

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3794698号
(P3794698)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/32 1 O 3

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D 65/40 D

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E S

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-509859
 (86) (22) 出願日 平成6年9月19日(1994.9.19)
 (65) 公表番号 特表平9-502937
 (43) 公表日 平成9年3月25日(1997.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1994/010522
 (87) 国際公開番号 W01995/008441
 (87) 国際公開日 平成7年3月30日(1995.3.30)
 審査請求日 平成10年8月14日(1998.8.14)
 審判番号 不服2001-22483(P2001-22483/J1)
 審判請求日 平成13年12月14日(2001.12.14)
 (31) 優先権主張番号 124, 179
 (32) 優先日 平成5年9月20日(1993.9.20)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599115550
 クライオバツク・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2
 9 3 3 4 - O 4 6 4、ダンカン、ビルデ
 イング・エイ、ロジャーズ・ブリッジ・ロー
 ド・100
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (72) 発明者 アールグレン、ケリー・アール
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2
 9 6 1 5、グリーンビル、タートルクリー
 ク・ドライブ・100

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長鎖枝分れを有する単一部位触媒作用によるコポリマーを含む熱収縮性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと4～10個の炭素原子を有する α -オレフィンとの、少なくともいくつかの長鎖枝分れを有する、単一部位触媒作用による均一コポリマーを含む、少なくとも1個の内部コア層を含む熱収縮性多層フィルムであって、該コポリマーが0.896g/cc～0.906g/ccの密度を有しており、該フィルムが1.8～3ミルの厚さ、49～98ポンドのピーク荷重および66～96パーセントの自由収縮を有するフィルム。

【請求項 2】

該均一な分岐コポリマーを他の熱可塑性ホモポリマーまたはコポリマーと混合することを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項 3】

該他の熱可塑性ホモポリマーまたはコポリマーがエチレンと、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、一酸化炭素、ブタジエン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の金属中和塩および α -オレフィンから成る群から選択される第二のコモノマーとのコポリマーであることを特徴とする請求項2に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項 4】

一般構造：シール / コア / バリヤ / コア / 外側

を含む熱収縮性多層フィルムであって、コア層の各々がエチレンと4～10個の炭素原子を有する α -オレフィンとの、少なくともいくつかの長鎖枝分れを有する、単一部位触媒作用による均一コポリマーを含み、該コポリマーが0.896g/cc～0.906g/cc

10

20

ccの密度を有しており、該フィルムが1.8～3ミルの厚さ、49～98ポンドのピーク荷重および66～96パーセントの自由収縮を有するフィルム。

【請求項5】

該均一分岐コポリマーを他の熱可塑性ホモポリマーまたはエチレンと、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、一酸化炭素、ブタジエン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の金属中和塩および α -オレフィンから成る群から選択されるモノマーとのコポリマーと混合することを特徴とする請求項4に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項6】

シール層がエチレンと、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の金属中和塩および α -オレフィンから成る群から選択されるモノマーとのコポリマーを含むことを特徴とする請求項5に記載の熱収縮性フィルム。

10

【請求項7】

一般構造：シール／バリヤ／外側

を含む熱収縮性多層フィルムであって、シール層及び外側層のそれぞれが、エチレンと4～10個の炭素原子を有する α -オレフィンとの、少なくともいくつかの長鎖枝分れを有する、単一部位触媒作用による均一コポリマーを含み、該コポリマーが0.896 g/cc～0.906 g/ccの密度を有し、該フィルムが1.8～3ミルの厚さ、49～98ポンドのピーク荷重及び66～96パーセントの自由収縮を有するフィルム。

【請求項8】

一般構造：シール／コア／バリヤ／コア／外側

を含む熱収縮性多層フィルムであって、コア層の両方がエチレンと4～10個の炭素原子を有する α -オレフィンとの、少なくともいくつかの長鎖枝分れを有する、単一部位触媒作用による均一コポリマーであって、該コポリマーが0.896 g/cc～0.906 g/ccの密度、5.63以上の I_{10}/I_2 および $(I_{10}/I_2) - 4.63$ 以下の M_w/M_n を有し、かつ該フィルムが1.8～3ミルの厚さ、49～98ポンドのピーク荷重及び66～96パーセントの自由収縮を有するフィルム。

20

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は一般に、少なくともいくつかの長鎖枝分れを含む、単一部位触媒作用によるコポリマーを含む熱収縮性フィルムに関する。

30

発明の背景

収縮性の熱可塑性フィルムは、肉、チーズ、家禽肉および他の多くの食品、ならびに食品以外の製品の包装において多くの有用な用途が見出されている。これらのフィルムに関しては、常に、耐衝撃性、光学的特性および収縮性を改善するための研究が行われている。例えば、米国特許No. 4,640,856 (Ferguson) には、多層熱可塑性熱収縮性フィルムが改善された収縮性、靱性およびバリヤ特性を有することが記載されている。そのフィルムは、少なくとも一つの非常に密度の低いポリエチレン層およびエチレンビニルアルコールの塩化ビニリデンコポリマーの気体バリヤ層を含んでいる。そのフィルムは、新鮮な赤身肉の大きな切り身の包装用バッグの製造に特に有用であることが見出された。米国特許No. 5,059,481、同4,976,898および同4,863,769 (以上Lustigら) は、冷凍家禽肉、主要な肉のカットおよび加工肉製品などの食品の包装に適した熱収縮性フィルムを開示しており、そのフィルムは、非常に密度の低いポリエチレンコポリマーの二軸延伸単層フィルムまたは非常に密度の低いポリエチレンを含む多層フィルムであってもよい。

40

米国特許No. 4,457,960 (Newsome) は、多層分子配向フィルムにおける直鎖状低密度ポリエチレンの用途を開示している。

前記特許の各々は、チグラー-ナッタ触媒系によって製造される通常のエチレン/ α -オレフィンを熱収縮性フィルムに混入することを記載している。チグラー-ナッタ触媒法は通常、ポリマー工業全体にわたって使用され、約1957年まで遡る長い歴史を有する。これらの触媒系は、しばしば不均一系と言われる。というのは、それらが、金属酸化状態

50

およびリガンドとの配位環境が各々異なる多くの種類の触媒種で構成されているからである。チグラ-ナッタ不均一系の例としては、有機金属触媒によって活性化された金属ハロゲン化物、例えばトリアルキルアルミニウムと錯体を作る塩化チタンまたは塩化マグネシウムなどが挙げられ、米国特許 No. 4,302,565 および同 4,302,566 などの特許に見られる。これらの系は 1 個以上の触媒種を含むので、活性が異なり、ポリマー鎖へのモノマーの取り込み能が異なる重合部位を有する。

そのような多部位化学の結果得られる物質は、ポリマー鎖構造のコントロールが、一続きの単一鎖内でも、また、隣接する鎖と比較する場合でもあまりできない。さらに、触媒効率の相違は、いくつかの部位に高分子量のポリマーを作り、他の部位には低分子量のポリマーを作る。従って、これらの系を使用して得られるコポリマーは、モノマーが幾分多い鎖とモノマーがほとんどない鎖との混合物であるポリマー物質になる。例えば、通常のチグラ-ナッタ多部位触媒は、モノマーの割合の平均が 10% である直鎖状エチレン/ α -オレフィンコポリマー (HDPE、LLDPE、VLDPE、ULDPE) を生じると考えられるが、個々の鎖のモノマーの割合は、0% ~ 40% の範囲に及ぶ。この結果、鎖の長さの相違とともに、分子量分布 (MWD) の広い真の不均一混合物となる。直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は、包装フィルム用の原料として大きな成功を得た。LLDPE は、一般に、チグラ-ナッタ触媒を使用して低圧で重合することにより約 0.915 ~ 約 0.940 の密度範囲を達成する、エチレンと他の一種以上の α -オレフィンモノマーとのコポリマーを記載するための用語であると理解されている。はっきりした基準は存在しないが、LLDPE ポリマーは、直鎖状中密度 (LMDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状極低密度 (VLDPE) または直鎖状超低密度ポリエチレン (ULDPE) など、密度によって分類して市販されることが多い。これらの分類は販売用途のためであり、供給者によって変わる。

これらの材料は、高圧低密度ポリエチレン (LDPE) とは異なる。LDPE は、業界では、一般に、単一の低融点を有する枝分れの多いホモポリマーとして理解されている。例えば、密度が 0.92 である LDPE は、典型的には約 112 の融点を有するが、対応する密度の LLDPE は、107、120 および 125 の融点を有する。LLDPE の場合は通常、複数の融点が認められ、これは、上述したモノマーの不均一な混入の結果である。

最近、新しい種類のエチレンコポリマーが導入された。これは、新しい触媒技術の結果である。それを紹介する雑誌論文の例としては、"Exxon Cites 'Breakthrough' in Olefins Polymerization," Modern Plastics, July 1991, p.61; "Polyolefins Gain Higher Performance from New Catalyst Technologies", Modern Plastics, Oct. 1991, p.46; "PW Technology Watch", Plastics World, Nov. 1991, p.29; および " ", Plastics Technology, Nov. 1991, p.15 が挙げられる。

そのような新しい樹脂は、メタロセン触媒系を使用して作られ、それらのユニークさは、触媒の各部位が立体的および電子的に等価であることにある。メタロセン触媒は、従来のチグラ-ナッタ触媒で述べたような不安定 (volatile) 混合物の状態よりもむしろ、単一の安定した化学種を有することを特徴とする。この結果、各部位の活性および選択性が単一である触媒から成る系が得られる。この理由により、メタロセン触媒系は、均一性のために、供給者によってしばしば「単一部位 (single site)」と呼ばれ、それから得られるポリマーおよびコポリマーは、しばしば、単一部位樹脂と呼ばれる。

一般的に、メタロセン触媒は、ハフニウム、チタン、バナジウムまたはジルコニウムなどの金属に結合した 1 個以上のシクロペンタジエニルリガンドを含む有機金属化合物である。触媒活性を促進するために、しばしば、オリゴマーのメチルアルモキサン (methylalumoxane) など (これらに限定されない) の共触媒が使用される。金属成分およびシクロペンタジエニルリガンドを変えることにより、分子量範囲が約 200 ~ 1,000,000 以上で、分子量分布が 1.5 ~ 約 15 である種々のポリマー生成物が得られる。共触媒の選択は、効率、すなわち生成速度、収率および価格に影響を及ぼす。メタロセン触媒の例は、米国特許 No. 4,701,432、同 4,306,041、同 5,088,228、

10

20

30

40

50

同 4 , 9 3 5 , 3 9 7、同 5 , 0 8 4 , 5 3 4、同 3 , 1 6 1 , 6 2 9、同 5 , 0 5 5 , 4 3 8、同 5 , 0 5 7 , 4 7 5 ならびに J P 6 3 / 1 7 5 0 0 4 および J P 1 , 1 0 1 , 3 1 5 に開示されている。

メタロセンによって得られる単一部位系の結果として、各ポリマー鎖が実質的に同じ構造を有するエチレン / α - オレフィンコポリマー樹脂を製造することができる。従って、単一部位系から得られるコポリマー鎖は、鎖長だけでなく、平均モノマー含量およびモノマー間隔の規則性または鎖に沿った混入の規則性においてさえも均一である。

上記のチグラ-ナッタによるポリマーに対して、これらの単一部位メタロセンによるポリマーは、MWD が狭く、組成物分布 (CD) が狭いことを特徴とする。従来のポリマーは MWD が約 3 . 5 ~ 8 . 0 であるけれども、メタロセンは MWD 範囲が約 1 . 5 ~ 約 2 . 5、典型的には約 2 . 0 である。MWD は、ポリマー鎖の分子量分布の幅を表し、重量平均分子量を数平均分子量で割ることにより得られる値である。低い CD、すなわち単一鎖に沿った分岐側鎖の規則性ならびに他の全ての鎖の分布および長さにおけるその同等性は、低 MW および高 MW の「末端 (tail)」をかなり低下させる。これらの特徴は、LMW コントロールが小さいことから生じる抽出性を低下させるとともに、従来の不均一樹脂に存在するエチレンが豊富な直鎖状部分を取り除くことにより光学的特性を改善させる。

すなわち、従来のチグラ-ナッタ系は不均一樹脂を生成し、それは複数の触媒部位の異なった特性を反映しているが、メタロセン系は均一な樹脂を生じ、それは単一触媒部位の特性を表す。

単一部位触媒作用によるエチレンコポリマーの別の本質的特性は、それらの融点範囲に示される。メタロセンの狭い CD は、狭い融点範囲および示差走査熱量計 (DSC) ピークによるより低い融点ピークを生じる。広い密度範囲にわたって高い融点を保持する従来の樹脂と違って、メタロセンによる樹脂の融点は密度に直接関係する。例えば、メタロセン触媒を使用して得た、密度が 0 . 9 0 5 g / cc であるエチレン / ブテンコポリマーは、融点ピークが約 1 0 0 であるが、従来のチグラ触媒を使用して作った、密度がわずかに小さいエチレン / ブテンコポリマーは、その不均一性を反映し、約 1 2 0 の融点を持つ。DSC は、チグラ樹脂がかなり広い融点範囲と関連し、その密度がより低いにもかかわらず、実際により高い温度で熔融することを示す。

なお、以前入手できた少なくともいくつかのエチレンをベースとする直鎖状ポリマーは、本発明のメタロセン触媒によるポリオレフィンによって達成される物理的および組成的特性に近かった。例えば、" Sequence and Branching Distribution of Ethylene/1-Butene Copolymers Prepared with a Soluble Vanadium Based Ziegler-Natta Catalyst " , Macromolecules, 1992, 25, 2820-2827 で、 VOCl_3 はメタロセンではないにもかかわらず、可溶性のパナジウムをベースとするチグラ-ナッタ触媒系 $\text{VOCl}_3 / \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Cl_3 は、実質的に単一部位触媒として作用することが確認された。そのような触媒系によって得られる均一コポリマーは、数年前から市販されている。そのようなコポリマーの例としては、Mitsui から Tafmer (商標) の商品名で市販されている樹脂がある。

米国特許 No . 4 , 5 0 1 , 6 3 4 (Yoshimura ら) は、少なくとも一つの層にブレンド成分として Tafmer を含む、配向多層フィルムに関する。

特公昭 5 8 - 3 7 9 0 7 (Gunze Limited) は、熱シール層における混合物に Tafmer を含む熱シール性二軸配向複合フィルムに関するものであった。

前記特許は、密度が 0 . 9 0 g / cc 以下の均一なエチレン / α - オレフィンを開示する。これまで、そのような樹脂は一般に、 VOCl_3 方法における制限のために、0 . 9 0 g / cc 以上の密度では得られなかった。しかし、米国特許 No . 1 , 2 0 9 , 8 2 5 (DuPont) は、単一部位のチグラ触媒を使用して作った密度が約 0 . 9 2 0 までの均一なコポリマーを開示している。フィルム状に押し出すと、その樹脂は不均一コポリマーのフィルムと比較して改善された物理的・光学的特性を示す。しかし、密度が 0 . 9 0 g / cc 以上であるそのような均一コポリマーは市販されていない。プロセス上の制限が、どの様な量であっても bench-top の量でのそのような樹脂の製造を阻んでいると考えられる。しかし、メタロセン触媒は、そのような均一コポリマーを広範囲の密度にわたって、商業的

10

20

30

40

50

量で提供することができる。すなわち、従来のVLDPEおよびLLDPEのコポリマーと同様の密度を有するコポリマーに均一性の利点を組み入れることができる。

しかし、光学的特性などの改善された物理的特性、低い抽出性および改善された耐衝撃性を提供する一方で、いくつかの典型的なメタロセン触媒樹脂の狭い組成分布は、いくつかのプロセス上の困難を引き起こす可能性がある。そのようなプロセス上の問題は、いくつかの限られた長鎖枝分れを導入すれば回避されることが見出された。すなわち、典型的なメタロセン触媒によるエチレン α -オレフィン、各々の長さが実質的に同じで、ほぼ同じ数の短鎖(コモノマー)の枝分れがその長さに沿って規則的なコモノマー間隔で分布している直鎖の集まりであると考えることができる。その直鎖の各々に短くした直鎖を規則的な同じ分布で結合させるか、その集まりの少なくともいくつかの直鎖を結合させると、元のコポリマーの物理的性質を本質的に全て有するが、改善された押出し性、配向速度および照射感受性(susceptibility to irradiation)などの改善された加工性のための改善された「本体」または熔融強度を有するエチレン α -オレフィンが得られる。

新しい均一に分岐したエチレン α -オレフィンコポリマーの改善された加工性を定量化する方法は、ASTM D-1238に記載のメルトフローレート I_{10}/I_2 による。WO93/08221において、Dowはそのようなコポリマーを開示し、それらの I_{10}/I_2 が長鎖分岐度を示すことを述べている。直鎖状ポリオレフィンの場合、 I_{10}/I_2 比は、分子量分布が増加するにつれて増加する。分子量分布は、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比、すなわち M_w/M_n と定義することができる。従来の不均一な直鎖状エチレン α -オレフィンは、典型的には高い I_{10}/I_2 を有し、相応して高い分子量分布を有する。均一な直鎖状エチレン-オレフィンは、分子量分布が低く、相応して I_{10}/I_2 も低い。しかし、Insiteの商品名でDowが供給しているような長鎖枝分れを有する均一なエチレン-オレフィンは、分子量分布は低いが、 I_{10}/I_2 比は高い。一部でDowは、これらのコポリマーを $I_{10}/I_2 \geq 5.63$ および $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ と定義している。この高い I_{10}/I_2 は、上述した容易な加工性を示し、一方、 M_w/M_n が一つの目安である均一性によって、やはり上述した改善された物理的特性が付与される。これらの分岐した均一コポリマーの化学、特にレオロジーのより詳細な記載は、WO93/08221(参考文献として本明細書に添付する。)に見られる。

EP416,815(Dow)は、遷移金属と錯体を形成したモノシクロペンタジエニルシランを使用したエチレン/ α -オレフィンコポリマーの製造を開示している。ここでも、この触媒を使用して製造することができる均一なエチレンコポリマーは、典型的なエチレンコポリマーよりも光学的特性が良好であり、フィルムまたは射出成型によく適すると述べている。

Dowの均一な長鎖分岐エチレン α -オレフィンコポリマーを熱収縮性材料に混入することは、同時係属出願の米国出願No.983,017(参考文献として本明細書に添付する。)に概して開示されている。

すなわち、本発明の目的は、改善された光学的特性、衝撃強度および低い抽出性などの改善された物理的特性を有するフィルム構造を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、容易に押出し、加工することができるフィルムを提供することである。

発明の要旨

これらの目的および他の目的は、エチレンおよび炭素数3~10の α -オレフィンの単一部位触媒作用による均一なコポリマーを含むフィルムを提供することにより達成され、単一部位触媒作用によるコポリマーは、いくつかの長鎖枝分れを含む。

好ましい態様の詳細な説明

本発明は、エチレンと少なくとも一種の他の α -オレフィンとの均一コポリマーを含む熱収縮性熱可塑性フィルムまたはバッグに関し、該コポリマーは少なくともいくつかの限られた長鎖枝分れを含む。本明細書で使用する「コポリマー」という用語は、2個以上のコモノマーのポリマーを意味するものとする。従って、本明細書は一般にエチレン α -オレフィンコポリマーについて述べるが、その用語は、エチレンと一種以上の α -オレフィン

10

20

30

40

50

とのコポリマーまたはエチレンと α -オレフィンおよび別のモノマーとのコポリマーを含むものとする。

「配向した」という用語は、本明細書では、「熱収縮性の」という用語と同じ意味で使用し、これらの用語は、延伸し、その延伸した大きさを実質的に保持しながら冷却により硬化した材料を示す。配向した（すなわち、熱収縮性の）材料は、適切に高められた温度に加熱すると、元の未延伸の大きさに戻る傾向がある。

本発明のフィルムは、好ましくは、配向させ、押出し法、特に公知の共押出し法により形成する。最初に、例えば水を滝のように落とすか、冷却空気中で急冷することにより固体状態に冷却し、その後、その配向温度の範囲内に再加熱して延伸により配向させる。配向のための延伸は、例えば「blown bubble」法または「tenter traming」などの多くの方法で行うことができる。これらの方法は当業者には公知であり、材料をその軟化温度に加熱した後、横方向（TD）および/またはたて方向（MD）に延伸する配向法を意味する。加熱・延伸した後、延伸した大きさを実質的に保持しながらフィルムを急冷して、配向した分子配置で硬化させる。

フィルム層は、共押出しにより形成し、その後、別の層をその上に押出し被覆して多層フィルムを形成することができる。二つの多層チューブも、その後、一方のチューブを他方のチューブの上に押出し被覆するか、積層することにより形成することができる。フィルム形成の押出し被覆法は、フィルムの一つ以上の層に他の一つ以上の層に害がある可能性がある処理を施したい場合は、フィルム全体を共押出しするのが好ましい。この方法は、フィルムが、塩化ビニリデンと塩化ビニル、または塩化ビニリデンとメチルアクリレート、ならびに塩化ビニリデンとエチルアクリレートまたはアクリロニトリルなどの、塩化ビニリデンの1種以上のコポリマー（例えば、Saran（商標））のバリア層を含む場合で、そのフィルムの一つ以上の層に高エネルギー電子を照射したい場合に行うことができる。この種のフィルムは、例えば、バリア層がEVOH層の他に、またはその代わりにSaran（商標）層であるフィルムを含む。当業者は一般に、高エネルギー電子による照射は一般にそのようなSaran（商標）バリア層組成物に対して有害であることを認めている。照射によってSaran（商標）バリア層組成物が分解・変色し、褐色に変わる可能性があるからである。すなわち、Saran（商標）層を含むバリア層を有するフィルムに対して、全共押出しの後に多層構造に高エネルギー電子照射を行う場合、照射は低レベルで注意しながら行うべきである。あるいは、これは、第一の層又は第一の複数の層を押出し、それらの層に高エネルギー電子を照射し、次いで、Saran（商標）バリア層、およびそれに関するかぎりでは他の層（照射を受けていてもいなくてもよい）も、予め照射した押出しチューブの外表面上に順次適用することにより避けることができる。この順序にすると、Saran（商標）バリア層が有害な変色を受けることなく、第一層又は第一の複数の層の高エネルギー電子照射が可能である。

すなわち、本明細書で使用する「押出し」という用語は、共押出し、押出し被覆またはそれらの組み合わせを含むものとする。

記載したように、本発明の熱収縮性フィルムは、所望により、コロナ放電、プラズマ、炎、紫外線および高エネルギー電子処理など（これらに限定されない）のエネルギー照射処理にかけることができる。照射は、最も好ましくは、配向の前に行い、Saran含有バリア構造の場合は、バリア成分の押出し被覆の前に行う。照射量は、本明細書では照射単位「RAD」で表し、100万RADs、すなわちメガラッドは「MR」として示す。高エネルギー電子の適当な照射量は、約12MRまでの範囲、より好ましくは約2～約9MRの範囲である。しかし、構造に関係なく、配向後の照射はより低いレベルで行われ、それも本発明の範囲内である。

本発明の多層フィルムの場合、各層は一般に、構造全体に対して何らかの機能を果たし、あるいは何らかの特徴を付与する。シール層組成物は、熱シールの容易さで選択され、目的とする最終用途によっては、グリース耐性などの他の因子が重要である可能性もある。外側の層の組成は耐酷使性(abuseresistance)で選択することができ、あるいは、最終用途が折り重ねられたオーバー「ラップ」シールを必要とする場合は、シール層に対するヒ

10

20

30

40

50

ートシール適性で選択する。バリヤ層を必要とする場合、バリヤ層は、包装すべき最終製品に必要な気体または水分不透過性の程度によって選択される。さらに、内部層は、フィルムにかさを与え、収縮性を促進し、または層間接着を促進する役割を果たし、あるいはこれらの特性を組み合わせた役割を果たすと考えられる。

本発明の目的に対して、長鎖枝分れを有する均一なエチレン α -オレフィンコポリマーを多層熱収縮性フィルムの少なくとも一つのコア層に使用すると、改善された耐衝撃性および優れた収縮特性が付与されることが見出された。特に、塩化ビニリデンコポリマーまたはエチレンビニルアルコールコポリマーなどの気体バリヤ特性を有するポリマー材料のコア層を含む気体バリヤ材料の場合、そのバリヤ層を均一分岐エチレン α -オレフィンコポリマーの内部層でさらに挟むと、耐衝撃性および自由収縮(free shrink)が改善された機械加工可能なバリヤフィルムが得られることが見出された。すなわち、一般構造：シール/コア/バリヤ/コア/耐酷使(abuse)を有する多層熱収縮性フィルムの提供も本発明の範囲内である。上記構造において、シール、バリヤおよび耐酷使層の各々の組成物は、必要な機能特性を付与するポリマー樹脂または樹脂混合物から選択することができる。シール層での使用に適する材料の例としては、EVA、LLDPE、VLDPE、EAA、EMAA、イオノマー、均一直鎖状エチレン α -オレフィンおよび均一分岐エチレン α -オレフィンが挙げられる。耐酷使層での使用に適する材料の例としては、EVA、LLDPE、VLDPE、均一直鎖状エチレン/ α -オレフィン、均一分岐エチレン α -オレフィン、ポリプロピレン、ナイロンおよび高密度ポリエチレンが挙げられる。バリヤ層での使用に適する材料の例としては、塩化ビニリデン-塩化ビニル、塩化ビニリデンメチルアクリレート、エチレンビニルアルコール、アクリロニトリルおよびナイロンが挙げられる。しかし、ヒートシール適性およびシール完全性(seal integrity)、耐酷使性ならびに低い気体透過性という必要な特性を有する他の材料も、各々、本発明に係るフィルムのシール層、耐酷使層およびバリヤ層に適する。二つのコア層の各々は、均一なエチレン α -オレフィンコポリマーを単独または別のポリマー材料との混合物で含む。

均一分岐エチレン α -オレフィンコポリマーが適切なシール特性および耐久性を付与する用途の場合は、一般構造：シール/バリヤ/耐酷使を有するフィルムも本発明の範囲内である。上記構造において、シールおよび耐酷使層は各々、均一分岐エチレン α -オレフィンを単独または別のポリマー材料との混合物で含む。

バリヤ層を必要としない用途の場合は、一般構造：シール/コア/耐酷使を有するフィルムも本発明の範囲内である。上記構造において、コアは、均一分岐エチレン α -オレフィンを単独または混合物で含む。また、分岐した均一エチレン α -オレフィンまたは他のポリマー材料のコア層をさらに含むこともできる。

なお、上述した一般構造の各々に対しては、必要であれば、内部層の接着の促進またはかさの付加のために、さらに内部層を与えることもできる。

本発明にかかるフィルムの好ましい製造法は、上述したような押出し被覆法であることが分かった。該方法によれば、フィルム構造の一部を押出し、冷却し、照射した後、残りの層を押出し被覆し、次いで配向させる。好ましくは、シール層および第一コア層を押出し、照射した後、バリヤ層、第二コア層および耐酷使層を押出し被覆し、次いで配向させる。最も好ましくは、シール層、第一コア層およびバリヤ層に対する接着を促進するために選択した第三層を押出して照射した後、バリヤ層、接着促進タイ層(tie layer)、第二コア層および耐酷使層を押出し被覆し、次いで配向させる。本発明の好ましい方法では、コア層に均一分岐エチレン α -オレフィンを使用することにより、押出しヘッド圧が減少し、配向速度を増加させることができることが分かった。

下記実施例は、均一分岐エチレン α -オレフィンコポリマーを含む本発明のフィルムの好ましい実施態様を表わしている。そのようなフィルムを評価するために、下記テストを使用した。

自由収縮：フィルムの10cm×10cm試験片に選択した熱をかけたときの大きさの変化(%)をASTM D2732によって測定する。

計装化衝撃値(instrumented impact)：フィルムの拘束された試験片に穴をあけるのに必

10

20

30

40

50

要なエネルギー。計装化衝撃値テスターは、破断までの引張／伸び曲線を測定することができる。「傾き」は、曲線の直線部分における力の変化と伸び変化との比である。「ピーク」は、破壊させるためにフィルム片に及ぼした最大力の大きさである。「衝撃エネルギー」は、破壊前にサンプルが吸収したエネルギーの大きさである。計装化衝撃値は、ASTM D3763によって測定する。

多分散性 (M_w / M_n) : コポリマーサンプル内の鎖長の均一性の程度。分子量分布の幅を規定する。重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で割ることにより得られる。 M_w および M_n は、ゲル透過液体クロマトグラフィーにより測定する。

実施例 1

構造：内部層／コア層／外部層を有する 3 層の共押出し前駆体フィルムを形成した。内部層は、90 重量％の NA295-000 (Quantum 製の 6.7% 酢酸ビニル EVA) と 10 重量％の Dowlex 2045 (密度が 0.920 の不均一直鎖状エチレンオクテンコポリマー (Dow 製)) との混合物であった。最外部層は、15% 酢酸ビニル EVA (DuPont 製) である EP4062-2 であった。コア層は、Dow から開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.9016 g/cc の密度および 0.9 MI を有する均一なエチレンオクテンコポリマーである XU59220.01、ロット 427833 であった。樹脂の I_{10} / I_2 は 10.9 であり、 M_w / M_n は 2.03 である。

照射の後、前駆体フィルムに、エポキシ化した大豆油およびエチレンメチルアクリレートと混合した Dow 製の塩化ビニリデンメチルアクリレートのバリヤ層、DuPont 製の 28% 酢酸ビニル EVA である Elvax 3175 GC の接着層、Dow 製の XU59220.01、ロット 427833 のコア層、ならびに 92.5 重量％の LD318.92 (Exxon 製) (9% の酢酸ビニル EVA) および 7.5 重量％の Dowlex 2045 の混合物の外部耐酷使層を押出し被覆する。

得られた 7 層フィルムを次いで、熱水からのインフレート法により配向させた。予備加熱温度は 192 °F であり、熱浴は 197 °F であった。配向させた最終構造の厚さは 1.8 mil であり、個々の層の目標厚さは次の通りであった。

シール／コア／外部／／バリヤ／タイ／コア／耐酷使

0.28 0.75 0.13 0.18 0.13 0.18 0.15

実施例 2

実施例 1 で述べた方法を繰り返し、配向させた最終構造の厚さは 2.2 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであった。

シール／コア／外部／／バリヤ／タイ／コア／耐酷使

0.33 1.0 0.14 0.18 0.14 0.24 0.17

実施例 3

実施例 1 で述べた方法を繰り返し、配向させた最終構造の厚さは 2.7 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであった。

シール／コア／外部／／バリヤ／タイ／コア／耐酷使

0.36 1.39 0.15 0.18 0.15 0.30 0.17

実施例 4

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、予備加熱温度は 191 °F であり、熱浴は 184 °F であった。配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであった。

シール／コア／外部／／バリア／タイ／コア／耐酷使

0.36 1.59 0.15 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 5

実施例 4 の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が 199 ° F であり、熱浴は 195 ° F であった。

実施例 6

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dow から開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.904 g / cc の密度および 0.8 MI を有する均一なエチレンオクテンコポリマーである XU59243.00 で置き換えた。樹脂の I_{10} / I_2 は 9.2 であり、 M_w / M_n は 2.17 である。配向のための予備加熱温度は 194 ° F であり、熱浴は 190 ° F であった。配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであった。

10

シール／コア／外部／／バリア／タイ／コア／耐酷使

0.36 1.59 0.15 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 7

実施例 6 の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が 200 ° F であり、熱浴は 195 ° F であった。

20

実施例 8

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dow から開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.904 g / cc の密度および 0.9 MI を有する均一なエチレンオクテンコポリマーである XU59220.00 で置き換えた。樹脂の I_{10} / I_2 は 11.3 であり、 M_w / M_n は 2.4 である。予備加熱温度は 194 ° F であり、熱浴は 190 ° F であった。配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは上記実施例 4 で述べた通りであった。

実施例 9

実施例 8 の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が 200 ° F であり、熱浴は 195 ° F であった。

30

実施例 10

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dow から開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.9028 の密度および 0.9 MI を有する均一なエチレンオクテンコポリマーである XU59220.01、ロット 421733 で置き換えた。樹脂の I_{10} / I_2 は 10.5 であり、 M_w / M_n は 2.4 である。予備加熱温度は 194 ° F であり、熱浴は 190 ° F であった。配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは上記実施例 4 で述べた通りであった。

実施例 11

実施例 10 の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が 200 ° F であり、熱浴は 195 ° F であった。

40

実施例 12

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dow から開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.906 の密度および 0.8 MI を有する均一なエチレンオクテンコポリマーである XU59220.02 で置き換えた。樹脂の I_{10} / I_2 は 11.8 であり、 M_w / M_n は 2.2 である。予備加熱温度は 197 ° F であり、熱浴は 194 ° F であった。配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であり、個々の層の厚さは上記実施例 4 で述べた通りであった。

実施例 13

実施例 12 の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が 200 °

50

Fであり、熱浴は195°Fであった。

実施例14

実施例1で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dowから開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.898の密度および0.9MIを有する均一なエチレンオクテンコポリマーであるXU59220.03で置き換えた。樹脂の I_{10}/I_2 は10.5であり、 M_w/M_n は2.0である。予備加熱温度は187°Fであり、熱浴は181°Fであった。最終構造および個々の層の厚さは上記実施例4で述べた通りであった。

実施例15

実施例14の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が200°Fであり、熱浴は195°Fであった。

10

実施例16

実施例1で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dowから開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、0.896の密度および0.9MIを有する均一なエチレンオクテンコポリマーであるXU59220.04で置き換えた。樹脂の I_{10}/I_2 は10.5であり、 M_w/M_n は2.17である。予備加熱温度は188°Fであり、熱浴は182°Fであった。配向させた最終構造および個々の層の厚さは上記実施例4で述べた通りであった。

実施例17

実施例16の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が200°Fであり、熱浴は195°Fであった。

20

実施例18

実施例1で述べた方法を繰り返したが、コア層は、Dowから開発ベースで販売された、0.904g/ccの密度および0.9MIを有する均一な分岐エチレンオクテンコポリマーであるInsiteC24で置き換えた。樹脂の I_{10}/I_2 は9.2であり、 M_w/M_n は2.0である。予備加熱温度は200°Fであり、熱浴は195°Fであった。最終構造の厚さは3.0milであり、個々の層の目標厚さは上記実施例4で述べた通りであった。

実施例19

比較の目的で、実施例1で述べた方法を繰り返したが、コア層は、0.905g/ccの密度および0.8MIを有するDow製の不均一なオクテンコポリマーであるAttane 4203で置き換えた。樹脂の I_{10}/I_2 は8.2であり、 M_w/M_n は3.8である。予備加熱温度は194°Fであり、熱浴は190°Fであった。配向させた最終構造の厚さは3.0milであり、個々の層の目標厚さは上記実施例4で述べた通りであった。

30

実施例20

比較の目的で、実施例11の方法を繰り返したが、配向条件のみが違っていた。予備加熱温度が200°Fであり、熱浴は195°Fであった。

実施例21~40

物理的特性を評価するために、実施例1~19の配向させた多層フィルムの計装化衝撃値および自由収縮をテストした。実施例6および7は、0.904g/ccの密度および0.8MIを有するDow製の均一な分岐エチレンオクテンであるXU59243.00のコア層をベースとしている。その密度およびメルトインデックスは、比較例19および20で使用した不均一な直鎖状エチレンオクテンコポリマーであるAttane 4203と実質的に同じである。しかし、実施例6および7のフィルム構造は、各々、実施例19および20のフィルムと比較して、かなり改善されたピーク荷重および衝撃吸収エネルギー(energy to break)を示す。結果を下記表Iに示す。

40

表 I

実施例 番号	フィルム番号	ピーク荷重 (LBS)	衝撃吸収 エネルギー (FT. LBS)	自由収縮 L & T
2 1	1	4 9	2 . 3	8 3
2 2	2	5 3	2 . 9	8 0
2 3	3	6 4	4 . 2	8 1
2 4	4	8 3	6 . 2	8 6
2 5	5	6 8	4 . 9	7 6
2 6	6	9 8	9 . 3	7 5
2 7	7	9 0	8 . 0	6 7
2 8	8	8 4	7 . 4	7 6
2 9	9	7 3	5 . 4	7 0
3 0	1 0	7 0	5 . 1	7 7
3 1	1 1	7 4	6 . 0	7 3
3 2	1 2	8 1	5 . 4	6 8
3 3	1 3	8 2	6 . 0	6 6

10

20

30

3 4	1 4	7 7	6 . 5	9 6	
3 5	1 5	5 8	5 . 0	7 8	
3 6	1 6	7 5	6 . 3	9 6	
3 7	1 7	5 6	4 . 9	8 0	
3 8	1 8	8 1	1 0 . 6	7 7	10
3 9	1 9	7 8	5 . 1	7 9	
4 0	2 0	7 5	5 . 6	7 4	

実施例 4 1 ~ 6 0

上記フィルム構造の各々に存在する均一な分岐エチレンオクテンコポリマーの加工性を評価するために、各構造の配向速度を各配向温度で記録した。驚くべきことに、上記実施例 2 0 ~ 3 6 で改善された靱性を示したDow製の均一な分岐エチレンオクテンコポリマーを含むフィルム構造は、比較例 1 9 および 2 0 のフィルムより、一般に速く配向した。結果を下記表IIに示す。

表 II

実施例 番号	フィルム番号	予備加熱 (°F)	熱浴	配向速度 (ft/分)	
4 1	1	1 9 2	1 9 7	5 1	
4 2	2	1 9 2	1 9 7	5 3	10
4 3	3	1 9 2	1 9 7	5 0	
4 4	4	1 9 1	1 8 4	3 2	
4 5	5	1 9 9	1 9 5	4 5	
4 6	6	1 9 4	1 9 0	3 3	
4 7	7	2 0 0	1 9 5	4 0	20
4 8	8	1 9 4	1 9 0	3 0	
4 9	9	2 0 0	1 9 5	3 7	
5 0	1 0	1 9 4	1 9 0	3 3	
5 1	1 1	2 0 0	1 9 5	4 0	30
5 2	1 2	1 9 7	1 9 4	3 2	
5 3	1 3	2 0 0	1 9 5	3 5	
5 4	1 4	1 8 7	1 8 1	4 0	
5 5	1 5	2 0 0	1 9 5	5 1	
5 6	1 6	1 8 8	1 8 2	3 6	40
5 7	1 7	2 0 0	1 9 5	4 6	
5 8	1 8	2 0 0	1 9 5	5 3	
5 9	1 9	1 9 4	1 9 0	3 2	
6 0	2 0	2 0 0	1 9 5	3 6	

実施例 6 1 ~ 6 2

本発明のフィルム構造に組み込んだ均一な長鎖分岐エチレンオクテンコポリマーの加工性を評価するために、実施例 6 および比較例 1 9 のフィルムの基質および被覆の押出し中のヘッド圧を記録した。実施例 1 ~ 5 および 8 ~ 1 7 は下記表 III に含めなかった。なぜならば、有効な比較は、同じメルトインデックスの樹脂間でのみ行うことができるからである。実施例 1 8 は、比較しうる押出し条件下で行わなかったので含めていない。なお、実施例 7 および 1 9 のフィルムは下記で評価した実施例 6 および 1 8 と同じポリマー材料を含むが、同じ押出し実験で得られるので含めていない。すなわち、実施例 7 は、実施例 6 の記載とは異なる配向条件下では、実施例 6 に記載の配向していないテープ構造の配向である。同じことが、実施例 2 0 に対しても、実施例 1 9 に関して言える。実施例 6 で使用した均一な分岐エチレンオクテンコポリマーは、実施例 1 9 の不均一な直鎖状エチレンオクテンコポリマーよりも小さい押出しヘッド圧を示した。

表 III

実施例 番 号	フィルム番号	第 1 押 出 機 の ヘ ッ ド 圧 (p s i)	第 2 押 出 機 の ヘ ッ ド 圧 (p s i)
5 8	6	5 2 3 0	5 7 5 0
5 9	1 9	5 6 0 0	6 2 6 7

実施例 6 3

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、二つのコア層を、Dow から開発ベースで販売された、長鎖枝分れを有し、 0.904 g/cc の密度および 0.8 MI を有する均一なエチレンオクテンコポリマーである XU59243.00 (80 重量%) と Exxon 製の 9% VA エチレン酢酸ビニルである LD-318.92 (20 重量%) との混合物で置き換えた。XU59243.00 樹脂の I_{10}/I_2 は 9.2 であり、 M_w/M_n は 2.17 である。

配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであった。

シール / コア / 外部 / / バリヤ / タイ / コア / 耐酷使

0.36 1.59 0.15 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 6 4

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、二つのコア層を 90 重量% の XU59243.00 と 10 重量% の Exxon 製の LD-318.92 との混合物で置き換えた。

配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであった。

シール / コア / 外部 / / バリヤ / タイ / コア / 耐酷使

0.36 1.59 0.15 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 6 5

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、二つのコア層を 80 重量% の XU59243.00 と 20 重量% の DuPont 製の 28% VA エチレン酢酸ビニルである Elvax 3175GC との混合物で置き換えた。

配向させた最終構造の厚さは 3.0 mil であった。個々の層の目標厚さは次の通りであ

った。
シール／コア／外部／／バリヤ／タイ／コア／耐酷使

0.36 1.59 0.15 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 6 6

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、二つのコア層を 9 0 重量 % の X U 5 9 2 4 3 . 0
0 と 1 0 重量 % の DuPont 製の Elvax 3175GC との混合物で置き換えた。

配向させた最終構造の厚さは 3 . 0 m i l であつた。個々の層の目標厚さは次の通りであつた。

シール／コア／外部／／バリヤ／タイ／コア／耐酷使

0.36 1.59 0.18 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 6 7

実施例 1 で述べた方法を繰り返したが、二つのコア層を 8 5 重量 % の X U 5 9 2 4 3 . 0
0 と 1 5 重量 % の Exxon 製の 1 9 % V A エチレン酢酸ビニルである Escorene L D - 7 2 0
. 9 2 との混合物で置き換えた。

配向させた最終構造の厚さは 3 . 0 m i l であつた。個々の層の目標とする厚さは次の通りであつた。

シール／コア／外部／／バリヤ／タイ／コア／耐酷使

0.36 1.59 0.15 0.18 0.15 0.39 0.17

実施例 6 8 ~ 7 2

実施例 6 3 ~ 6 7 の配向多層フィルムの計装化衝撃値および自由収縮をテストした。結果を下記表 IV に示す。

表 IV

計 装 化 衝 撃 値

実施例 番 号	フィルム番号	ピーク荷重 (LBS)	衝撃吸収 (FT. LBS)	自由収縮 L & T
6 8	6 3	8 4	5 . 6	7 4
6 9	6 4	8 6	5 . 8	7 6
7 0	6 5	8 4	5 . 0	8 2
7 1	6 6	9 6	6 . 2	8 0
7 2	6 7	8 5	5 . 1	8 0

以上の本発明の好ましい態様の記載は説明のために述べたものであつて、完全に網羅することを意図するものではなく、本発明を開示した精密な形態に本発明を限定することを意図するものでもない。。上記教示に鑑みて修正および変更が可能であり、あるいは、本発明の実施により習得することができる。上記態様は、本発明の原理およびその実際の用途

10

20

30

40

50

を説明するために選択し、記載したものであり、その結果、当業者は、本発明を種々の態様で、また、意図する特定の用途に適する種々の修正とともに使用することができる。本発明の範囲は、本明細書に添付する請求の範囲およびそれと同等のものによって規定されるものである。

フロントページの続き

合議体

審判長 石井 淑久

審判官 鴨野 研一

審判官 野村 康秀

(56)参考文献 特表平8 - 5 0 2 5 3 2 (J P , A)

特表平9 - 5 0 2 4 0 1 (J P , A)

特開平7 - 1 6 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B32B 1/00-35/00

C08J 5/18