



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴</p> <p>B29C 71/02, B29D 7/01 B29C 55/18, 55/06, 55/28 C08J 7/00, 5/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/ 02933</p> <p>(43) 国際公開日 1987年5月21日 (21.05.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00566</p> <p>(22) 国際出願日 1986年11月7日 (07. 11. 86)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願昭60-248079 特願昭60-262672 特願昭60-262673 特願昭61-127206</p> <p>(32) 優先日 1985年11月7日 (07. 11. 85) 1985年11月25日 (25. 11. 85) 1985年11月25日 (25. 11. 85) 1986年6月3日 (03. 06. 86)</p> <p>(33) 優先権主張国 JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝大門二丁目10番12号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小谷輝充 (KOTANI, Terumitsu)(JP/JP) 〒211 神奈川県川崎市中原区宮内1350番地 Kanagawa, (JP) 鷹 敏雄 (TAKA, Toshio)(JP/JP) 〒251 神奈川県藤沢市藤沢4534-4-503 Kanagawa, (JP)</p>	<p>斉藤好正 (SAITO, Yoshimasa)(JP/JP) 〒210 神奈川県川崎市川崎区桜本一丁目2番20号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外(AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: TRANSPARENT HIGH-DENSITY POLYETHYLENE FILM AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION</p>		
<p>(54) 発明の名称 高密度ポリエチレン系透明フィルム及びその製法</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A 10- to 200 μm-thick, transparent high-density polyethylene film of 0.935 g/cm^3 more in density having a haze value of less than 10%. It has a surface roughness of 0.001 to 0.15 μm, a C-axis orientation function (Fc) within the film of 0.10 to 0.50, and a difference in refractive index Δn between the amorphous portion and the crystalline portion within the film of 0.1000 to 0.1070. This film is produced by passing raw film through three heating rolls, i.e. a first heating roll (R_1), a second heating roll (R_2), and a third heating roll (R_3) which are so heated that the temperature of R_2 is higher than that of R_1 and R_3, and that the temperature of R_2 is not higher than the m.p. of the film and not lower than 105°C, and cooling the film. The film thus obtained has an excellent transparency, well-balanced strength in a machine direction and a transverse direction, remarkably large impact strength, and high Young's modulus, and is suited for use as wrapping film for containers of cigarettes, caramels, chocolates and confectionery such as chewing gum or candy.</p>		

(57) 要約

密度 0.935g/cm^3 以上の高密度ポリエチレンよりなる厚み $10 \sim 200\mu\text{m}$ のフィルムに於て、フィルムの表面粗度が $0.001 \sim 0.15\mu\text{m}$ であり、フィルム内の結晶 C 軸配向関数 (Fc) が $0.10 \sim 0.50$ であり、かつ、フィルム内の非晶部と結晶部の屈折率の差 Δn が $0.1000 \sim 0.1070$ を有するヘイズ値 10% 未満の透明な高密度ポリエチレン系フィルム。このようなフィルムは、原反フィルムを、当該原反フィルムの通過順位に従い、例えば第 1 の加熱ロール (以下 R_1 という)、第 2 の加熱ロール (以下 R_2 という) および第 3 の加熱ロール (以下 R_3 という) とすると、 R_2 の温度は R_1 および R_3 の温度より高く、 R_2 の温度は当該フィルムの融点以下 105°C 以上とした三本の加熱ロールを通過させて熱処理し、冷却することによって製造することができる。

得られた高密度ポリエチレン系フィルムは透明性に優れ、M 方向及び T 方向の強度バランスが良く、衝撃強度が著しく大きくかつヤング率が大きいために煙草、キャラメル、チョコレートなどの箱、チューインガム、キャンディその他の菓子類などの包装用フィルムとして使用するのに好適である。

情報としての用途のみ

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第 1 頁に PCT 加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

高密度ポリエチレン系透明フィルム及びその製法

〔技術分野〕

本発明は透明性の著しくすぐれた高密度ポリエチレン系フィルム及びその製造方法に関し、特に、M方向、T方向の強度バランスが良くてフィルムの衝撃強度が著しく大きく、かつ、ヤング率の大きな値を有する透明な高密度ポリエチレン系フィルム及びその製造方法に関する。

本発明は、更に強度が高く、優れた透明性を有し、しかもヒートシール性の良い高密度ポリエチレン系フィルムと、その製造方法に関するものである。

〔背景技術〕

従来、高密度ポリエチレン（以下HDPEという場合もある）透明フィルムを得るには、溶融樹脂をスリットダイを通してチルロールや水により急冷する方法が一般に行なわれている。しかし、この方法では、加工性を良くするために、分子量の小さい樹脂が使用され、したがって得られた透明フィルムの強度は比較的弱いものであった。

また、フィルムの強度を得るため高分子量HDPEを使用して成膜する方法としては空冷インフレーション法が一般に行なわれているが、この方法ではブロー比により分子配向をバランスさせることにより強度のすぐれたフィルムを得ることが出来るが、空気での冷却のため、不透明又は半透明のフィルムしか得られなかった。

また、かかるフィルムを、加熱した表面光沢を有するロール間を通過させ、その表面平滑性を上げることにより、高分子量HDPEでも、ある程度〔ヘイズ（Haze）値：15%程度〕透明化する試みがなされているが、Haze値10%以下のすぐれ

た透明性を得るには到っていない。

また、H D P E フィルムの透明化のためには半透明で得られる H D P E フィルムを 5 ~ 10 倍に一軸延伸したり、ロール間で圧延する方法も知られている。しかし、これらの方法で得られたフィルムは、確かに透明性にはすぐれるが、得られたフィルムは延伸方向や圧延方向に著しく配向しているためにフィルム強度面で著しく方向性が出て引き裂け易くなったり、十分な強度が得られなかったり、熱収縮性が不均一でフィルムに歪が発生したり、ヒートシールができなくなったりするという欠点があった。

従来 H D P E フィルムで強度の強いフィルムを得るにはインフレーション法が主に取られていた。さらに、インフレーション成形を行う場合、高密度フィルムを得るには、特公昭 56-5172 号公報や特開昭 60-15122 号公報に示されるように、縦と横の配合のバランスを取る必要があった。

すなわち、縦方向に配向しすぎると縦裂けしやすく、横方向に配向しすぎると胴裂けしやすく、高強度フィルムが得られなくなってしまう。このため、一般には、インフレーション成形時にバブルの膨張比とダイ径との比であるブロー比と引取スピードやフロストライン高さを考慮して成形される。しかし、縦と横の配向性のバランスを取ってフィルムに多少の強度を付与し得たとしても、高密度ポリエチレンの場合、透明性が悪く用途が限定されてしまうのが現状である。

高密度ポリエチレン系フィルムの透明性を改良するために更にいくつかの方法が提案されている。

例えば、特開昭 53-31768 号公報には、原反熱可塑性樹脂フィルムを、その厚さよりも小さな間隙にセットされ、その表面粗度が 0.5 μ 以下である一対のロールの間隙に、該フィ

ルムの融点より低いか、軟化点以下の温度で、通過させ、圧延処理して、原反フィルムの厚さより小さな厚さのフィルムで、曇り度（ヘイズ）が4%以下の透明フィルムを得る技術が提案されている。この技術の特に特徴となっている点は、透明化処理に使用するロールの表面状態を出来るだけ良好にして、これにより、フィルムのヘイズ値を左右するファクターである外部ヘイズ値を良好にして、透明性や光沢性に優れたフィルムを得んとするものである。しかしながら、このようにロールの表面粗度を規定し、ロールの表面状態を良くし、同時に、当該処理に際してその温度をフィルムの融点より低いか融点以下とし、かつ、1対のロール間隙間を通過させるだけでは、HDPEフィルムにおける透明化には限界があり、事実この発明ではその後の審査過程において、HDPEフィルムに関する例を実施例から削除している。

一方、特開昭59-5032号公報には、HDPEインフレーション生フィルムを、平滑な表面間で一定温度下で圧力処理して光学的特性を改善したフィルムを得る技術が提案されている。しかしながら、この技術も前述した技術と同様に、当該公報中に、フィルムの曇りの程度および透明性の不足の程度はそのフィルムの表面特性から主として起こることを今回発見したと記載されているように、フィルムのヘイズ値を左右する1つのファクターである外部ヘイズ値を良好にして光学的特性を改善したフィルムを得んとするもので、この公報では、二以上の相対して配置されたローラー間にて、生フィルムを圧力処理し、その際、フィルムの塑性変形を容易にするために一定温度下に加熱することが記載されているが、当該ロールによる加熱処理の具体的な記載はなく、その実施例には、かかる生フィルムを二枚の平滑なシート間にはさみこみ、

これらシート表面との接触によって生フィルムを平坦化処理する方法が具体的に記載されているのみである。

(発明の開示)

本発明は、かかる従来技術の有する欠点を解消し、高透明で、しかも、フィルムのM方向、T方向にバランスが良く、フィルムの衝撃強度が大で、かつ、ヤング率も大であり、しかもヒートシール性が良好であり、高透明のHDPE系フィルムおよびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明のその他の目的および新規な特徴は本明細書全体の記述からも明らかになるであろう。

本発明に従えば、密度 0.935 g/cm^3 以上の高密度ポリエチレンよりなる厚み $10 \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルムにおいて、フィルムの表面粗度が $0.001 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.002 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、特に好適には $0.005 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であり、フィルム内の結晶のC軸配向関数(Fc)が $0.10 \sim 0.50$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.40$ 、特に好適には $0.10 \sim 0.30$ であり、かつフィルム内の非晶部と結晶部の屈折率の差 Δn が $0.1000 \sim 0.1070$ 、好ましくは $0.1000 \sim 0.1065$ であり、特に好適には $0.1005 \sim 0.1060$ であり、ヘイズ値10%未満、好ましくは8%未満の透明な高密度ポリエチレン系フィルムが提供される。

本発明に従えば、更に密度 0.935 g/cm^3 以上の高密度ポリエチレン50重量%以上と、密度 $0.910 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の高圧法低密度ポリエチレン又は密度 $0.880 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の直鎖状低密度ポリエチレンとからなる厚み $10 \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルムにおいて、フィルムの表面粗度が $0.001 \sim 0.17 \mu\text{m}$ 好ましくは $0.001 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、特に好適には $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であり、フィルム内の結晶のC軸配向関数(Fc)が $-0.3 \sim +0.50$ 、好ましくは $-0.2 \sim 0.40$ 、特に好適には $-0.2 \sim 0.30$ であり、

かつフィルム内の非晶部と結晶部の屈折率の差 Δn が 0.1000 ~ 0.1070、好ましくは 0.1000 ~ 0.1055 であり、特に好適には 0.1005 ~ 0.1060 であり、ヘイズ値 10% 未満、好ましくは 8% 未満の透明な高密度ポリエチレン系フィルムが提供される。なお、上記高圧法低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンの量は 1 ~ 50 重量% が好ましく、1 ~ 30 重量% が特に好適である。

以下、該加熱ロールを三本使用した場合について説明する。

本発明者らは、高密度ポリエチレンフィルムの透明化技術に関し鋭意検討したところ、透明化処理に際し平滑な表面を有するロール間を、融点以下の温度で、原反フィルムをそれ以下の厚さとなるように通過させることは必要ではあるが、従来例のごとく単に一对のロール間を各ロールを同一温度として通過させたのでは高密度ポリエチレンの透明化は不十分で、三本の加熱ロールを使用し、または外部から加熱し、それも、これらロール間に温度差を設け、次いで急冷することにより、格段に高透明の高密度ポリエチレンフィルムが得られることを知った。そして本法によればフィルム表面での結晶部分の凹凸の問題である外部ヘイズ値のみならず、内部ヘイズ値も大幅に小さくできることが判った。本発明に従えば、更にかかる知見に基づいて、密度が 0.935 g/cm³ 以上の高密度ポリエチレンより成る原反フィルムを、下記の温度条件下の三本の加熱ロール間を通過させ、次いで、冷却することを特徴とするヘイズ値が 10% 未満の高透明高密度ポリエチレンフィルムの製造方法が提供される。なお、上記三本の加熱ロールの温度条件は、三本の加熱ロールを、当該原反フィルムの通過順位に従い第 1 の加熱ロール（以下 R₁ という）、第 2 の加熱ロール（以下 R₂ という）および第 3 の加熱ロール

(以下 R_3 という)とすると、 R_2 の温度は R_1 および R_3 の温度より高く、 R_2 の温度は当該フィルムの融点以下105℃以上とする。とりわけ、ブロー比が3以上であるインフレーション成形した原反フィルムを上記の温度条件で通過させ延伸比3倍以上のものが好適である。

本発明に従った第一の発明の高密度ポリエチレン系フィルムにおいては、 0.935 g/cm^3 以上の密度を有する高密度ポリエチレン少くとも50重量%、好ましくは70重量%以上と、 $0.910 \text{ g/cm}^3 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するいわゆる高圧法低密度ポリエチレン(以下、「LDPE」という)とによってフィルムを形成することによって、上記問題点の解決を図った。

また、第二の発明の高密度ポリエチレン系フィルムの製造方法にあつては、 0.935 g/cm^3 以上の密度を有する高密度ポリエチレン少くとも50重量%、好ましくは70重量%以上と、 $0.88 \text{ g/cm}^3 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレン共重合体(以下、「L-LDPE」という)とからなる組成物をフィルム状に成形した後、表面光沢の優れた3本以上の加熱ロールによって熱処理することによって上記問題点の解決を図った。

本発明における原反高密度ポリエチレンフィルムを構成する高密度ポリエチレンは、エチレンホモポリマーでも、エチレンと一種または二種以上のモノマーとの共重合体であってもよい。かかる共重合体の例としては、エチレン/プロピレン、エチレン/ブテン-1、エチレン/ヘキセン-1コポリマーが例示される。更に高密度ポリエチレンとしては、他の重合体とのブレンド物であってもよく、また、酸化防止剤や顔料や無機充填剤などの添加剤を含む組成物であってもよ

い。ブレンドされる他の重合体の例としては、低密度ポリエチレンやポリプロピレンやエチレンと酢酸ビニルとのコポリマーやエチレンとエチレンアクリレートとのコポリマーが例示される。この際、高密度ポリエチレンは少なくとも50%、好ましくは70%以上含まれることが好ましい。

当該原反フィルムは、インフレーション法、Tダイ法など各種の成膜法により製造される。特に、透明性に問題のある、インフレーション法によって製造された高密度ポリエチレンフィルムに本発明の製造方法を適用すると良結果を得ることができる。

また、当該高密度ポリエチレンの密度は、 0.935 g/cm^3 以上、好ましくは $0.935 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ 、更に好適には $0.945 \sim 0.960 \text{ g/cm}^3$ である。密度が 0.935 g/cm^3 未満ではHDP Eフィルムとしての優れた性質例えば腰の強さ（ヤング率）やバリアー性（防湿性）や衝撃強さなどを備えることができない。上記密度を有する比較的高分子量のポリエチレン系樹脂ないし樹脂組成物に本発明を適用して高密度ポリエチレンを少なくとも50%、更に好ましくは70~90%含むことが好ましいとしたフィルムにより一層の強度を求める場合には高密度ポリエチレンのメルトインデックス（JIS K-7210にしたがい、条件が4で測定、以下「MFR」と云う）を 1.0 g/10min 以下、好ましくは 0.5 g/10min 以下、更に好ましくは 0.1 g/10min 以下、特に好ましくは 0.06 g/10min 以下とするのがよい。原反フィルムはインフレーション法により成膜される。

LDPE及びL-LDPEのMFRは通常 $0.1 \sim 10.0 \text{ g/10分}$ であり、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/10分}$ のものが好ましく、特に $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ のものが好適である。MFRが 0.1 g 未

満のLDPE及びL-LDPEを用いると、流動性が悪いため後記のフィルムの成形性が悪く、良好なフィルムを製造することが困難である。一方、10.0g/10分を越えたLDPE又はL-LDPEを使用すると、良好な強度を有するフィルムが得られない。

インフレーション成形におけるブロー比は3以上であるのが好ましい。3より小さいと横方向への配向が小さく、後工程での熱処理により縦方向への配向が大きくなりすぎ、十分に強度の強いフィルムが得にくくなる。

また、本発明のフィルムの製造に使用することができるL-LDPEとしては、エチレンと α -オレフィンとからなるものが用いられる。 α -オレフィンとしては炭素数が3~10個のもの、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン、4-メチルペンテンなどが好適に用いられる。また、このL-LDPEには、密度が0.88g/cm³以上0.930g/cm³以下のものが用いられる。直鎖状低密度PE共重合体の密度が0.88g/cm³未満のものを製造することは非常に困難である。また直鎖状低密度PE共重合体の密度が0.930g/cm³を越えるとヒートシール性が改良できない不都合がある。

本発明のフィルムは上記高密度PEとL-LDPEとから形成することができるが、必要に応じて酸化防止剤や顔料などが添加されても良いことは勿論である。

本発明に係るフィルム製造方法によれば、まず上述した高密度PEまたは前記の配合割合のL-LDPEもしくはLDPEとからなる組成物を原反フィルムに成形する。組成物をフィルム状に成形する方法としては、インフレーション法やTダイ法等が用いられる。インフレーション法によって上記組成物をフィルム成形する場合、ブロー比を3以上とするこ

とが望ましい。ブロー比が3未満であると、構成分子の横方向への配向が不十分となり、熱処理を伴う後工程で分子の縦方向への配向が大となりすぎるため、得られるフィルムの強度を充分向上できない不都合が生じる。

本発明におけるフィルムの透明性とはフィルムの表面と内部の透明性に分けることが出来る。空冷インフレーション法で成形したHDPEフィルム（例えば40 μ 厚のもの〔メルトフローインデックス（MI）=0.04g/10min 密度（D）=0.949g/cm³〕の透明性について表面要因と内部要因との二つに分けて測定した結果、本フィルムの全Haze値（以下、単にヘイズという場合もある）は例えば75%であり、この内、表面ヘイズは60%、内部ヘイズは15%に分離出来、特に、この表面ヘイズはフィルム表面層の結晶化に生じる微細構造の凹凸による光の散乱に起因するもので、物理的にこの表面を平滑にすることは、本発明においてフィルム表面粗度を0.1 μ 以下とすることにより著しく改良することが可能である。例えて言えば、スリガラス（不透明）の両面にセロハンテープを貼り付けることにより透明化出来るのと同じ原理であり、この応用例としてHDPEフィルムの両側に透明性の良い樹脂を貼り合せたり、共押出成形する方法が知られている。しかし先にも述べたように、この方法はあくまでフィルムの表面での散乱を小さくする方法で、これだけでは充分な透明性が得られない。

このため内部ヘイズを解消しなければ、上記の場合ヘイズ15%以下のすぐれた透明性のフィルムを得ることが出来ない。

このため本発明者らはこの内部ヘイズの原因となる因子を徹底的に究明し、内部ヘイズの原因が結晶格子軸の配向性（ポリエチレンのa、b、c軸の屈折率のゆらぎと、非晶層

(部)と結晶層(部)の屈折率の差 Δn から来る屈折率のゆらぎとの和と考えた。結晶格子軸の配向性を配向関数 F_c から求め、 Δn をLolenz-Lolenz式から求め、種々のデータよりフィルム¹の透明性の関数を研究した結果、 F_c と Δn はフィルム¹の内部の透明性と密接な関係にあることを見出した。

即ち、 F_c が大きくなるほど(c軸配向が均一になる)、 Δn が小さくなるほどフィルム内部の透明性は良くなる事が判明した。

この結果、フィルム厚 200μ 以下において、 F_c が0.1以上で Δn が0.1070以下になると、表面粗度が 0.1μ 以下の表面が平滑なHDPEフィルム¹の透明性はより一層著しく向上することを見出し本発明に至った。

ここでc軸配向関数 F_c はSteinに従い偏光赤外スペクトルから求められる。(Macromolecule 1 116 1968)

$$F_a = (D_{730}^{-1}) / (D_{730} + Z)$$

$$F_b = (D_{720}^{-1}) / (D_{720} + Z)$$

$$F_a + F_b + F_c = 0$$

ただし、 D_{730} 、 D_{720} は 730cm^{-1} 、 720cm^{-1} における赤外2色比、

F_a 、 F_b 、 F_c は結晶のa、b、c軸の配向関数
また結晶と非晶の屈折率の差 Δn はLolenz-Lolenzの変形式
(プラスチック Vol 31 No. 2 P 34)

$$\Delta n / n = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho} \text{ から得る。}$$

ただし、 n_D はフィルム¹の屈折率であり、アツベ型屈折率計により測定した。

ρ はフィルム密度であり密度配管より求めた。 $\Delta \rho$ は結晶

と非晶の密度差であり下記の文献値を用いた。

結晶密度：1.01g / cm³ E.R.Walter : J.Polymer

Sci 21 561 c 1 9

非晶密度：0.85g / cm³ A.K.Doolittle: J.App.Phys. 22

1471 c 1 9

Hazeの測定はASTMD-1003による。

さらに、フィルム表面の平滑性を示す表面粗度はJIS B060 1-55試験法に準拠して測定した。

本発明での樹脂が密度 0.935g / cm³以上のHDPEを少くとも50%以上、好ましくは70%以上含む熱可塑性樹脂としていたのはHDPEフィルムとしてのすぐれた性質例えば腰の強さ（ヤング率）、バリアー性（防湿性）、衝撃強さなどを有する性質として密度 0.935g / cm³以上であり、また本樹脂の改質のため種々の添加剤や増量剤又はブレンド用樹脂等をブレンドしても上記 HDPEを少くとも70%以上含むことによりこれらの特性を生かすためである。

また、本発明において、フィルム表面粗度を 0.1μ以下としているのは、外部の凹凸がHDPEの場合大きく、光を表面で散乱する事が外部ヘイズ悪化の原因となり、この凹凸をなくし、本発明の所望の高透明フィルムとなすことのできる一つの条件となるからである。

各加熱ロールには、例えば、その表面に硬質クロムメッキ層を有する金属ロールが使用される。研磨されていると良い。

その他、鏡面様光沢を有するよう加工または仕上げされた、平滑な表面を有するロールを使用することができる。

加熱ロールは、その第2のロール（R₂）の温度を、他の第1のロール（R₁）や第3のロール（R₃）の温度よりも高くする必要がある。すなわち、原反フィルムは、中間が最

1 2

も高温に設定され、ロール間に温度差を設けた、 R_1 、 R_2 および R_3 の系統より成る加熱ロール間を通過させるとよい。

R_1 の温度は 50°C 以上とすることが望ましく、とりわけ 55°C 以上が好適である。

上記 R_2 の温度は原反フィルムの融点以下 105°C 以上であることが必要である。したがって、加熱ロールは、全て、原反フィルムの融点以下にセットされるが、 R_2 と他のロールすなわち R_1 と R_3 との間には温度差を設ける必要がある。

R_1 と R_3 の温度は R_2 の温度よりも高くない温度に設定するとよい。

R_3 の温度は 70°C 以上が好ましく、とりわけ 75°C 以上が好適である。 R_3 の温度が 120°C をこえると良好な透明性が得られ難い。また、 70°C 未満ではフィルムが R_2 に密着し、十分な透明性が得られ難い。

本発明の好ましい態様では R_2 を外部より赤外線ヒーターなど使用して加熱することである。加熱温度は 80°C よりも高い温度であるが、使われる高密度ポリエチレンが溶融する温度よりも低い温度である。したがって、 180°C 以下（好適には 160°C 以下）が望ましい。この加熱によって原反が $50\mu\text{m}$ よりも薄く、かつ 1～3 倍の延伸の場合でも、充分均一な透明性を有するフィルムを得ることができる。因みに、原反フィルム厚が $50\mu\text{m}$ よりも薄いと、外部加熱をしないと均一な透明性を有するフィルムが得られない。この際、加熱はロールのフィルムが接触する面に前記の温度範囲になるように均一に加熱することが好ましい。

原反フィルムは、原反フィルム厚以下とした、上記三本の加熱ロールの間隙を通過させ、原反フィルム厚以下の透明フィルムを得る。

延伸比を3倍以下とする。3倍よりも大きな延伸を行うと、縦方向への配向が進みすぎて充分強度の強いフィルムが得られなくなってしまう。好ましい延伸比又は圧縮倍率は1より大きく3以下である。

加熱ロール通過後のフィルムは、次いで、冷却する。例えば、二本のチルロール（以下 R_4 、 R_5 とする）により冷却する。これらチルロールの温度は、特に限定されないが、70℃以下30℃以上とすることが好ましい。70℃をこえるとチルロールの役目をはたし難い。30℃未満ではフィルムの充分なフラット性を確保し難い。

本発明に使用される原反フィルムの厚さは、特に限定されるものではなく、所望の製品厚などにより決定されるものではあるが、製品フィルム厚よりも厚いがフィルム厚の3倍未満、好ましくは2.3倍以下、更に好適にはフィルム厚の1.05～1.8倍のものが良い。

本発明に従えばヘイズ値が10%未満の高透明の高密度ポリエチレンフィルムが得られる。ヘイズ値は、ASTMD-1003に準拠して測定される。本発明におけるヘイズ値は外部ヘイズ値と内部ヘイズ値とを合計した数値を示す。

高密度ポリエチレンフィルムは、インフレーション法で製膜後の自由表面状態ではその表面が結晶化しているのでラメラ（ $l \approx 100 \sim 110 \text{ \AA}$ ）の集積体が表面に凹凸状に突出しており、その大きさが可視光線の波長（4000～8000 \AA ）に相当するため乱反射を生じ当該フィルムを不透明化させる。

本発明透明化処理により、分子鎖が動き易い状態で表面の凹凸が平滑化され、当該凹凸の波長が4000 \AA 以下となって、外部ヘイズ値を良好にさせる。本発明はこの外部ヘイズ値のみならず、内部ヘイズ値を小さくすることができるという重

要な特徴を有している。フィルムにおける内部からの不透明性の要因として微結晶の不均一厚や結晶中に含まれる内部ポイドが考えられる。

本発明では当該透明化処理により、例えば処理前のフィルムの密度が 0.948 g/cm^3 であったのが、処理後のフィルムの密度は 0.952 g/cm^3 となって、密度が上昇しており、上記内部ポイドや不均一層が除去されていると考えられる。

(実施例)

以下に本発明を実施例及び比較例を以って説明する。

実施例 1～3 及び比較例 1～4

実施例及び比較例については HDPE ($D = 0.949 \text{ g/cm}^3$ 、 $MI = 0.04 \text{ g/10分}$) をインフレーション法により 50μ の原反フィルムを製造し、本原反フィルムを表面光沢を有する加熱ロール間に通し (樹脂の融点以下の温度)、表面粗度 0.1μ 以下で、 F_c 及び Δn を変化させたフィルムを製造し、本フィルムの物性を第 1 表に示した。

但し、実施例 3、比較例 4 は HDPE と低密度ポリエチレン (LDPE、 $D = 0.921$ 、 $MI = 1.5$) のブレンド系とした以外は上記と同様とした。

- 1) 成形材 65ϕ Ext、ダイス 100ϕ スパイラル
- 2) 温度 $C_1 = C_2 = C_3 = H = D = 190^\circ\text{C}$
- 3) 引取スピード 15 m/min
- 4) ブロー比 (B.V.R) = 4.0
- 5) フィルム厚み 50μ

第 1 表

例 No.	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
使用樹脂	HDPE	HDPE	HDPE (80%) LDPE (20%)	HDPE (80%) L-LDPE (20%)	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE (60%) LDPE (40%)
Fc	0.201	0.315	0.150	0.160	0.023	0.023	0.195	0.050
Δn	0.1057	0.1048	0.1035	0.1040	0.1075	0.1063	0.1077	0.1060
フィルム物性	Haze (%)	9.5	3.5	4.2	28	23	19	15
	In pact (kg·cm/mm)	280	250	230	260	290	250	180
	ヤング率 (kg/cm ²)	9,800	10,500	7,200	7,800	8,800	8,300	5,500
粗度 (μm)	0.108	0.075	0.090	0.085	—	0.205	—	0.175

(フィルム厚み 45 μ)

L-LDPE = 密度 0.917 g/cm³、MFR = 0.79 g/10min、エチル基/100C = 20のエチレン-ブテン-1共重合体。

実施例 4

メルトインデックス 0.05 g / 10min、密度 0.949 g / cm³ の HDPE を用いる。インフレーション法で、ブロー比 5、フロストライン 500mm、引取スピード 10m / min で、100μ の原反フィルムを成形し、延伸比 3 倍で、第 1 表に示す条件下で熱処理を行なった。なお、チルロールの温度は $R_4 = R_5$ で 50℃ とした。第 1 表にその結果を示す。

なお、以下の例において、破断強度の測定は JIS-Z-1702 に準拠して行った。

実施例 5 ~ 9 及び比較例 5 ~ 7

第 2 表に示す条件とした以外は同様にして高密度ポリエチレンフィルムを得た。第 2 表にその結果を示す。

比較例 8

ブロー比を 2 とし、かつ、第 2 表に示す条件とした以外は実施例 2 と同様にして高密度ポリエチレンフィルムを得た。

第 2 表に結果を示す。

第 2 表

	R ₁ (°C)	R ₂ (°C)	R ₃ (°C)	Waze (%)	破断強度 (kg/cm ²) MD/TD	処理後 厚 (μ)
実施例 4	70	128	85	5.5	445/415	82
5	105	128	105	5.2	475/398	67
6	105	120	105	5.6	460/408	73
7	60	120	85	8.8	453/438	87
8	110	120	85	7.1	488/385	68
9	70	121	85	7.3	461/418	84
比較例 5	70	138	85	第 2 ロールに巻きつく		
6	70	125	130	58	453/395	72
7	70	90	85	68	473/435	68
8	70	125	105	6.3	553/223	65

実施例 10~12

MFR が 0.05 g / 10分であり、融点が 130℃である高密度ポリエチレン（密度 0.950 g / cm³、ブロー比 3）を通常のインフレーション法によって厚さが 20 μm、30 μm および 40 μm の原反（以下、それぞれ「原反(1)」、「原反(2)」、「原反(3)」と云う）を製造した。これらの原反（第 3 表に示す）を R₁ の温度が 85℃、R₂ の温度が 115℃、R₃ の温度が 110℃ならびにチルロール R₄ および R₅ の温度が 50℃に設定されている表面光沢がすぐれているロールを使ってそれぞれの厚さが第 4 表に示されているフィルムを製造した。得られたフィルムのヘイズの測定を行なった。それらの結果を第 3 表に示す。なお、R₂ を赤外線ヒーターによって加熱した。

第 3 表

実施例	原反の種類	フィルムのヘイズ値	
		厚さ (μm)	(%)
実施例 10	原反 (1)	15	2.5
" 11	" (2)	21	2.8
" 12	" (3)	50	4.5
比較例 9	" (1)	15	-
" 10	" (2)	21	-
" 11	" (3)	30	-

なお、実施例 10~12によって得られたフィルムは、すべて全体が均一に透明であった。なお、比較例 9~11は赤外線ヒ

ータを使用せず、加熱ロールを使って加熱した。比較例9～11では均一な透明性を有するフィルムが得られなかった。

実施例13～14及び比較例12～14

高密度PEには密度 0.950 g/cm^3 、メルトインデックスが、 0.04 g/10min のものを用い、直鎖状低密度PE共重合体には密度が 0.88 g/cm^3 、メルトインデックスが 4 g/10min のものを用いた。

高密度PEと直鎖状低密度PE共重合体との配合比は、比較例12で(100/0)、比較例13で(95/5)、実施例13で(70/30)、実施例14で(60/40)、比較例14で(40/60)に設定した。

上記配合比からなる組成物をそれぞれインフレーション成形法によって厚さ $100 \mu\text{m}$ に製膜し、原反フィルムとした。その際、成形温度は 200°C 、ブロー比は3であった。

このようにして製造された各原反フィルムを、3本の加熱ロールで熱処理した後、2本のチルロールで冷却して $70 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。各加熱ロールの温度は、第1ロール (R_1) 100°C 、第2ロール (R_2) 115°C 、第3ロール (R_3) 100°C に設定された。また、チルロールの温度は 30°C に設定された。

得られたフィルムの物性を第4表に示す。

第 4 表

	ヘイズ値 (%)	降伏強度 (kg/cm ²)	ヤング率 (kg/cm ²)	低温シール性 (°C)	衝撃強度 (kg cm/mm)
比較例 12	6	2	10,500	135	188
" 13	6.0	1.9	9,300	133	210
実施例 13	4.3	1.75	8,700	120	320
" 14	4.5	1.35	7,600	115	315
比較例 14	4.8	0.98	5,100	105	285

各物性は次の方法によって測定した。

ヘイズ値……ASTMD1003に準拠

降伏強度……JIS Z1702に準拠

ヤング率……ASTMD882に準拠

ヒートシール性……まず、フィルムを巾15mmのたんざく状に切り取り、これをシール圧力2 kg/cm²、シール時間1秒の条件下で温度を変えてヒートシールし、この試験片を300mm/分の速度で剥離して剥離強度を調べる。その結果、この剥離強度が1 kgを示した試験片のシール温度をもってヒートシール性を表した。

衝撃強度……ASTM-D-781に準拠

第4表の結果から、本発明のフィルムは優れた衝撃強度を有し、またヒートシール性、ヘイズ値、降伏強度、ヤング率等についてもバランスの良い物性を有するものであることが確認できた。

〔発明の効果〕

本発明によれば上記実施例にも示すようにヘイズ値が小の透明性にすぐれた高密度ポリエチレン系フィルムが得られ、このフィルムはまた、透明性とフィルム強度とを兼備したもので、従来高密度ポリエチレンフィルムにあってはフィルム強度を阻害せずに高透明化することは困難とされていたが、本発明ではこれを実現したものでその工業上の意義は大なるものがある。以上説明した構成を有する本発明に係る高密度ポリエチレン系フィルムは、柔軟性を有しかつ適当な熔融温度を有するものとなるので、高密度ポリエチレンの有する優れた性質である高強度と高透明性等に加え、良好な衝撃強度とヒートシール性をも兼備したものとなる。従って、第1発明のフィルムは、低温で容易にヒートシールすることができ、

2 2

かつ衝撃を受けても破れ難いものとなる。更に本発明の製造方法に従えば、高強度、易ヒートシール性、高衝撃強度等に加え、良好な透明性を有するフィルムを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 密度 0.935 g/cm^3 以上の高密度ポリエチレンよりなる厚み $10 \sim 200 \mu\text{m}$ のフィルムに於て、フィルムの表面粗度が

$0.001 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 以下であり、フィルム内の結晶の C 軸配向関数 (Fc) が $0.10 \sim 0.50$ であり、かつ、フィルム内の非晶部と結晶部の屈折率の差 Δn が $0.1000 \sim 0.1070$ であり、ヘイズ値 10% 未満の透明な高密度ポリエチレン系フィルム。

2. 密度が 0.935 g/cm^3 以上の高密度ポリエチレンを用い、ブロー比 3 以上でインフレーション成形した原反フィルムを、下記の温度条件下の少なくとも三本の加熱ロール間を通過させ、延伸比 5 倍以下に熱処理を行い、次いで、冷却して成るヘイズ値 10% 未満の高透明の高密度ポリエチレン系フィルムの製造方法であって、上記加熱ロールの温度条件が、加熱ロールを、当該原反フィルムの通過順位に従い、最初ないし最後より 3 番目までの加熱ロール (以下 R_1 という)、最後より 2 番目の加熱ロール (以下 R_2 という) および最後の加熱ロール (以下 R_3 という) とすると、 R_2 の温度は R_1 および R_3 の温度より高く、 R_2 の温度は当該フィルムの融点以下 105°C 以上である高密度ポリエチレン系フィルムの製造方法。

3. 加熱ロールの他に更に外部加熱手段による加熱を用いる請求の範囲第 2 項記載の製造方法。

4. 0.935 g/cm^3 以上の密度を有する高密度ポリエチレンが 50 重量% 以上と、 $0.910 \text{ g/cm}^3 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する高圧法低密度ポリエチレンとからなる厚みが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ のポリエチレン系フィルムにおいて、フィルムの表面粗度が $0.001 \sim 0.17 \mu\text{m}$ であり、フィルム内の結晶の C 軸配向関数 (Fc) が $-0.3 \sim +0.50$ であり、かつフィルムの非晶部と結晶部の屈折率の差 Δn が $0.1000 \sim 0.1070$ を有するヘイズ

値が10%未満の透明な高密度ポリエチレン系フィルム。

5. 0.935 g / cm³以上の密度を有する高密度ポリエチレン50重量%以上と、0.880 / cm³ ~ 0.930 g / cm³の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンとからなる厚みが10 ~ 200 μ mのポリエチレン系フィルムにおいて、フィルムの表面粗度が0.001 ~ 0.17 μ mであり、フィルム内の結晶のC軸配向関数(Fc)が-0.3 ~ +0.50であり、かつフィルムの非晶部と結晶部の屈折率の差Δnが0.1000 ~ 0.1070を有するヘイズ値が10%未満の透明な高密度ポリエチレン系フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP86/00566

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ¹		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁴ B29C71/02, B29D7/01, B29C55/18, B29C55/06, B29C55/28, C08J7/00, C08J5/18		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	B29C71/02, B29D7/01, B29C55/06, B29C55/18, B29C55/28, C08J5/18, C08J7/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
	Jitsuyo Shinan Koho	1952 - 1986
	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1986
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ¹	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No. ¹⁴
A	JP, A, 53-117069 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 13 October 1978 (13. 10. 78) (Family: none)	2-3
A	JP, A, 51-16360 (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) 9 February 1976 (09. 02. 76) & GB, A, 1478576 & FR, A, 2282985 & DE, A, 2534302	2-3
A	JP, A, 53-31768 (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) 25 March 1978 (25. 03. 78) (Family: none)	2-3
A	JP, A, 59-5032 (B.P. Chemicals Limited) 11 January 1984 (11. 01. 84) (Family: none)	2-3
<p>¹ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report ²
January 28, 1987 (28. 01. 87)		February 9, 1987 (09. 02. 87)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer ³
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号PC1/JP 86/ 00566

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl^A B29C71/02, B29D7/01, B29C55/18 B29C55/06, B29C55/28, C08J7/00 C08J5/18		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P C	B29C71/02, B29D7/01, B29C55/06, B29C55/18, B29C55/28, C08J5/18, C08J7/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報		1952-1986年
日本国公開実用新案公報		1971-1986年
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 53-117069 (住友化学工業株式会社) 13. 10月. 1978 (13. 10. 78) (ファミリーなし)	2-3
A	JP, A, 51-16360 (日本石油化学株式会社) 9. 2月. 1976 (09. 02. 76) & GB, A, 1478576 & FR, A, 2282985 & DE, A, 2534302	2-3
A	JP, A, 53-31768 (日本石油化学株式会社) 25. 3月. 1978 (25. 03. 78) (ファミリーなし)	2-3
A	JP, A, 59-5032 (ビービー・ケミカルズ・リミテッド) 11. 1月. 1984 (11. 01. 84) (ファミリーなし)	2-3
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、表示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	28. 01. 87	国際調査報告の発送日 09. 02. 87
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 松 井 佳 章 4 F 7 4 4 6