩化ビニリデン系樹脂組成物を170℃の温度で混合溶融させ、スリット幅が20mm×0.5mmTダイ装着した押出機より押出し、水で急冷し、フィルム上シートを形成させた。

ついでこの原反を53℃にセットした加熱ゾーンを通しながら、ストレッチャーで5.0×10.0倍に逐次2軸延伸を施し巻き取った。それ以外は実施例1に準じた操作で厚み約10μmの紙管巻きラップフィルムを製造した。

得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

[0112]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
延伸倍率(倍)	MD	3.8	3.6	3.5	3.8	3.4	3.8	3.7	3.6	3.5
	TD	5.8	6.0	6.1	8.0	8.5	7.2	5.8	6.1	6.2
	MD/TD	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6
延伸温度(°C)		26	25	25	33	25	26	25	34	31
リワインド時の裂け発生率		B	A	B	C	A	A	B	B	A
網目構造		有	有	有	有	有	有	有	有	有
フィブリル径(nm)	平均値	21.1	29.4	41.8	8.6	108.3	143.1	27.5	32.6	52.2
	標準偏差	0.7	2.7	2.4	0.2	1.8	2.1	2.6	3.6	5.4
引き裂き強度(cN)	MD	3.7	5.4	2.3	8.2	9.6	11.5	6.5	5.8	7.5
	TD	2.7	2.7	1.9	6.4	7.0	8.8	6.2	6.8	5.2
	MD/TD	1.4	2.0	1.2	1.3	1.4	1.3	1.0	0.9	1.4
縦裂けトラブル率(%)		0	16	20	15	12	15	20	20	16
熱収縮率(%) 120°C、1分間	MD	23.0	18.0	19.7	28.1	8.0	7.0	24.9	23.2	29.4
	TD	18.0	15.1	17.4	25.1	5.0	5.0	18.5	17.1	24.3
	MD/TD	1.3	1.2	1.1	1.1	1.6	1.4	1.3	1.4	1.2
120°C加熱後 裂けにくさ		B	A	A	C	A	A	B	B	C
ハリ・コシ感		B	A	A	A	A	A	C	C	A
厚み(μ m)		10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
密着仕事量(mJ/25cm ²)		1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.7	1.7	1.9
引張強度(MPa)	MD	115.8	122.6	160.0	217.8	286.8	320.1	116.4	137.9	208.5
	TD	193.0	171.0	174.0	213.5	234.6	291.0	127.5	142.6	192.5
	MD/TD	0.6	0.7	0.9	1.0	1.2	1.1	0.9	1.0	1.1
引張伸度(%)	MD	65.9	60.1	69.0	46.3	23.4	18.9	64.9	61.0	48.0
	TD	50.0	59.0	64.0	42.1	23.0	17.2	81.1	74.1	51.2
	MD/TD	1.3	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	0.8	0.8	0.9
弾性率(MPa)	MD	422.3	623.0	540.0	732.1	825.8	891.2	380.1	434.0	611.2
	TD	298.3	503.0	421.0	620.3	666.8	872.1	294.2	339.1	486.8
	MD/TD	1.4	1.2	1.3	1.2	1.2	1.0	1.3	1.3	1.3
結晶長周期(nm)		8.5	9.1	8.8	8.2	11.6	12.1	8.6	8.8	9.5
ヘイズ(%)		0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
巻き戻り率(%)		7	15	24	16	15	14	0	20	50
酸素透過度(cm ³ /m ² ・day・atm at23°C)		59.1	55.3	49.7	38.2	19.6	5.6	42.7	44.2	79.0
水蒸気透過度(g/m ² ・day at38°C,90%RH)		12.7	12.2	11.3	8.9	6.5	2.3	18.0	4.3	10.8

[0113]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
延伸倍率(倍)	MD	3.7	5.0	5.0	2.0	1.0	4.3	5.3	6.3	8.0	3.5	5.0	5.0
	TD	4.3	6.0	5.0	2.0	8.6	1.0	1.0	1.0	1.0	10.0	7.0	10.0
	MD/TD	0.9	0.8	1.0	1.0	0.1	4.3	5.3	6.3	8.0	0.4	0.7	0.5
延伸温度(°C)		40	35	39	140	140	38	39	40	42	49	49	53
リワインド時の裂け発生率		D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
網目構造		無	無	無	有	無	無	無	無	有	有	有	有
フィブリル径(nm)	平均値	—	—	—	150.0	—	—	—	—	30.5	150.3	50.2	140.1
	標準偏差	—	—	—	1.4	—	—	—	—	1.3	1.5	1.4	1.2
引き裂き強度(cN)	MD	2.8	4.7	44.0	78.0	150.0	0.6	0.5	0.5	0.5	13.7	13.6	10.1
	TD	2.5	4.0	150.0	150.0	0.6	150.0	157.5	165.4	178.4	10.2	17.7	14.5
	MD/TD	1.1	1.2	0.3	0.5	250.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.8	0.7
縦裂けトラブル率(%)		31	28	42	42	42	42	42	42	46	44	42	44
熱収縮率(%) 120°C、1分間	MD	32.0	35.0	2.7	2.0	0.0	10.0	20.0	25.0	35.1	15.9	22.3	22.3
	TD	26.6	31.0	1.0	1.0	32.0	3.0	7.0	10.0	6.4	7.0	10.0	10.7
	MD/TD	1.2	1.1	2.7	2.1	0.0	3.3	2.9	2.5	5.5	2.3	2.2	2.1
120°C加熱後 裂けにくさ		D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
ハリ・コシ感		D	D	D	D	D	A	A	A	D	A	B	A
厚み(μm)		103	100	100	100	104	104	104	104	104	104	104	104
密着仕事量(mJ/25cm ²)		1.2	2.6	0.8	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
引張強度(MPa)	MD	97.0	96.0	21.0	66.0	50.0	450.0	472.5	496.1	78.4	453.2	203.6	427.7
	TD	99.0	94.0	12.0	37.0	450.0	50.0	45.0	40.5	77.2	373.4	176.1	353.3
	MD/TD	1.0	0.8	1.8	1.8	0.1	9.0	10.5	12.3	1.0	1.2	1.2	1.2
引張伸度(%)	MD	89.0	69.0	257.0	301.0	10.0	200.0	210.0	220.5	76.0	111.2	148.9	105.4
	TD	102.0	102.0	177.0	453.0	200.0	10.0	9.0	8.1	110.2	146.7	157.9	136.3
	MD/TD	0.9	0.7	1.5	0.7	0.1	20.0	23.3	27.2	0.7	0.8	0.9	0.8
弾性率(MPa)	MD	370.0	347.0	237.0	274.0	250.0	950.0	997.5	1047.4	345.3	1027.1	573.0	980.8
	TD	270.0	232.0	223.0	255.0	950.0	250.0	225.0	202.5	254.1	845.0	451.5	804.9
	MD/TD	1.4	1.5	1.1	1.1	0.3	3.8	4.4	5.2	1.4	1.2	1.3	1.2
結晶長周期(nm)		8.0	7.5	12.8	14.0	13.0	13.0	13.7	14.3	10.0	12.5	8.0	13.0
ヘイズ(%)		0.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
巻戻り率(%)		77	80	80	80	80	81	82	84	84	82	83	82
酸素透過度(cm ³ /m ² ・day・atm at23°C)		111.0	113.0	16169.1	2324.0	150.0	115.7	115.4	114.6	124.0	119.0	120.1	121.0
水蒸気透過度(g/m ² ・day at38°C,90%RH)		23.1	21.9	30.9	116.0	25.0	21.7	22.3	21.1	25.2	22.4	21.5	24.1

[0114] 図2に実施例1で得られたフィルム表面のAFMの位相像を示すが、均一な網目構造が観察された。実施例2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9、比較例4, 9, 10, 11, 12でも網目構造は観察された。実施例では、引張強度、引張伸度及び引張弾性率が特定の範囲であるので表1の評価に示すとおり所望の効果が得られた。しかしながら、比較例1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11及び12では引張強度、引張伸度及び引張弾性率が特定の範囲ではないので、表2の評価に示すように所望の効果が得られなかった。比較例1のフィルム表面のAFMの位相像を図3に示す。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明に係るラップフィルムは、使用時の密着性の良好な、ハリ・コシ感、透明性、縦裂け防止効果及び巻戻り防止効果を有し、高温（例えば、120°C）に加熱した後にも裂けにくく、リワインド時の裂け発生率が低く、酸素・水バリア性に優れた、ラップフィルムであるため、食品包装用をはじめ

とする種々の包装用ラップフィルムとして好適に用いることができる。

符号の説明

- [0116] 1 押出機
2 円形ダイ
3 ダイロ
4 管状の塩化ビニリデン系樹脂組成物（ソック）
5 ソック液
6 冷水槽
7 第1ピンチロール
8 パリソン
9 第2ピンチロール
10 バブル
11 第3ピンチロール
12 ダブルプライフィルム
13 巻取りロール
14 孔
15 フィブリル

請求の範囲

- [請求項1] 流れ方向と垂直な方向（TD）の引張強度が100MPa以上、引張伸度が100%以下、引張弾性率が280MPa以上であり、流れ方向（MD）の引張弾性率が380MPa以上である、ラップフィルム。
- [請求項2] 結晶長周期が12.5nm以下である、請求項1に記載のラップフィルム。
- [請求項3] ASTM D-2732に準拠して測定した120℃における熱収縮率について、流れ方向（MD）の熱収縮率が4～30%であり、流れ方向（MD）の熱収縮率と、流れ方向に垂直な方向（TD）の熱収縮率との比（MD/TD）が、2以下である、請求項1又は2に記載のラップフィルム。
- [請求項4] 少なくとも一層の表面に、原子間力顕微鏡の位相像で観察される網目構造を有し、前記網目構造の網目がフィブリルにより構成され、前記網目構造において、観察されるフィブリルの平均幅が145nm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のラップフィルム。
- [請求項5] 酸素透過度が $110\text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm at }23^\circ\text{C}$ 以下であり、水蒸気透過度が $20\text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{day at }38^\circ\text{C}$, 90%RH以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のラップフィルム。
- [請求項6] 厚みが5～15μmである、請求項1～5のいずれか1項に記載のラップフィルム。
- [請求項7] 塩化ビニリデン単量体85～97質量%と、塩化ビニル単量体15～3質量%とからなる共重合体を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のラップフィルム。
- [請求項8] 未延伸シートを流れ方向と流れ方向に垂直な方向とに延伸する工程を含み、流れ方向の延伸倍率が4.0以下であり、かつ、流れ方向に垂直な方向の延伸倍率が5.8以上である、請求項1～7のいずれか

1 項に記載のラップフィルムの製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のラップフィルムが、巻芯に巻きとられた巻回体。