

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5713438号
(P5713438)

(45) 発行日 平成27年5月7日 (2015.5.7)

(24) 登録日 平成27年3月20日 (2015.3.20)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 23/06 (2006.01)

CO8F 10/02 (2006.01)

CO8J 5/18 (2006.01)

CO8L 23/06

CO8F 10/02

CO8J 5/18

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-86394 (P2011-86394)	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成23年4月8日 (2011.4.8)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2012-219188 (P2012-219188A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成24年11月12日 (2012.11.12)	(74) 代理人	110000855
審査請求日	平成26年4月3日 (2014.4.3)		特許業務法人浅村特許事務所
		(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100112243
			弁理士 下村 克彦
		(74) 代理人	100088926
			弁理士 長沼 暉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面保護フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高密度ポリエチレン（E）と高圧法低密度ポリエチレン（F）とを含む組成物からなる樹脂層を少なくとも一層基材層に有する表面保護フィルムであって、該樹脂層が下記（A）～（D）の要件：

（A）2％引張弾性率の横方向と縦方向との比（横方向／縦方向）が0．8以上1．5以下

（B）エルメンドルフ引裂強度の横方向と縦方向との比（横方向／縦方向）が1以上4以下

（C）縦方向と横方向の引張破断伸度がそれぞれ100％以上700％以下

（D）縦方向と横方向の引張破断強度がそれぞれ5MPa以上30MPa以下

を満たし、

該組成物が、30質量部以上65質量部以下の上記高密度ポリエチレン（E）と70質量部以下35質量部以上の上記高圧法低密度ポリエチレン（F）を含み（該高密度ポリエチレン（E）と該高圧法低密度ポリエチレン（F）との合計は、100質量部）、かつ該組成物の密度が935kg/m³以上であり、

該高密度ポリエチレン（E）が、950kg/m³以上975kg/m³以下の密度、0．1g/10min以上40g/10min以下のメルトマスフローレイト（温度＝190、荷重＝2．16kg）、及び、2以上8以下のMw/Mn（数平均分子量に対する重量平均分子量の比で表される分子量分布の指標）を有し、かつ、

10

20

該高圧法低密度ポリエチレン (F) が、 915 kg/m^3 以上 930 kg/m^3 以下の密度、及び 1 g/10min 以上 10 g/10min 以下のメルトマスフローレート (温度 = 190 、荷重 = 2.16 kg) を有する、上記表面保護フィルム。

【請求項 2】

上記高密度ポリエチレン (E) が、シングルサイト触媒を用いる重合法で得られる請求項 1 に記載の表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、横方向にも優れた切断性を有する、金属板用、樹脂板用、木製化粧板用、銘板用、建築資材用、自動車部品用、特に液晶部材用、電気電子部品用などに好適に用いられる表面保護フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に表面保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂単体あるいはこれらを混合してなる樹脂組成物からなる 1 層または多層の基材層と粘着層とからなり、加工時、輸送時、保管時に外部から受ける傷や汚れ発生を防止することを目的として、金属板、樹脂板、木製化粧板、銘板、液晶部材、電気電子部品、建築資材、自動車部品などに貼って使用されている。

近年、表面保護フィルムは液晶部材を中心に薄肉化が進み、該部材の支持体としての役割も求められ、剛性が必要となってきた。また、該部材は表面保護フィルムを貼合したまま、切断されることがあり、表面保護フィルムの切断性が劣るとフィルムが伸び、該部材から表面保護フィルムが剥離する、毛羽立ちが発生する等の問題が発生するので、これを防止するために、基材層がポリエチレンからなる場合には、高密度ポリエチレンを使用することが知られている。例えば特許文献 1 には、高密度ポリエチレンを単体で基材層に使用する方法が、特許文献 2 には高密度ポリエチレンを高圧法低密度ポリエチレンと混合して使用する方法がそれぞれ開示されている。

【0003】

しかしながら、高密度ポリエチレンを使用することで低密度ポリエチレンに比較して、表面保護フィルムの剛性、及びフィルムの引取り方向に対して平行方向である縦方向の切断性を改良することが可能となるものの、垂直方向である横方向においては、必ずしも切断性に対する要求を満足するに至っていないというのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 08 - 170056 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 241487 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであって、フィルムの剛性に優れるとともに、横方向においても、切断性に優れる表面保護フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、上記のような問題点を解決することができる、切断性に優れる表面保護フィルムを開発するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリエチレン樹脂層を少なくとも一層有する基材層を用いることで、上記の問題点を解決することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】

10

20

30

40

50

すなわち、本発明は、以下の通りのものである。

(1) 高密度ポリエチレン(E)と高圧法低密度ポリエチレン(F)とを含む組成物からなる樹脂層を少なくとも一層基材層に有する表面保護フィルムであって、該樹脂層が下記(A)~(D)の要件:

(A) 2%引張弾性率の横方向と縦方向との比(横方向/縦方向)が0.8以上1.5以下

(B) エルメンドルフ引裂強度の横方向と縦方向との比(横方向/縦方向)が1以上4以下

(C) 縦方向と横方向の引張破断伸度がそれぞれ100%以上700%以下

(D) 縦方向と横方向の引張破断強度がそれぞれ5MPa以上30MPa以下

を満たすことを特徴とする、上記表面保護フィルム。

なお、ここで「縦方向」とは、フィルムの引取り方向に平行な方向のことをいい、「横方向」とは、フィルム面内であって、引き取り方向に垂直な方向のことをいう。

(2) 上記組成物が、30質量部以上65質量部以下の上記高密度ポリエチレン(E)と70質量部以下35質量部以上の上記高圧法低密度ポリエチレン(F)を含み(該高密度ポリエチレン(E)と該高圧法低密度ポリエチレン(F)との合計は、100質量部)、かつ該組成物の密度が 935 kg/m^3 以上であり、

該高密度ポリエチレン(E)が、 950 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下の密度、 0.1 g/10min 以上 40 g/10min 以下のメルトマスフローレイト(温度=190、荷重=2.16kg)、及び、2以上8以下の M_w/M_n (数平均分子量に対する重量平均分子量の比で表される分子量分布の指標)を有し、かつ、

該高圧法低密度ポリエチレン(F)が、 915 kg/m^3 以上 930 kg/m^3 以下の密度、及び 1 g/10min 以上 10 g/10min 以下のメルトマスフローレイト(温度=190、荷重=2.16kg)を有する、請求項1に記載の表面保護フィルム。

(3) 上記高密度ポリエチレン(E)が、シングルサイト触媒を用いる重合法で得られる上記(1)又は(2)に記載の表面保護フィルム。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、切断時の表面保護フィルムの剥離、毛羽立ちを防止することができる、切断性に優れた表面保護フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、高密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンとを含む組成物からなる樹脂層を少なくとも一層基材層に有する表面保護フィルムであって、該樹脂層の2%引張弾性率の横方向と縦方向との比(横方向/縦方向)が0.8以上1.5以下、エルメンドルフ引裂強度の横方向と縦方向との比(横方向/縦方向)が1以上4以下、縦方向と横方向の引張破断伸度がそれぞれ100%以上700%以下、縦方向と横方向の引張破断強度がそれぞれ5MPa以上30MPa以下である表面保護フィルムである。

【0010】

本発明の表面保護フィルムの基材層中に少なくとも一層として用いられるポリエチレン樹脂層の2%引張弾性率の横方向と縦方向との比(横方向/縦方向)が0.8以上1.5以下、エルメンドルフ引裂強度の横方向と縦方向との比(横方向/縦方向)が1以上4以下であると、樹脂層の異方性が小さくなり、縦方向のみならず横方向の切断性が良好になり、切断時のフィルム伸びによるフィルムの剥離、毛羽立ちを抑制できる。

また、縦方向と横方向の引張破断伸度がそれぞれ100%以上700%以下、縦方向と横方向の引張破断強度がそれぞれ5MPa以上30MPa以下であることが必要である。引張破断伸度、引張破断強度がそれぞれ100%以上、5MPa以上であると、保護する部材から表面保護フィルムを剥がす時に、フィルムが切れることが抑制され、作業性が良好である。一方、引張破断伸度、引張破断強度がそれぞれ700%以下、30MPa以下で

あると切断が容易である。

上記、フィルム特性は、加工条件を適切に設定することでも発現は可能であるが、以下の特定の樹脂組成物を用いることで容易に発現することができる。

【0011】

本発明の表面保護フィルムの基材層に少なくとも一層として用いられる樹脂層は、高密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンの組成物から構成される。高密度ポリエチレン単体では、フィルム強度が強くなり良好な切断性が得られず、低密度ポリエチレン単体では、剛性及び切断性が不足する。

【0012】

本発明に用いられる高密度ポリエチレン(E)は、剛性と切断性の観点から、密度は950 kg/m³以上975 kg/m³以下が好ましく、955 kg/m³以上970 kg/m³以下であることがより好ましい。またフィルム加工時の薄膜成形性と成形安定性の観点から、メルトマスフローレイトは0.1 g/10 min以上40 g/10 min以下が好ましく、0.5 g/10 min以上20 g/10 min以下であることがより好ましい。さらに、成形時の押出し負荷、発煙量の抑制や低分子量成分のブリードアウトの観点からMw/Mn(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布の指標)は2以上8以下が好ましく、3以上6以下であることがより好ましい。

【0013】

本発明に用いられる高密度ポリエチレン(E)は、エチレン単独から得られる重合体であってもエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとから得られる共重合体であってもよい。エチレンと共重合させる炭素数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1、3-メチル-ブテン-1、4-メチル-ペンテン-1、6-メチル-ヘプテン-1などが挙げられるが、これらには限定されない。

また、これらの重合体、共重合体を2種類以上、任意の比率でドライブレンド、あるいはメルトブレンドしたものであってもよい。

【0014】

本発明に用いられる高密度ポリエチレン(E)は、シングルサイト触媒、特に、担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いたポリエチレンの重合法で得られる樹脂であることが好ましい。この樹脂を用いると低密度ポリエチレンと相溶性が良好であり、異方性が少なく十分な切断性が得られる。重合法は公知の各種方法を使用でき、例えば、不活性ガス中での流動床式気相重合、或いは攪拌式気相重合、不活性溶媒中でのスラリー重合、モノマーを溶媒とするバルク重合などが挙げられるが、不活性溶媒中でのスラリー重合が好ましい。上記の重合法において好ましく用いられる担持型幾何拘束型シングルサイト触媒(以下メタロセン触媒と略す)とは、(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム、(ウ)環状 π -結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物、及び(エ)該環状 π -結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物と反応して触媒活性を発現する錯体が形成可能な活性化剤から調製される。該シングルサイト触媒としては、(ウ)の環状 π -結合性アニオン配位子を有する遷移金属化合物中の遷移金属原子としてチタニウムを用いる公知の触媒が挙げられる。具体的には、例えば特開平11-166009号公報等に記載された触媒が使用できる。

【0015】

本発明に用いられる高圧法低密度ポリエチレン(F)は、成形加工安定性の観点から密度は、915 kg/m³以上930 kg/m³以下が好ましく、917 kg/m³以上925 kg/m³以下であることがより好ましい。また、薄膜成形性と成形加工安定性の観点からメルトマスフローレイトは1 g/10 min以上10.0 g/10 min以下が好ましく、2 g/10 min以上7.0 g/10 min以下であることがより好ましい。

【0016】

本発明に用いられる高圧法低密度ポリエチレン(F)は、例えば、1000~3500

10

20

30

40

50

気圧の高圧下でパーオキサイドなどの遊離基発生剤の存在下で得られるエチレン系ポリマーであり、その製造方式の例としてはオートクレーブ方式、チューブラー方式が挙げられ、また本発明の目的を損なわない範囲であれば２種類以上を任意の比率でドライブレンド、又はメルトブレンドしたものを使用することができる。

【００１７】

本発明の表面保護フィルムの基材層を構成する少なくとも一層として用いられるポリエチレン樹脂層は、高密度ポリエチレン（Ｅ）と高圧法低密度ポリエチレン（Ｆ）とを含む組成物からなる。それぞれの配合量は切断性と成形安定性の観点から高密度ポリエチレン（Ｅ）が３０質量部以上６５質量部以下であることが好ましく、高圧法低密度ポリエチレン（Ｆ）が７０質量部以下３５質量部以上であることが好ましく、５０質量部以上であることがさらに好ましい（該高密度ポリエチレン（Ｅ）と該高圧法低密度ポリエチレン（Ｆ）との合計は、１００質量部）。また、剛性や切断性の観点から、組成物の密度は 935 kg/m^3 以上が好ましく、 940 kg/m^3 以上であることがより好ましい。

10

【００１８】

なお、高密度ポリエチレン（Ｅ）と高圧法低密度ポリエチレン（Ｆ）との混合方法には特に限定はなく、ドライブレンド、あるいはメルトブレンドのどちらであってもよい。

【００１９】

本発明の表面保護フィルムを構成する少なくとも一層として用いられるポリエチレン樹脂層に使用されるポリエチレン樹脂組成物には、充填剤、スリップ剤、酸化防止剤等の添加剤は含有しても含有しなくてもよいが、含有しないことがより好ましい。これら含有しないことにより、添加剤による被保護物の汚染を防止することができる。

20

【００２０】

ポリエチレン樹脂フィルムとしての成形加工は、例えば、インフレーション製膜法、Ｔダイフラットフィルム製膜法等で成形することができるが、フィルムの偏肉精度の観点からＴダイフラットフィルム製膜法が好ましい。

【００２１】

本発明の表面保護フィルムは、インフレーション製膜、Ｔダイフラットフィルム製膜でポリエチレン樹脂層を基材層として粘着層等と積層させて得る共押出法、あるいはポリエチレン樹脂フィルムをインフレーション製膜、Ｔダイ製膜で得た後に粘着剤等を塗布して得ることもできるが、特に限定されるものではない。

30

本発明の表面保護フィルムに好ましく用いられる粘着層は、エチレン・酢酸ビニル共重合ポリマー、直鎖状低密度ポリエチレンなどの公知の粘着性樹脂を単独であるいは高圧法低密度ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、合成ゴム、天然ゴムなどのエラストマー、テルペン樹脂、石油樹脂などの粘着助剤などを混合してもよく、共押出法によるインフレーション製膜、Ｔダイフラットフィルム製膜で基材層と積層することができる。あるいは天然ゴム、アクリル系、ポリイソブチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合ポリマー、スチレン・ブチレン・スチレン共重合ポリマー、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合ポリマー等の粘着剤を基材層に塗布して粘着層とすることもできる。

40

【００２２】

本発明の表面保護フィルムにおける基材層は単層であっても多層であってもよいが、多層である場合、該ポリエチレン樹脂層の厚み比が基材層全体の厚みの５０％以上あることが好ましい。

【実施例】

【００２３】

本発明について、以下実施例を用いて具体的に説明する。尚、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

実施例および比較例における物性測定方法、評価方法は以下の通りである。

【００２４】

（１）フィルムの作製

50

高密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンの組成物を、(株)プラスチック工学研究所社製GT-65-A(1軸押出機、スクリー径65mm、L/D=28)を用い、200にて、押出し量30kg/時間で押出して造粒した(以下、造粒物を「ペレット」と表記する)。ペレットを、山口製作所製Tダイフラットフィルム製膜機(スクリー径30mm、ダイス300mm幅)を用い、シリンダー温度200、ダイス温度210、引き取り速度15m/分で製膜し、厚さ35ミクロンメートルのポリエチレンフィルムを得た。

【0025】

(2) 密度測定

JIS K7112:1999に準拠し、測定した。

10

【0026】

(3) メルトマスフローレイト(MFR)測定

JIS K7210:1999 コードD(温度=190、荷重=2.16kg)に準拠し、測定した。

【0027】

(4) Mw/Mn(分子量分布)測定

GPCから求められる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)を分子量分布の指標とした。GPC測定は、ウォーターズ社製GPCV2000を用い、カラムは昭和電気(株)製UT-807(1本)と東ソー(株)製GMHHR-H(S)HT(2本)を直列に接続して使用し、移動相:トリクロロベンゼン(TCB)、カラム温度:140、流量:1.0ml/分、試料濃度:20mg/15ml(TCB)、試料溶解温度:140、試料溶解時間:2時間の条件で行った。分子量の校正は、Mwが1050~206万の範囲の東ソー(株)製標準ポリスチレンの12点で行い、それぞれの標準ポリスチレンのMwに係数0.43を乗じてポリエチレン換算分子量とし、溶出時間とポリエチレン換算分子量のプロットから一次校正直線を作成し、分子量を決定した。

20

【0028】

(5) 2%引張弾性率

上記Tダイ成形加工により得られたポリエチレンフィルムを用いて、オリエンテック(株)製引張試験機RTC-1310AにてJIS K7127:1989に準拠した引張割線弾性率(規定ひずみ2%)測定を行ない2%引張弾性率とした。縦、横両方向について、測定を行った。縦方向はフィルムの引取り方向に対して平行方向とし、横方向は面内でそれに垂直な方向とした。

30

【0029】

(6) エルメンドルフ引裂強度

上記Tダイ成形加工により得られたポリエチレンフィルムを用いて、(株)東洋精機製作所製エルメンドルフ引裂強度にてJIS K7128-2:1998に準拠した引裂強度を行ないエルメンドルフ引裂強度とした。上記(5)同様に、縦、横両方向について、測定を行った。縦方向はフィルムの引取り方向に対して平行方向とし、横方向は面内でそれに垂直な方向とした。

40

【0030】

(7) 引張引張破断伸度

上記Tダイ成形加工により得られたポリエチレンフィルムを用いて、オリエンテック(株)製引張試験機RTC-1310AにてJIS K7127:1999に準拠して、試験片タイプ5、試験速度500mm/minで引張破壊伸びの測定を行ない引張引張破断伸度とした。上記(5)同様に、縦、横両方向について、測定を行った。縦方向はフィルムの引取り方向に対して平行方向とし、横方向は面内でそれに垂直な方向とした。

【0031】

(8) 引張引張破断強度

上記Tダイ成形加工により得られたポリエチレンフィルムを用いて、オリエンテック(

50

株)製引張試験機 R T C - 1 3 1 0 A にて J I S K 7 1 2 7 : 1 9 9 9 に準拠して、試験片タイプ 5、試験速度 5 0 0 m m / m i n . で引張破壊強さの測定を行ない引張引張破断強度とした。上記 (5) 同様に、縦、横両方向について、測定を行った。縦方向はフィルムの引取り方向に対して平行方向とし、横方向は面内でそれに垂直な方向とした。

【 0 0 3 2 】

(9) 切断性

上記 T ダイ成形加工により得られたポリエチレンフィルムを両面テープ (積水化学工業 (株) 製、幅 5 0 m m) を用いて、アクリル板に貼着した。貼着部分をギロチンカッターで切断し、ポリエチレンフィルムの切断端面を目視で観察し、以下の基準によって切断性を評価した。縦、横両方向について、評価を行った。縦方向はフィルムの引取り方向に対して平行方向とし、横方向は面内でそれに垂直な方向とした。

：フィルム切断端面のフィルム伸びが 1 m m 以下。

：フィルム切断端面のフィルム伸びが 1 m m 以上 2 m m 以下。

×：フィルム切断端面のフィルム 3 m m 超。

【 0 0 3 3 】

(1 0) 低分子量成分のブリードアウト (低粉性)

上記 T ダイ成形加工により得られたポリエチレンフィルムを 5 0 で 2 4 時間加熱し、2 3 で 2 4 時間冷却した後に固定ロールに貼りつけた黒色のフェルト布に基材層面を接触させながら 2 0 m 長走行させ、基材層面の粉をフェルト布上に集積させた。集積した粉の量や集積状態を目視観察し、粉の発生がない、またはわずかに発生しているが集積が部分的である場合には低粉性に優れると評価した。一方、粉が多く発生しており、フィルムとフェルト布が接触し始める部分に帯状に連続的に集積している場合には低粉性に劣ると評価した。粉の量や集積状態が両者の中間であれば、低粉性にやや優れると評価した。

【 0 0 3 4 】

[メタロセン担持触媒 (a) の調製]

シリカ P - 1 0 [富士シリシア社 (日本国) 製] を、窒素雰囲気下、4 0 0 で 5 時間焼成し、脱水した。脱水シリカの表面水酸基の量は、1 . 3 m m o l / g - S i O ₂ であった。容量 1 . 8 リットルのオートクレーブの中で、この脱水シリカ 4 0 g をヘキサン 8 0 0 c c 中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを 5 0 に保ちながら攪拌し、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (濃度 1 m o l / リットル) を 6 0 c c 加え、その後さらに 2 時間攪拌し、トリエチルアルミニウムとシリカの表面水酸基とを反応させ、トリエチルアルミニウム処理されたシリカと上澄み液とを含み、該トリエチルアルミニウム処理されたシリカの全ての表面水酸基がトリエチルアルミニウムによりキャッピングされている成分 [d] を得た。その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、上澄み液中の未反応のトリエチルアルミニウムを除去した。その後、ヘキサンを適量加え、トリエチルアルミニウム処理されたシリカのヘキサンスラリー 8 0 0 c c を得た。

【 0 0 3 5 】

一方、[(N - t - ブチルアミド) (テトラメチル - 5 - シクロペンタジエニル) ジメチルシラン] チタニウム - 1 , 3 - ペンタジエン (以下、「チタニウム錯体」という) 2 0 0 m m o l をアイソパー E [エクソンケミカル社 (米国) 製の炭化水素混合物の商品名] 1 0 0 0 c c に溶解し、予めトリエチルアルミニウムとジブチルマグネシウムより合成した組成式 A l M g ₆ (C ₂ H ₅) ₃ (n - C ₄ H ₉) _{1 2} の 1 m o l / リットルヘキサン溶液 2 0 c c をここに加え、更にヘキサンを加えてチタニウム錯体濃度を 0 . 1 m o l / リットルに調整し、成分 [e] を得た。

【 0 0 3 6 】

また、ビス (水素化タロウアルキル) メチルアンモニウム - トリス (ペンタフルオロフェニル) (4 - ヒドロキシフェニル) ボレート (以下、「ボレート」と略称する) 5 . 7 g をトルエン 5 0 c c に添加して溶解し、ボレートの 1 0 0 m m o l / リットルトルエン溶液を得た。このボレートのトルエン溶液にエトキシジエチルアルミニウムの 1 m o l /

10

20

30

40

50

リットルヘキサン溶液 5 c c を室温で加え、さらにヘキサンを加えてトルエン溶液中のボレート濃度が 7 0 m m o l / リットルとなるように調整した。その後、室温で 1 時間攪拌し、ボレートを含む反応混合物を得た。

【 0 0 3 7 】

ボレートを含むこの反応混合物 4 6 c c を、上記の成分 [d] のスラリー 8 0 0 c c に 1 5 ~ 2 0 で攪拌しながら加え、ボレートを物理吸着によりシリカに担持した。こうして、ボレートを担持したシリカのスラリーが得られた。このスラリーにさらに上記の成分 [e] のうち 3 2 c c を加え、3 時間攪拌し、チタニウム錯体とボレートとを反応させた。こうしてシリカと上澄み液とを含み、触媒活性種が該シリカ上に形成されているメタロセン担持触媒 (a) を得た。

10

【 0 0 3 8 】

[液体助触媒成分 (b) の調製]

有機マグネシウム化合物 [c 1] として、 $AlMg_6(C_2H_5)_3(n-C_4H_9)_{12}$ で示される有機マグネシウム化合物を使用した。化合物 [c 2] として、メチルヒドロポリシロキサン (2 5 における粘度 2 0 センチストークス) を使用した。

【 0 0 3 9 】

2 0 0 c c のフラスコ中で、ヘキサン 4 0 c c と $AlMg_6(C_2H_5)_3(n-C_4H_9)_{12}$ とを、Mg と Al の総量として 3 7 . 8 m m o l になるように攪拌しながら混合し、更に 2 5 でメチルヒドロポリシロキサン 2 . 2 7 g (3 7 . 8 m m o l) を含有するヘキサン 4 0 c c を攪拌しながら添加し、その後 8 0 に温度を上げて 3 時間、攪拌しながら反応させることにより、液体助触媒成分 (b) を調製した。

20

【 0 0 4 0 】

[高密度ポリエチレン樹脂 (E - 1) の調製]

上記により得られたメタロセン担持触媒 (a) と液体助触媒成分 (b) を、触媒移送ラインに連鎖移動剤として必要量の水素を供給することで水素と接触させて重合反応器に導入した。溶媒として精製したヘキサン、モノマーとしてエチレン及びブテン - 1 を用いた。反応温度を 7 5 としてエチレン、ブテン - 1、水素の混合ガス (ガス組成はブテン - 1 とエチレン + ブテン - 1 のモル比が 0 . 0 4 %、水素とエチレン + 水素のモル比が 0 . 0 0 5 3 % である状態を維持できるように調節) を全圧が 0 . 8 M P a となるように供給し、高密度ポリエチレン樹脂 (E - 1) を重合した。得られた高密度ポリエチレン樹脂 (E - 1) は密度が 9 5 9 k g / m ³、M F R が 2 8 g / 1 0 分、M w / M n が 3 . 6 であった。

30

【 0 0 4 1 】

[高密度ポリエチレン樹脂 (E - 2) の調製]

上記により得られたメタロセン担持触媒 (a) と液体助触媒成分 (b) を、触媒移送ラインに連鎖移動剤として必要量の水素を供給することで水素と接触させて重合反応器に導入した。溶媒として精製したヘキサン、モノマーとしてエチレンを用いた。反応温度は 7 5 としてエチレン、水素の混合ガス (ガス組成は水素とエチレン + 水素のモル比が 0 . 0 0 4 5 % を維持できるように調節) を全圧が 1 . 0 M P a となるように供給し高密度ポリエチレン樹脂 (E - 2) を重合した。得られた高密度ポリエチレン樹脂 (E - 2) は密度が 9 6 6 k g / m ³、M F R が 1 2 g / 1 0 分、M w / M n が 3 . 7 であった。

40

【 0 0 4 2 】

[高密度ポリエチレン樹脂 (E - 3) の調整]

上記により得られたメタロセン担持触媒 (a) と液体助触媒成分 (b) とを、触媒移送ラインに連鎖移動剤として必要量の水素を供給することで水素と接触させて重合反応器に導入した。溶媒としてヘキサン、モノマーとしてエチレン及びブテン - 1 を用いた。反応温度は 7 0 としてエチレン、ブテン - 1、水素の混合ガス (ガス組成はブテン - 1 とエチレン + ブテン - 1 のモル比が 0 . 3 6 %、水素とエチレン + 水素のモル比が 0 . 0 0 2 5 % である状態を維持できるように調節) を全圧が 0 . 8 M P a となるように供給しエチレンと - オレフィンとの共重合体である高密度ポリエチレン樹脂 (E - 3) を重合した

50

。得られた (I) エチレンと α -オレフィンとの共重合体である高密度ポリエチレン樹脂 (E - 3) は M F R が $2.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、密度が $941 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、分子量分布 (M w / M n) が 4.3 であった。

【 0 0 4 3 】

[高密度ポリエチレン樹脂 (E - 4) の製法]

十分に窒素置換された 15 リットルの反応器に、トリクロルシランを $2 \text{ mol} / \text{リットル}$ の n - ヘプタン溶液として 3 リットル仕込み、攪拌しながら 65℃ に保った。組成式 $\text{AlMg}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_6 \cdot 4(\text{On-C}_4\text{H}_9)_{5.6}$ で示される有機マグネシウム成分の n - ヘプタン溶液 7 リットル (マグネシウム換算で 5 mol) を 1 時間かけてここに加え、更に 65℃ にて 1 時間攪拌して反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、n - ヘキサン 7 リットルで 4 回洗浄を行い、固体物質スラリーを得た。この固体を分離・乾燥して分析した結果、固体 1 グラム当たり、 7.45 mmol の Mg を含有していた。

【 0 0 4 4 】

固体 500 g を含有する固体物質スラリーを、n - ブチルアルコール $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の n - ヘキサン溶液 0.93 リットルとともに、攪拌下 50℃ で 1 時間反応させた。反応終了後上澄みを除去し、7 リットルの n - ヘキサンで 1 回洗浄した。このスラリーを 50℃ に保ち、ジエチルアルミニウムクロリド $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の n - ヘキサン溶液 1.3 リットルを攪拌しながら加えて 1 時間反応させた。反応終了後上澄みを除去し、7 リットルの n - ヘキサンで 2 回洗浄した。このスラリーを 50℃ に保ち、ジエチルアルミニウムクロリド $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の n - ヘキサン溶液 0.2 リットル及び四塩化チタン $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の n - ヘキサン溶液 0.2 リットルを加えて、2 時間反応した。反応終了後上澄みを除去し、固体触媒を単離し、遊離のハロゲンが検出されなくなるまでヘキサンで洗浄した。この固体触媒は 2.3 重量% のチタンを有していた。

上記で得られたチーグラー触媒を用い、下記の要領で高密度ポリエチレン樹脂 (E - 4) を製造した。

【 0 0 4 5 】

単段重合プロセスにおいて、容積 230 リットルの重合器で重合した。重合温度は 86℃、重合圧力は 0.98 MPa であった。この重合器に上記で合成したチーグラー触媒を $0.3 \text{ g} / \text{hr}$ の速度で、トリイソブチルアルミニウムを $15 \text{ mmol} / \text{hr}$ の速度で、ヘキサンを $60 \text{ リットル} / \text{hr}$ の速度で導入した。ここに、エチレン、水素、ブテン - 1 の混合ガス (ガス組成はブテン - 1 とエチレン + ブテン - 1 のモル比が 2.20%、水素とエチレン + 水素のモル比が 48.2% を維持できるように調節) を導入して重合した。得られた高密度ポリエチレン樹脂 (E - 4) は密度が $959 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、M F R が $12.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、M w / M n が 9.9 であった。

【 0 0 4 6 】

[高圧法低密度ポリエチレン樹脂 (F - 1) の調製]

オートクレーブリアクターの中で、重合平均温度 265℃、重合圧力 150 MPa 、開始剤に過酸化物を用い高圧法低密度ポリエチレン樹脂 (F - 1) を重合した。得られた高圧法低密度ポリエチレン樹脂 (F - 1) は密度が $923 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、M F R が $3.8 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。

【 0 0 4 7 】

[実施例 1]

高密度ポリエチレン (E - 1) と高圧法低密度ポリエチレン (F - 1) とを表 1 に記載の混合割合でメルトブレンドしたポリエチレン樹脂組成物をシリンダー温度 200℃、ダイス温度 210℃ で T ダイフラット製膜し、物性評価をおこなった。評価結果を表 1 に示す。

得られたフィルムを用いた 2% 引張弾性率、エレメンドルフ引裂強度、引張破断伸度、引張破断強度、切断性の評価を表 1 に示す。切断性は縦方向、横方向共に優れ、低分子量成分のブリードアウトの点でも優れていることがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

[実施例 2]

高密度ポリエチレン (E - 2) と高圧法低密度ポリエチレン (F - 1) とを表 1 に記載の混合割合でメルトブレンドしたポリエチレン樹脂組成物を実施例 1 と同様な方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

[比較例 1]

高密度ポリエチレン (E - 4) と高圧法低密度ポリエチレン (F - 1) とを表 1 に記載の混合割合でメルトブレンドしたポリエチレン樹脂組成物を実施例 1 と同様な方法で評価した。結果を表 1 に示す。

10

低分子量成分のブリードアウト量が多く、2 % 引張弾性率の横方向と縦方向の比が 1 . 5 以上、エレメンドルフ引裂強度の横方法と縦方向の比が 4 以上であり、得られたフィルムの横方向の切断性に劣ることがわかる。

【 0 0 5 0 】

[比較例 2]

表 1 に記載の高密度ポリエチレン (E - 3) を用いて実施例 1 と同様な方法で評価した。結果を表 1 に示す。

低分子量成分のブリードアウト量が優れるが、引張破断伸度が 7 0 0 % 以上、引張破断強度が 3 0 M P a 以上であり、フィルムの切断性に劣ることがわかる。

【 0 0 5 1 】

20

[比較例 3]

表 1 に記載の高圧法低密度ポリエチレン (F - 1) を用いて実施例 1 と同様な方法で評価した。結果を表 1 に示す。

低分子量成分のブリードアウト量に優れるが、剛性がなく、フィルムの切断性に劣ることがわかる。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
混合割合 (質量部)	高密度 ポリエチレン	E-1	50	—	—	—	—
		E-2	—	60	—	—	—
		E-3	—	—		100	—
		E-4	—	—	55	—	—
	高圧法低密度 ポリエチレン	F-1	50	40	45	—	100
ポリエチレン 組成物	MFR	g/10min.	10	7.6	7.0	2.5	3.8
	密度	Kg/m ³	941	949	943	941	923
2%引張弾性率	縦方向	MPa	284	343	223	290	133
	横方向	MPa	364	447	376	340	138
	横方向／縦方向比	—	1.3	1.3	1.7	1.2	1.0
エルメンドルフ 引裂強度	縦方向	N	0.41	0.34	0.29	0.25	2.9
	横方向	N	1.35	1.25	1.51	0.85	3.5
	横方向／縦方向比	—	3.3	3.7	5.3	3.4	1.2
引張破断伸度	縦方向	%	480	580	560	720	300
	横方向	%	510	550	280	910	500
引張破断強度	縦方向	MPa	22	20	21	48	20
	横方向	MPa	20	14	22	45	14
切断性	縦方向判定	—	○	○	○	△	×
	横方向判定	—	○	○	×	△	×
低分子量成分のブリードアウト		—	優れる	優れる	劣る	優れる	優れる

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の表面保護フィルムは、金属板用、樹脂板用、木製化粧板用、銘板用、建築資材用、自動車部品用、特に液晶部材用、電気電子部品用等を保護する用途に好適に用いられるので、高い産業上の利用可能性を有する。

フロントページの続き

(74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
(74)代理人 100097870
弁理士 梶原 斎子
(74)代理人 100140556
弁理士 新村 守男
(74)代理人 100114719
弁理士 金森 久司
(74)代理人 100143258
弁理士 長瀬 裕子
(74)代理人 100124969
弁理士 井上 洋一
(74)代理人 100132492
弁理士 弓削 麻理
(74)代理人 100163485
弁理士 渡邊 義敬
(74)代理人 100162411
弁理士 井上 慎一
(72)発明者 伊澤 義昭
岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2001-064456(JP, A)
国際公開第2005/028553(WO, A1)
米国特許出願公開第2009/0285511(US, A1)
特開2009-241487(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
B32B 1/00 - 35/00