

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-517199

(P2004-517199A)

(43) 公表日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

C08J 5/18

C08J 5/18

4 F 071

B32B 27/32

B32B 27/32

4 F 100

C08L 23/16

C08L 23/16

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2002-558411 (P2002-558411)	(71) 出願人	501468046 バセル ポリオレフィン イタリア エス . ピー. エー. Basell Poliole fine Italia S. p. A.
(86) (22) 出願日	平成13年12月13日 (2001.12.13)	(72) 発明者	イタリア、20124 ミラノ、ヴィア ペルゴレシ 25 Via Pergolesi 25, 20 124 Milano, Italy
(85) 翻訳文提出日	平成14年8月20日 (2002.8.20)	(74) 代理人	弁理士 野河 信太郎 100065248
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/014668	(75) 代理人	ペリコニ, アンテオ イタリア、アイ-45030 サンタ マ リア マッダレナ、ヴィア ヴォルタ、2 2
(87) 國際公開番号	W02002/057342		
(87) 國際公開日	平成14年7月25日 (2002.7.25)		
(31) 優先権主張番号	00204740.5		
(32) 優先日	平成12年12月22日 (2000.12.22)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, CO, CZ, H U, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, US, ZA		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】2軸延伸ポリプロピレンフィルム

## (57) 【要約】

少なくとも1層が、少なくとも0.8重量%のエチレンと任意に、1以上のC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類とを含むプロピレンポリマー、またはエチレンおよびC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類から選ばれた1以上のコモノマーの少なくとも0.8重量%を含むプロピレンポリマー組成物からなり、かつ該ポリマー又はポリマー組成物が、1) 155またはそれ以上の溶融温度；2) 室温(約25)でキシレンに可溶の分画の含量が3重量%未満であって、かつ室温でのキシレン可溶分画に対する、25~95の温度範囲で得られたポリマー分画の割合が、8重量%/重量%より大きいという特徴を有する、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(BOPP)。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも1層が、少なくとも0.8重量%のエチレンと任意に、1以上のC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類とを含むプロピレンポリマー、またはエチレンおよびC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類から選ばれた1以上のコモノマーの少なくとも0.8重量%を含むプロピレンポリマー組成物からなり、かつ該ポリマー又はポリマー組成物が、以下の特徴；

1) 155 またはそれ以上の溶融温度；

2) 室温(約25)でキシレンに可溶の分画の含量が3重量%未満であって、かつ室温でのキシレン可溶分画に対する、25～95の温度範囲で得られたポリマー分画の割合が、8重量%/重量%より大きい

を有する、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(BOPP)。

**【請求項 2】**

前記プロピレンポリマーまたはプロピレンポリマー組成物のメルトフローレイト(ISO 1133によるMFR、230で2.16Kg荷重)が、1～10g/10分である請求項1のBOPP。

**【請求項 3】**

少なくとも1層が、コモノマーとしてエチレンのみが存在するとき、ポリマー重量に対して0.8～1.5重量%であり、C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類が存在するとき、ポリマー重量に対して一般に1～4重量%であるプロピレンランダムコポリマー(I)からなる請求項1のBOPP。

**【請求項 4】**

少なくとも1層が、エチレン含量0～1.5重量%を有する第1のプロピレン(コ)ポリマー(但し、コポリマーはランダムコポリマーである)およびエチレン含量0.8～5重量%を有する第2のプロピレンランダムコポリマーからなるプロピレンポリマー組成物(I I)を含み、第1の(コ)ポリマーに対する第2のコポリマーの重量比は約20：80～約80：20であり、かつ両者間のエチレン含量の差異は関与した(コ)ポリマーの重量に対して、好ましくは1～4単位%である請求項1のBOPP。

**【請求項 5】**

少なくとも1層が、コモノマー含量0～2重量%を有する第1のプロピレン(コ)ポリマー(但し、コポリマーはランダムコポリマーである)およびコモノマー含量1.5～12重量%を有する第2のプロピレンランダムコポリマーからなるプロピレンポリマー組成物(I I)を含み、第1の(コ)ポリマーに対する第2のコポリマーの重量比は約20：80～約80：20であり、かつ両者間のコモノマー含量の差異は関与した(コ)ポリマーの重量に対して、好ましくは1.5～10%単位であり、ただし、前記コモノマーは、任意にエチレンが存在してもよいC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類およびそれらの混合物から選ばれてなる請求項1のBOPP。

**【請求項 6】**

エチレン含量0～1.5重量%を有する第1のプロピレン(コ)ポリマー(但し、コポリマーはランダムコポリマーである)およびエチレン含量0.8～5重量%を有する第2のプロピレンランダムコポリマーからなり、第1の(コ)ポリマーに対する第2のコポリマーの重量比は約20：80～約80：20であり、かつ両者間のエチレン含量の差異は関与した(コ)ポリマーの重量に対して、好ましくは1～4単位%であり、前記組成物が、以下の特徴；

3) 155 またはそれ以上の溶融温度；

4) 室温(約25)でキシレンに可溶の分画の含量が3重量%未満であって、かつ室温でのキシレン可溶分画に対する、25～95の温度範囲で得られたポリマー分画の割合が、8重量%/重量%より大きい

を有する、プロピレンポリマー組成物。

**【請求項 7】**

コモノマー含量0～2重量%を有する第1のプロピレン(コ)ポリマー(但し、コポリマ

10

20

20

30

40

50

ーはランダムコポリマーである)およびコモノマー含量1.5~12重量%を有する第2のプロピレンランダムコポリマーからなり、第1の(コ)ポリマーに対する第2のコポリマーの重量比は約20:80~約80:20であり、かつ両者間のコモノマー含量の差異は関与した(コ)ポリマーの重量に対して、好ましくは、1.5~10%単位であり、前記コモノマーは、任意にエチレンが存在してもよく、C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類およびそれらの混合物から選ばれ、前記組成物が、以下の特徴;

1) 155 またはそれ以上の溶融温度;

2) 室温(約25)でキシレンに可溶の分画の含量が3重量%未満であって、かつ室温でのキシレン可溶分画に対する、25~95の温度範囲で得られたポリマー分画の割合が、8重量%/重量%より大きい

10

を有する、プロピレンポリマー組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、特定種類のプロピレンポリマーまたはプロピレンポリマー組成物に基づく、改良された2軸延伸ポリプロピレンフィルム(BOPP)に関する。

##### 【0002】

##### 【発明の実施の形態】

同様のMFRを有するプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーから製造されるBOPP類に比べて、本発明のフィルムは、高温延伸特性と物性との良好なバランスを提供する。すなわち、本発明の延伸フィルムは、同一またはより低い延伸温度でさえ、改良された特性(例えば、堅さ、酸素バリアーなど)を示す。

さらに、コポリマー組成物を、従来法に従って、BOPP類に使用するとき、それらは一般的にはヒートシールされるべき層(表層)に使用され、例えば、米国特許明細書第5,780,168号に示されるように、良好な特性(特に、ヒートシール特性)が、炭化水素溶剤に可溶な分画の高含量で一般に得られる。しかし、溶剤可溶が高含量では、そのフィルムが食品包装に不適当となる。

プロピレンポリマー材料のある種の固有の性質を適切に選択することによって、優れた特性と低含量の溶媒可溶物を有するBOPP類が得られることがここに見出された。

##### 【0003】

従って、本発明は、少なくとも1層が、少なくとも0.8重量%のエチレンと、任意に1以上のC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類とを含むプロピレンポリマー、またはエチレンおよびC<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類から選ばれた1以上のコモノマーの少なくとも0.8重量%を含むプロピレンポリマー組成物からなり、かつ以下の特徴;

5) 155 またはそれ以上の溶融温度;

6) 室温(約25)でキシレンに可溶の分画の含量が3重量%未満、好ましくは2.5重量%未満であって、かつ上記キシレン可溶分画に対する、25~95の温度範囲で(TREF:キシレンによる昇温溶出分別にて)得られたポリマー分画の割合が、8重量%/重量%より大きく、好ましくは10重量%/重量%より大きく、さらに好ましくは12重量%/重量%より大きい

30

を有する、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(BOPP)を提供する。

##### 【0004】

好ましい態様としては、少なくとも1つの層は、実質的に前記プロピレンポリマーまたはプロピレンポリマー組成物からなる。

前記プロピレンポリマーは、溶融温度155以上(DSC、すなわち、示差走査熱量測定法にて測定)を有するようなコモノマーの量を含むランダムコポリマー(I)である。コモノマーとしてエチレンのみが存在するとき、ポリマーの重量に対してそれは一般に0.8~1.5重量%である。C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-オレフィン類が存在するとき、それらは一般にポリマー重量に対して1~4重量%である。

##### 【0005】

40

50

特に好ましいのは、エチレン含量 0 ~ 1 . 5 重量 % を有する第 1 のプロピレン (コ) ポリマー (但し、コポリマーはランダムコポリマーである) と、エチレン含量 0 . 8 ~ 5 重量 % を有する第 2 のプロピレンランダムコポリマーとを含むプロピレンポリマー組成物 (II) であって、第 1 の (コ) ポリマーに対する第 2 のコポリマーの重量比は約 20 : 80 ~ 約 80 : 20 、好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30 であり、かつ両者間のエチレン含量の差異は関与した (コ) ポリマーの重量に対して、好ましくは 1 ~ 4 単位 % であり；あるいはコモノマー含量 0 ~ 2 重量 % を有する第 1 のプロピレン (コ) ポリマー (但し、コポリマーはランダムコポリマーである) と、コモノマー含量 1 . 5 ~ 1 2 重量 % を有する第 2 のプロピレンランダムコポリマーとを含む他のプロピレンポリマー組成物 (II) であって、第 1 の (コ) ポリマーに対する第 2 のコポリマーの重量比は約 20 : 80 ~ 約 80 : 20 、好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30 であり、かつ両者間のコモノマー含量の差異は関与した (コ) ポリマーの重量に対して、好ましくは 1 . 5 ~ 1 0 % 単位である。ただし、上記コモノマーは、任意にエチレンが存在してもよく、C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> - オレフィン類およびそれらの混合物から選ばれるものである。10

#### 【0006】

本発明はまた前記プロピレンポリマー組成物に関する。

前記プロピレンポリマーまたはプロピレンポリマー組成物のメルトフローレイト (ISO 1133 による MFR、230 で 2 . 1 6 Kg 荷重) は、好ましくは 1 ~ 10 g / 10 分、さらに好ましくは 1 ~ 4 g / 10 分である。

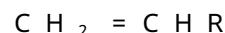
本発明のフィルムのために使用される組成物の他の好ましい特徴としては、多分散性インデックス (PI) が 3 . 5 ~ 7 、さらに好ましくは 3 . 8 ~ 5 である。20

組成物 (II) における第 1 のプロピレン (コ) ポリマーと組成物 (II) における第 2 のプロピレンランダムコポリマーとの MFR 値は同様であってもよいし、実質的に異なつてもよい。

#### 【0007】

本発明の特定の態様として、第 1 のプロピレン (コ) ポリマーの MFR 値は第 2 のプロピレンランダムコポリマーのそれより低く、また MFR 値の差異は、好ましくは 5 g / 10 分より大きい。

前記プロピレンポリマーまたはプロピレンポリマー組成物におけるコポリマーとして存在し得る C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> - オレフィン類は、式：30



(式中、R は、炭素数 2 ~ 8 の線状または分枝状のアルキル基またはアリール基 (特に、フェニル) である。)

で示される。上記 C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> - オレフィン類の例としては、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよび 1 - オクテンである。特に、1 - ブテンが好ましい。

#### 【0008】

本発明の組成物は、1 以上の重合工程の重合により得られる。この種の重合は、立体特異性チーグラー・ナッタ触媒の存在下に行われる。前記触媒の必須成分は、両方とも活性型ハロゲン化マグネシウムで担持された、少なくとも 1 つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物および電子供与体化合物からなる固体触媒成分である。他の必須成分 (助触媒) は、アルミニウムアルキル化合物などの有機アルミニウム化合物である。40

外部ドナーを任意に加えてもよい。

#### 【0009】

本発明の方法で一般に使用される触媒は、90 % を超える、好ましくは 95 % を超えるアイソタクチック指数を有するポリプロピレンを製造することができる。上述した特性を有する触媒は、特許文献において周知である；米国特許第 4 , 399 , 054 号および欧州特許第 45977 号に記載されている触媒が、特に有利である。

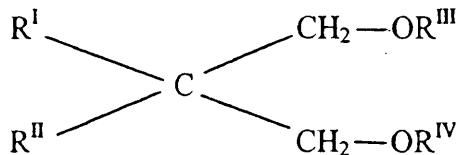
他の例としては、米国特許第 4 , 472 , 524 号がある。

前記触媒に使用される固体触媒成分は、電子供与体 (内部ドナー) として、エーテル類、50

ケトン類、ラクトン類、窒素、リンおよび／または硫黄原子を含む化合物およびモノおよびジカルボン酸のエステル類からなる群から選択される化合物を含む。特に適切な電子供与体化合物は、式：

【0010】

【化1】



10

【0011】

(式中、 $R^I$  および  $R^{II}$  は、同一または異なって、 $C_1 - C_{18}$  アルキル基、 $C_3 - C_{18}$  シクロアルキル基または  $C_7 - C_{18}$  アリール基であり； $R^{III}$  および  $R^{IV}$  は、同一または異なって、 $C_1 - C_4$  アルキル基であり；あるいは、分子中 2 位の炭素原子が、5、6 または 7 個の炭素原子、あるいは  $5n$  または  $6n'$  個の炭素原子および、それぞれ  $n$  個の窒素原子、および  $n'$  個の窒素、酸素、硫黄およびケイ素からなる群から選ばれたヘテロ原子から構成される環状もしくは多環状の構造に属する（但し、 $n$  は 1 または 2、 $n'$  は 1、2 または 3 である。）1,3-ジエーテル類であり、上記構造は 2 または 3 個の不飽和基（シクロポリエン構造）を含み、任意に他の環状構造に縮合していくてもよく、線状または分枝状のアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール基およびハロゲンからなる群から選ばれた 1 以上の置換基で置換していくてもよく、あるいは他の環状構造と縮合していくてもよく、縮合した環状構造にもまた結合できる、1 以上の上記置換基で置換されていてもよく；また、1 以上の上記アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキルまたはアルカリール基および縮合環状構造は、任意に、炭素または水素原子、あるいは両方の代わりに 1 以上のヘテロ原子を含んでもよい。

20

この種類のエーテル類は、公開された欧州特許出願第 361493 号および同第 728769 号に記載されている。

【0012】

前記ジエーテル類の代表例は、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシプロパン、9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレンである。

30

他の適切な電子供与体化合物は、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ベンジルブチルなどのフタル酸エステル類である。

40

【0013】

上述した触媒成分の製造は、様々な方法によって行われる。

例えば、 $n$  が一般に 1 ~ 3 であり、 $ROH$  がエタノール、ブタノールまたはイソブタノールである  $MgCl_2 \cdot nROH$  付加物（特に、球状粒子の形で）に、電子供与体化合物を含んでいる  $TiCl_4$  の過剰量を反応させる。

40

反応温度は、一般に 80 ~ 120 である。次いで、固体物を分離し、電子供与体化合物の存在下または不存在下に再度  $TiCl_4$  に反応させ、そして固体物を分離し、全ての塩素イオンが消失するまで、既知少量の炭化水素で洗浄する。

【0014】

固体触媒成分において、 $Ti$  として表されるチタン化合物は一般に 0.5 ~ 1.0 重量部の量で存在する。固体触媒成分上に固定したままである電子供与体化合物の量は、マグネシウムジハライドに対して一般に 5 ~ 20 モル % である。

固体触媒成分の製法のために使用することができるチタン化合物は、チタンのハロゲン化合物およびハロゲンアルコートである。四塩化チタンは、好適な化合物である。

上記反応は、結果として活性型マグネシウムハライドを生成する。例えば、カルボン酸マ

50

ゲネシウムなどハロゲン化物以外のマグネシウム化合物を原料として活性型マグネシウムハライドの生成を導く、他の反応が文献において既知である。

【0015】

固体触媒成分の活性型マグネシウムハライドは、触媒成分のX線スペクトルにおいて、非活性化マグネシウムハライド( $3\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい表面積を有する)のスペクトルに現われる最大反射強度がもはや存在しない、という事実によって認識することができるが、その代わりに、非活性化マグネシウムジハライドの最大反射強度の位置に対してシフトした最大強度を有するハロゲンが存在する。また、上記活性型マグネシウムハライドは、最大反射強度が非活性化マグネシウムハライドのスペクトルに現れる、最大反射強度のそれより少なくとも30%大きいハーフピークにおいてある幅を示すという事実によって認識することができる。最大の活性型は、上述したハロゲンが固体触媒成分のX線スペクトルに現れる形である。10

【0016】

ハロゲン化マグネシウムの中で、塩化マグネシウムが好ましい。最高の活性型の塩化マグネシウムの場合、固体触媒成分のX線スペクトルは、2.56に現れる非活性化塩化物のスペクトルの反射の代わりに、ハロゲンを示す。

助触媒として使用されるアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムおよび、酸素または窒素原子、あるいは $\text{SO}_4$ または $\text{SO}_3$ 基を挟んで相互に結合した、2個以上のアルミニウム原子を含む線状または環状のアルキルアルミニウム化合物が包含される。20

【0017】

アルキルアルミニウム化合物としては、アルミニウム/チタン比が1~1000となるような量で、一般に使われる。

外部ドナーとして使用できる電子供与体化合物としては、安息香酸アルキルエステルなどの芳香族酸エステルおよび、特に少なくとも1個のSi-O-R結合を含むシリコン化合物(但し、Rは炭化水素基である)が包含される。

シリコン化合物の例としては、(*t*-ブチル)<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(シクロヘキシリ)(メチル)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(フェニル)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>および(シクロペンチル)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が挙げられる。上記した式で示される1,3-ジエーテル類が有利に使用できる。内部ドナーがこれらのジエーテル類の1つである場合、外部ドナーは省略できる。30

【0018】

特に、たとえ上記触媒成分のその他の多くの組合せにより上記特徴1)および2)を有するポリマーおよびポリマー組成物を得ることができたとしても、ランダムコポリマーは、好ましくは、フタル酸エステルを内部ドナーとして、(シクロペンチル)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を外側ドナーとして、または前記1,3-ジエーテル類を内部ドナーとして含む触媒を使用することによって得られる。

【0019】

上述したように、重合方法は1以上の工程にて行うことができる。組成物(I I)の場合、重合方法を、少なくとも2つの連続した工程にて行うことができるが、その際、第1のプロピレン(コ)ポリマーおよび第2のプロピレンランダムコポリマーは、第1工程を除いて、生成したポリマーおよび以前の工程において使用した触媒の存在下に、それぞれの工程を実施し、別個の連続工程において製造される。組成物(I I)が追加の(コ)ポリマーを含む場合、明らかに、それらを製造するためにさらなる重合工程を追加することが必要である。前記重合工程は、別個の反応器において、または、モノマー濃度や重合条件の勾配が発生する、1個以上の反応器において、行うことができる。触媒は一般に第1工程だけに添加されるが、その活性度は、それが全ての一連の工程に対してなお活性である。40

【0020】

10

20

30

40

50

分子量の調節は、周知の調整剤、特に水素を用いて行われる。

適切な工程において分子量調整剤の濃度を適切に配分することによって、前記MFR値が得られる。

連続式であれ、あるいはバッチ式であれ、全重合方法は、周知の技術に従って、不活性希釈剤の存在下でまたは不存在下に液相中で、または気相下に、あるいは液・気相混合技術によって行われる。

両工程に適切な反応時間、圧力および温度は重大でないが、しかし、温度が20~100である場合は最高である。圧力としては、大気圧であるか、それより高くてよい。触媒は、少量のオレフィンで予め接触させていてもよい(予備重合)。

#### 【0021】

少なくとも2つの相互接続した重合領域において実施される気相での触媒重合方法をもまた使用することが可能である。この方法は、反応条件下に触媒の存在下、上記重合領域に1以上のモノマーを供給し、上記重合領域からポリマー生成物を集めことからなる方法であって、その方法において、増大するポリマー粒子が迅速な液化条件下に上記重合領域の1つ(上昇管)を通して上方へ流れ、上記上昇管から離れ、それを通してそれらの粒子が重力作用により下方へ流れる、もう1つの重合領域(下降管)に入り、上記下降管を離れた後、上昇管中に再導入され、かくして上昇管と下降管の間にポリマーの循環を確立し、この方法は、任意に、

- 上昇管中に存在する気体混合物が下降管に入るのを全面的にまたは部分的に防止することができる手段が提供され、そして、

- 上昇管中に存在する気体混合物とは異なる組成を有する気体および/または液体混合物が下降管中に導入されることを特徴とする。

かかる重合方法は、WO00/02929に例示されている。

#### 【0022】

この方法の特に有利な態様によれば、上昇管中に在する気体混合物とは異なる組成を有する前記気体および/または液体混合物の下降管への導入は、後者の混合物が下降管に入るのを防止する際に有効である。

組成物(I)は、また、前に説明した場合と(但し、上記(C)ポリマーが別の重合工程において得られることを除く)同じ触媒を用い、実質的に同じ重合条件下に操作して上記(C)ポリマーを別に製造し、次いで上記(C)ポリマーを溶融状態で機械的に混合することによって得られる。

スクリュー押出機などの従来の混合装置、特に2軸スクリュー押出機を使用することができる。

#### 【0023】

本発明のフィルムのために使用されるプロピレンポリマーおよびプロピレンポリマー組成物は、また、技術上共通して使用される添加剤、例えば、抗酸化剤、光安定剤、熱安定剤、核剤、着色剤および充填剤を含むことができる。

特に、核剤の添加は、重要な物理・機械的性質、例えば、曲げ弾性率、加熱たわみ温度(HDT)、降伏引張強さおよび透明度に、相当な改善をもたらす。

核剤の代表的な例は、p-t-ブチル安息香酸エステルおよび1,3-および2,4-ジベンジリデンソルビトールである。

核剤の添加量は、総重量に対して、好ましくは0.05~2重量%、さらに好ましくは、0.1~1重量%である。

タルク、炭酸カルシウムおよび鉱物纖維のような無機充填剤の添加もまた、曲げ弾性率およびHDTのようなある種の機械的性質にも改善をもたらす。

タルクもまた核形成の効果を有することができる。

#### 【0024】

本発明の応用分野は、しばしばBOPP(2軸延伸ポリプロピレン)フィルムと呼ばれている2軸伸縮フィルムのそれである。

本発明のフィルムは、BOPP類の製造法の既知の工程、例えば、幅出したまたはバブル吹

付けにより製造できる。

幅出し工程では、溶融ポリマー材料を、連続して狭いスリットを強制的に通過させる。押出された溶融材料を、スリットから引出し、冷却し、それから再び加熱して、一般に加熱ロールを用いて機械方向 (M D) と、幅出機を用いて横軸方向 (T D) への 2 軸方向に引伸ばされる。

バブル吹付け工程において、溶融ポリマー材料を、環状に成形されたスリップを強制的に通して管を形成させる。フィルムは、同時に機械方向および横軸方向に延伸される。

両工程において、フィルムは最終的に焼きなまし処理（熱設定）に付すことができる。

#### 【0025】

本発明におけるフィルムの膜厚は、一般に 250 μm 未満、好ましくは 100 μm 未満である。それらは、単層フィルムでも、多層フィルムであってもよい。 10

多層フィルムにおいては、少なくとも基層（「支持層」ともいう）が、特徴 1) および 2) を有する前記プロピレンポリマーまたはプロピレンポリマー組成物からなることが好ましい。その他の層は、他の種類のポリマーからなってもよい。

その他の層のために使用されるオレフィンポリマーの例は、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$   
(式中、R は水素原子または C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル基である。)

で示されるオレフィンのポリマー類、コポリマー類およびそれらの混合物である。

#### 【0026】

以下のポリマー類は、特に好ましい：

a) 立体規則性のまたは主に立体規則性のプロピレンホモポリマーおよび HDPE、LDPE、LLDPE のようなエチレンのホモポリマーまたはコポリマー； 20

b) エチレンおよび / または、例えば 1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテンのような C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> の オレフィン類とのプロピレンの結晶性コポリマー、但し、コモノマー総含量は、コポリマーの重量に対して 0.05 ~ 20 重量 % であり、あるいは、立体規則性のまたは主に立体規則性のプロピレンホモポリマーと上記コポリマーの混合物；

c) 少量（特に、1 ~ 10 重量 %）のブタジエン、1,4 - ヘキサジエン、1,5 - ヘキサジエン、エチリデン - 1 - ノルボルネンなどのジエン類を任意に含む、エチレンとプロピレンおよび / または C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> オレフィンとの弹性コポリマー；

d) プロピレンホモポリマーおよび / または b) 項のコポリマーの 1 つ、さらに、溶融状態で諸成分を混合することにより、または一連の重合により、既知の方法に従って典型的に製造される c) 項のコポリマーの 1 以上からなる弹性分画を含んでなる、異相的（heterophasic）コポリマーであって、5 ~ 80 重量 % の量で前記した弹性分画を一般的に含むもの； 30

e) 1 - ブテンホモポリマーまたはエチレンおよび / または他の オレフィン類とのコポリマー。

#### 【0027】

他の層に使用できる、ポリオレフィンと異なるポリマーの例は、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステルおよびポリカーボネートである。

最終的に、本発明のフィルムは、一連の次の操作を受けることができる：例えば、打出しローラーにて圧縮している表面を加熱することによる、表面を打出しすること；酸化し（例えば、炎）またはイオン化処理（例えば、コロナ放電処理）によって表面インキに感受性をもたせたのちに、印刷すること；

表面を加熱し、圧縮することにより、織物またはフィルム、特にポリプロピレンと結合させること；

他のポリマー材料または金属材料（例えば、アルミニウムフィルム）による共押出すること；

鍍金処理すること（例えば、減圧下に蒸発させて、アルミニウム層を積層させる）；  
フィルムの両面の 1 つに接着層を塗布し、そこで接着性フィルムを生成させること。

#### 【0028】

フィルムおよび最終処理の特定の種類に依存して、本発明のフィルムは、多くの用途を見出すことができ、最も重要なのは商品および食品の包装である。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは発明の目的を制限するものではない。

ポリマー材料に関するデータおよび実施例のフィルムは、以下に報告される方法によって測定される。

・ M F R : I S O 1 1 3 3 、 2 3 0 、 2 . 1 6 K g ;

・ 温度変化 2 0 / 分での D S C により、溶融温度、溶融エンタルピーおよび凝固 温度 ;

・ エチレン含量 : I R スペクトルによる ;

・ 曲げ弾性率 : I S O 1 7 8

#### 【 0 0 2 9 】

##### 多分散性インデックス ( P I ) :

ポリマーの分子量分布の測定。P I 値を測定するため、例えば、5 0 0 P a など、低い係数値でのセパレーション係数は、レオメトリック社 ( R h e o m e t r i c s 、米国) から上市されている平行板レオメーターモデル R M S - 8 0 0 型を用いて、0 . 0 1 ~ 1 0 0 ラド / 秒と変動する、振動周波数で操作して、温度 2 0 0 で測定される。P I は、セパレーション係数値から、次の式を使用して誘導することができる :

$$P I = 5 4 . 6 \times (\text{セパレーション係数})^{-1.76}$$

但し、セパレーション係数 ( M S ) は、次のとおり定義される :

$$M S = (G' \text{ での周波数} = 5 0 0 P a) (G'' \text{ での周波数} = 5 0 0 P a)$$

但し、G' は貯蔵弾性率、G'' は低い係数である。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 2 5 でのキシレンにおける可溶分画および不溶分画 :

ポリマー 2 . 5 g を攪拌下に 1 3 5 でキシレン 2 5 0 m l に溶かす。2 0 分後に、溶液をなお攪拌下に 2 5 に冷却し、3 0 分間放置する。析出物を濾紙で濾過し、溶液を窒素気流中で蒸発させ、残渣を減圧下 8 0 にて、一定の重量に達するまで乾燥する。このようにして、室温 ( 2 5 ) で可溶なポリマーおよび不溶なポリマーの重量パーセントを計算する。

#### 【 0 0 3 1 】

##### T R E F

約 1 g の試料を、イルガノックス ( I r g a n o x ) 1 0 1 0 ( ペンタエリトリチル テトラキス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパンオート ) 0 . 1 g / L で、安定させた o - キシレン 2 0 0 m l に溶かす。溶解温度は 1 2 5 ~ 1 3 5 の範囲である。得られる溶液を、ガラスピーブを詰めたカラムに注入し、1 6 . 5 時間かけてゆっくりと、2 5 に冷却する。

o - キシレンで溶出させると、室温ではじめの分画が得られる。カラム温度を 9 5 に昇温したのち、第 2 の分画を得る。2 5 ~ 9 5 で可溶なポリマー成分を单一の分画として集める。

温度を直線状に 9 5 ~ 1 2 5 に昇温しながら、o - キシレンで連続して溶出させる。1

昇温毎に、2 0 0 m l の溶液として回収されるそれぞれの分画を集め。次いで、ポリマー分画にアセトンを加えて析出させ、0 . 5 μ m の P T F E フィルターで濾過し、減圧下に 7 0 で乾燥し、重さを計量する。

#### 【 0 0 3 2 】

##### 実施例 1 、実施例 2 および比較例 1

実施例 1 および 2 のポリマーは、気相重合装置からなる設備において、連続式にプロピレンおよびエチレンを重合させることによって、製造される。触媒を気相重合装置に送り込んだ。後者は、2 つの相互に連結した円筒状の反応器、上昇管 1 および下降管 2 から構成された。高速液化条件は、気固相分離機から気体をリサイクルすることによって、反応器 1 にて確立した。

10

20

30

40

50

2つの反応器の脚部において気体組成を区別する方法は、「バリアー」供給であった。この流れは、降下管のより大きな上部に供給されるプロピレンであった。

【0033】

使用される触媒は、欧州特許出願A728769号の実施例5と同様にして製造される触媒成分から構成されるが、 $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 1C_2H_5OH$ の代わりに微細粒状の $MgCl_2 \cdot 1 \cdot 7C_2H_5OH$ を使用した。

そのような触媒成分には、外部ドナーとしてジシクロペンチルジメトキシランを使用し、さらにトリエチルアルミニウム(TEAL)を添加した。TEAL/触媒成分の重量比は5であり；TEAL/外部ドナーの重量比は4であった。他の操作条件および製造されたポリマーの特性を、表1に示す。

BOPPに対する従来のプロピレンポリマーの主要な特徴は、比較例1として表1に報告する。

【0034】

【表1】

実施例		1	2	比較例 1
第 1 成分				
温度	°C	85	85	-
スプリット	wt%	≈ 50	≈ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.001	0.001	-
第 2 成分				
スプリット	wt%	≈ 50	≈ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.01	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	1.5	1.8
C2-含量	wt%	1.4	1.3	0
キシレン不溶部	wt%	97.3	98.1	95.5
キシレン可溶部	wt%	2.7	1.9	4.5
25 ~ 95 °Cでの可溶画分	wt%	34.3	30.3	15.9
P.I.		4.42	4.43	4.8
曲げ弾性率	MPa	1500	1500	1600
D.S.C. 溶融温度	°C	158.7	158.6	165.1
D.S.C. 溶融エンタルピー	J/g	96.7	95.3	94.8
D.S.C. 固体温度	°C	106.6	107.4	112.6
キャストフィルム 50 ミクロン				
ヘーズ	%	8.5	8.4	-
グロス 60°	%	58.5	59	-
フィッシュアイ > 0.2mm	n°/m²	230	190	200
フィッシュアイ 0.5-0.7mm	n°/m²	4	4	2
フィッシュアイ 0.7-1.5mm	n°/m²	1	0	0
フィッシュアイ > 1.5mm	n°/m²	0	0	0

10

20

30

40

## 【 0 0 3 5 】

注 :

第 1 成分 = 降下管において製造されたポリマー

第 2 成分 = 上昇管において製造されたポリマー

分配比 = 製造されたポリマーの量 ;

wt % = 重量 % ;

C2 = エチレン ;

50

C<sub>3</sub> = プロピレン；

C<sub>2</sub>- / (C<sub>2</sub>- + C<sub>3</sub>-) = モノマー供給比

実施例のポリマーを、実験室用 TM-長の延伸機を使用して、異なる温度で2軸方向に延伸した。図1は、引伸し温度の関数として、TM-長のフィルム延伸機で測定される歩留まりにおいて、2軸応力を報告する。比較例1に対して、実施例1および2のポリマーは、歩留まりおよび下限の最小延伸温度において、2軸応力の実質的により低い値を示した。

### 【0036】

#### 実施例3～実施例5および比較例2

実施例1および2のポリマーは、実施例1および2と同様の条件下で製造する。他の操作条件および製造されたポリマーの特徴を表2および3に示す。

BOPPに対する従来のプロピレンポリマーの主な特徴を、比較例2として表2および3に報告する。

### 【0037】

#### 【表2】

実施例		3	4	5	比較例2
<b>第1成分</b>					
温度	°C	85	88	88	-
スプリット	wt%	≈50	≈50	≈50	-
C <sub>2</sub> -(C <sub>2</sub> -+C <sub>3</sub> -)	mol/mol	0.001	<0.001	<0.001	-
<b>第2成分</b>					
スプリット	wt% :	≈50	≈50	≈50	-
C <sub>2</sub> -(C <sub>2</sub> -+C <sub>3</sub> -)	mol/mol	0.013	0.015	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.7	2.0	1.7	1.8
C <sub>2</sub> -含量	wt%	1.1	1.6	1.2	≈0.6
キシレン不溶部	wt%	98.2	97.4	98.1	94.5
キシレン可溶部	wt%	1.8	2.6	1.9	5
I.V.	dL/g	2.58	2.45	2.37	-
P.I.		4.75	4.55	4.75	4.6
曲げ弾性率	MPa	1475	1255	1535	1385
D.S.C. 溶融温度	°C	159.2	157.5	160.2	161.7
D.S.C. 溶融エンタルピー	J/g	99.9	94.3	101.8	91.6
D.S.C. 固体温度	°C	109.8	104.3	107.8	107.1

### 【0038】

#### 【表3】

10

20

30

40

ポリマー の実施例	I.V.	以下の温度での可溶画分		T <sub>P</sub>
		25-95 °C	95-115 °C	
		(dl/g)	(wt%)	
3	2.58	22.6	76.1	107
4	2.45	50.9	48.0	105
5	2.37	27.2	71.1	106
比較例 2	-	27.6	67.6	107

10

20

30

40

50

## 【0039】

20 μmの厚みを有するA - B - A構造のBOPPフィルム試料を、これらの実施例のポリマーから製造した。

表層は、核と同じ樹脂から構成された。縦方向の引伸し率は5\*1.1であり、横方向の引伸し率は8.3~8.5であった。

様々な等級の加工性を規定するために、プロセス評価を実行した。各々の樹脂に対して、厚みプロファイル、伸縮性および加工中における破損量を測定した。

フィルムの特性を表4に示す。

## 【0040】

## 【表4】

ポリマー の実施例	MIN. PHT (°C)	膜厚 プロファイル (標準偏差)	ヤング係数 (MPa)		WVTR (g/m <sup>2</sup> /day)	OTR (cc/m <sup>2</sup> /day)	ヘーズ
			MD	TD			
3	150.5	0.028	5250±15	2390±20	4.9	1620	0.93±0.08
4	145	0.036	5040±35	2250±30	5.0	1970	0.64±0.08
5	139.5	0.030	4260±55	2050±20	6.2	2260	0.59±0.07
比較例 2	145	0.048	4760±50	2150±40	5.5	2210	0.67±0.05

## 【0041】

TDにおける最小のPHT(予熱温度)は、加工性を特定するために用いる主要パラメータである。最小PHTは、延伸バンドをもたずに破損前に達することができる、TD予備加熱域における最低の延伸温度である。低いPHTで加工できる等級はより良い加工性を有するというBOPPにおける一般的な認識がある。BOPP製造者は、この種の等級が一般に高速BOPPライン上でより良い性能を有することをまさに示す。

層厚みのプロファイルは、時間の関数としてフィルム(2)の層厚みの変異を監視することによって、チェックされた。層厚みの変異を、約30分という時間で、全ての実施例について記録した。報告されたデータに注目すると、本発明を表している全てのポリマーが基準物質(比較例2)のそれと比較して、より均一な層厚みプロファイルを有することが明らかである。

## 【0042】

この研究に提供された全ての材料について、破損は観察されなかった。

フィルム特性試験は、光学的、機械的およびバリアー特性の測定を含む。

フィルムの機械的性質をMDおよびTDにおいて測定した。ASTM 882に従って、インストロン(Instron)について作業を実施した。酸素透過率(OTR)および

水・蒸気透過率（W V T R）を、この研究に提供された全ての樹脂について測定した。O T Rを、湿度60～70%、室温23で測定した。W V T Rは、相対湿度90%以外は、同じ試験条件で決定された。

実施例4のポリマーは、最良の全体としての加工性能を示し、比較例2の場合にほぼ合わせられる機械特性およびバリアー特性を示した。

実施例3および5のポリマーは、より良い機械特性およびバリアー特性を有し、比較例2のそれらと同様の加工温度を示した。実施例2～4のポリマーを比較例2と比較すると、より均一な層厚み性能を示した。

#### 【0043】

#### 実施例6および比較例3

10

実施例6のポリマーは、実施例1および2と同じ条件下で製造する。

他の操作条件および製造したポリマーの特性を、表5に示す。

B O P Pに対する従来のプロピレンポリマーの主要な特徴は、比較例3として表5に報告される。

#### 【0044】

#### 【表5】

実施例		6	比較例 3
<b>第 1 成分</b>			
温度	°C	85	-
スプリット	wt%	≤ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.001	-
<b>第 2 成分</b>			
スプリット	wt%	≤ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	3.5
C2-含量	wt%	1.4	0
キシレン不溶部	wt%	97.3	95.5
キシレン可溶部	wt%	2.7	4.5
25 ~ 95 °Cでの可溶画分	wt%	34.3	21
P.I.		4.42	5.5
曲げ弾性率	MPa	1500	1490
D.S.C. 溶融温度	°C	158.7	160.4
D.S.C. 溶融エンタルピー	J/g	96.7	95.2
D.S.C. 固体温度	°C	106.6	107.7
キャストフィルム 50 ミクロン			
ヘーズ	%	8.5	16.7
グロス 60°	%	58.5	34.4
フィッシュアイ > 0.2mm	n°/m²	230	200
フィッシュアイ 0.5~0.7mm	n°/m²	4	2
フィッシュアイ 0.7~1.5mm	n°/m²	1	0
フィッシュアイ > 1.5mm	n°/m²	0	0

## 【 0 0 4 5 】

実施例 1において報告されたそれと同様の試行が、BOPP パイロットラインで実行された。比較例 3に対して、実施例 6 のポリマーは、わずかに低い最小予熱温度を示し、さらに機械的および光学的特性を改善した。比較例 1に対して、実施例 6 のポリマーは、同様の機械的特性および実質的に低い最小予熱温度を示した。

このように、本発明のフィルムに用いたポリマーは、実質的に同じ MFR を有する従来のポリマーと比較して、そこから作られる延伸したフィルムの昇温延伸作用と機械特性との

10

20

30

40

50

間の実質的に改善したバランスを提供する。

結果は表 6 に報告されるが、そこには比較例 1 のポリマーと同じ条件下に加工することによって得られるフィルムの特性もまた報告されている。

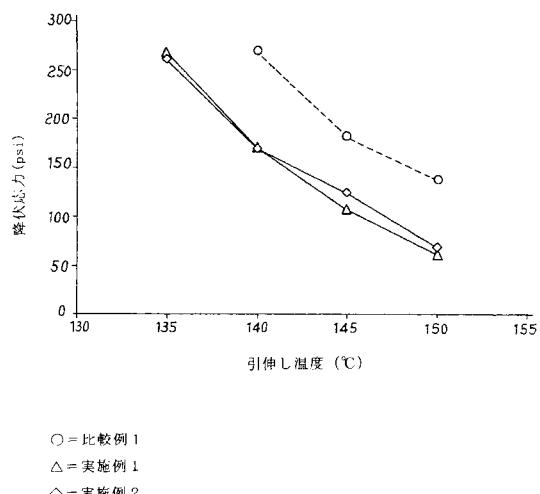
【0046】

【表 6】

ポリマー の実施例	MIN. PHT (°C)	ヤング係数 (MPa)		ヘーズ
		MD	TD	
6	150	2036	3566	1.03
比較例 1	154	2026	3617	-
比較例 3	152	2022	3392	1.36

10

【図 1】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
25 July 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/057342 A2(51) International Patent Classification\*: C08J 5/18 //  
C08L 23/14

(IT). LONARDO, Angelo [IT/IT]; Via Carri, 5, I-44100 Ferrara (IT); MEI, Gabriele [IT/IT]; Via Beata Lucia da Nanni 3, I-44100 Ferrara (IT).

(21) International Application Number: PCT/EP01/14668

(74) Agents: GAVERNI, Gaetano et al., Basell Poliolefine Italia S.p.A., Intellectual Property, Via Pergolesi 25, I-20124 Milano (IT).

(22) International Filing Date:  
13 December 2001 (13.12.2001)(81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, CO, CZ,  
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, US, ZA.

(25) Filing Language: English

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IL, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Publication Language: English

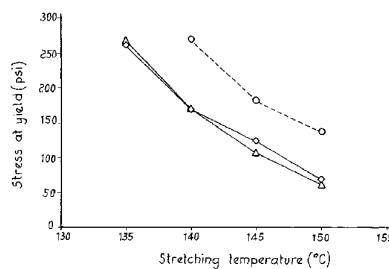
(85) Declarations under Rule 4.17:  
as to applicant's entitlement to apply for and be granted a  
patent (Rule 4.17(i)) for all designations  
of inventors (Rule 4.17(iv)) for US only(30) Priority Data:  
002004740.5 22 December 2000 (22.12.2000) EP(86) Published:  
— without international search report and to be republished  
upon receipt of that report(71) Applicant (for all designated States except US): BASELL  
POLIOLEFINE ITALIA S.P.A. [IT/IT]; Via Pergolesi 25,  
20124 Milano (IT).

{Continued on next page}

(54) Title: BIORIENTED POLYPROPYLENE FILMS



WO 02/057342 A2



○ = Comp.1  
□ = Ex.1  
◇ = Ex.2

(57) Abstract: Bioriented polypropylene films (BOPP) wherein at least one layer comprises a propylene polymer containing at least 0.8% by weight of ethylene and optionally one or more C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>α-olefins, or a propylene polymer composition containing at least 0.8% by weight of one or more comonomers selected from ethylene and more C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>α-olefins, and having the following features: 1) a melting temperature of 155°C or higher; 2) a content of fraction soluble in xylene at room temperature lower than 3% by weight and a value of the ratio of the polymer fraction collected at the temperature range from 25°C to 95°C (by TRLF) to the said xylene soluble fraction higher than 8.

---

**WO 02/057342 A2**

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

**"BIORIENTED POLYPROPYLENE FILMS"**

The present invention relates to improved biaxiently oriented polypropylene films (BOPP) based on a particular kind of propylene polymer or polymer composition.

Compared to BOPPs made of propylene homopolymers and copolymers with similar MFR, the films of the invention provide a better balance of elevated temperature draw characteristics and physical properties. Thus, at the same or even lower stretching temperature, the oriented films of the invention exhibit improved properties such as stiffness and oxygen barrier.

Moreover, when copolymer compositions are used for BOPPs according to the existing art, they are typically used for the layers to be heat-sealed (surface layers), and good properties (in particular heat-sealing properties) are generally obtained at elevated contents of the fraction soluble in hydrocarbon solvents, as shown for example in US A 5,780,168. However, elevated solvent-soluble contents make the film unsuitable for use in food packaging.

It has now been found that by properly selecting some intrinsic properties of the propylene polymer material, BOPPs with excellent properties and low solvent-soluble contents are obtained.

Therefore the present invention provides biaxiently oriented polypropylene films (BOPP) wherein at least one layer comprises a propylene polymer containing at least 0.8% by weight of ethylene and optionally one or more C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -olefins, or a propylene polymer composition containing at least 0.8% by weight of one or more comonomers selected from ethylene and C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -olefins, and having the following features:

- 1) a melting temperature of 155 °C or higher;
- 2) a content of fraction soluble in xylene at room temperature (about 25 °C) lower than 3% by weight, preferably lower than 2.5% by weight, and a value of the ratio of the polymer fraction collected at the temperature range from 25°C to 95°C (by TREF: temperature rising elution fractionation with xylene) to the said xylene soluble fraction, higher than 8 wt%/wt%, preferably higher than 10, wt%/wt%, more preferably higher than 12 wt%/wt%.

In a preferred embodiment, at least one layer is substantially made of the said propylene polymer or propylene polymer composition.

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

The said propylene polymer is a random copolymer (I) containing such an amount of comonomer(s) as to have a melting temperature (measured by DSC, i.e. Differential Scanning Calorimetry) of 155 °C or higher. When only ethylene is present as the comonomer, it is generally within 0.8 and 1.5% by weight with respect to the weight of the polymer. When C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins are present, they are generally within 1 and 4 wt% by weight with respect to the weight of the polymer.

Particularly preferred is a propylene polymer composition (II) comprising a first propylene (co)polymer (where the copolymer is a random copolymer) with an ethylene content between 0 and 1.5% by weight, and a second propylene random copolymer with an ethylene content between 0.8 and 5% by weight, the weight ratio of the second copolymer to the first (co)polymer being in the range from about 20:80 to about 80:20, preferably from 30:70 to 70:30, and the difference in the ethylene content between the two being preferably from 1 to 4 percentage units with respect to the weight of the (co)polymer concerned; or another propylene polymer composition (II) comprising a first propylene (co)polymer (where the copolymer is a random copolymer) with a comonomer content between 0 and 2% by weight, and a second propylene random copolymer with a comonomer content between 1.5 and 12% by weight, the weight ratio of the second copolymer to the first (co)polymer being in the range from about 20:80 to about 80:20, preferably from 30:70 to 70:30, and the difference in the comonomer content between the two being preferably from 1.5 to 10 percentage units with respect to the weight of the (co)polymer concerned, wherein the said comonomer is selected from C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins and mixtures thereof, with ethylene optionally being present.

The present invention also relates to the said propylene polymer compositions.

Preferably the Melt Flow Rate (MFR according to ISO 1133, 230 °C, 2.16 Kg load) of the said propylene polymer or polymer composition goes from 1 to 10 g/10 min., more preferably from 1 to 4 g/10 min..

Other preferred features for the compositions to be used for the films the present invention are:

Polydispersity Index (PI): from 3.5 to 7, more preferably from 3.8 to 5

The MFR values of the first propylene (co) polymer in composition (II) and of the second propylene random copolymer in composition (II) can be similar or substantially different.

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

In a particular embodiment of the present invention the MFR value of the first propylene (co) polymer is lower than that of the second propylene random copolymer and the difference in the MFR values being preferably greater than 5 g/10min...

The C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -olefins, that may be present as comonomers in the said propylene polymer or polymer composition, are represented by the formula CH<sub>2</sub>=CHR, wherein R is an alkyl radical, linear or branched, with 2-8 carbon atoms or an aryl (in particular phenyl) radical.

Examples of said C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -olefins are 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene and 1-octene. Particularly preferred is 1-butene.

The compositions of the present invention can be prepared by polymerization in one or more polymerization steps. Such polymerization is carried out in the presence of stereospecific Ziegler-Natta catalysts. An essential component of said catalysts is a solid catalyst component comprising a titanium compound having at least one titanium-halogen bond, and an electron-donor compound, both supported on a magnesium halide in active form. Another essential component (co-catalyst) is an organoaluminum compound, such as an aluminum alkyl compound.

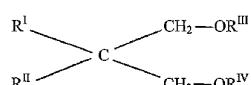
An external donor is optionally added.

The catalysts generally used in the process of the invention are capable of producing polypropylene with an Isotacticity Index greater than 90%, preferably greater than 95%.

Catalysts having the above mentioned characteristics are well known in the patent literature; particularly advantageous are the catalysts described in US patent 4,399,054 and European patent 45977. Other examples can be found in US patent 4,472,524.

The solid catalyst components used in said catalysts comprise, as electron-donors (internal donors), compounds selected from the group consisting of ethers, ketones, lactones, compounds containing N, P and/or S atoms, and esters of mono- and dicarboxylic acids.

Particularly suitable electron-donor compounds are 1,3-diethers of formula:



wherein R<sup>I</sup> and R<sup>II</sup> are the same or different and are C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> cycloalkyl or C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> aryl radicals; R<sup>III</sup> and R<sup>IV</sup> are the same or different and are C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radicals; or are

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

the 1,3-diethers in which the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure made up of 5, 6, or 7 carbon atoms, or of 5-n or 6-n' carbon atoms, and respectively n nitrogen atoms and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2 and n' is 1, 2, or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic structure), and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures and substituted with one or more of the above mentioned substituents that can also be bonded to the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

Ethers of this type are described in published European patent applications 361493 and 728769.

Representative examples of said diethers are 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxypropane, 9,9-bis (methoxymethyl) fluorene.

Other suitable electron-donor compounds are phthalic acid esters, such as diisobutyl, dioctyl, diphenyl and benzylbutyl phthalate.

The preparation of the above mentioned catalyst components is carried out according to various methods.

For example, a  $MgCl_2 \cdot nROH$  adduct (in particular in the form of spheroidal particles) wherein n is generally from 1 to 3 and ROH is ethanol, butanol or isobutanol, is reacted with an excess of  $TiCl_4$  containing the electron-donor compound. The reaction temperature is generally from 80 to 120 °C. The solid is then isolated and reacted once more with  $TiCl_4$ , in the presence or absence of the electron-donor compound, after which it is separated and washed with aliquots of a hydrocarbon until all chlorine ions have disappeared.

In the solid catalyst component the titanium compound, expressed as Ti, is generally present in an amount from 0.5 to 10% by weight. The quantity of electron-donor compound which remains fixed on the solid catalyst component generally is 5 to 20% by moles with respect to the magnesium dihalide.

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

The titanium compounds which can be used for the preparation of the solid catalyst component are the halides and the halogen alcoholates of titanium. Titanium tetrachloride is the preferred compound.

The reactions described above result in the formation of a magnesium halide in active form. Other reactions are known in the literature, which cause the formation of magnesium halide in active form starting from magnesium compounds other than halides, such as magnesium carboxylates.

The active form of magnesium halide in the solid catalyst component can be recognized by the fact that in the X-ray spectrum of the catalyst component the maximum intensity reflection appearing in the spectrum of the nonactivated magnesium halide (having a surface area smaller than  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) is no longer present, but in its place there is a halo with the maximum intensity shifted with respect to the position of the maximum intensity reflection of the nonactivated magnesium dihalide, or by the fact that the maximum intensity reflection shows a width at half-peak at least 30% greater than the one of the maximum intensity reflection which appears in the spectrum of the nonactivated magnesium halide. The most active forms are those where the above mentioned halo appears in the X-ray spectrum of the solid catalyst component.

Among magnesium halides, the magnesium chloride is preferred. In the case of the most active forms of magnesium chloride, the X-ray spectrum of the solid catalyst component shows a halo instead of the reflection which in the spectrum of the nonactivated chloride appears at  $2.56 \text{ \AA}$ .

The Al-alkyl compounds used as co-catalysts comprise the Al-trialkyls, such as Al-triethyl, Al-triisobutyl, Al-tri-n-butyl, and linear or cyclic Al-alkyl compounds containing two or more Al atoms bonded to each other by way of O or N atoms, or  $\text{SO}_4$  or  $\text{SO}_3$  groups.

The Al-alkyl compound is generally used in such a quantity that the Al/Ti ratio be from 1 to 1000.

The electron-donor compounds that can be used as external donors include aromatic acid esters such as alkyl benzoates, and in particular silicon compounds containing at least one Si-OR bond, where R is a hydrocarbon radical.

Examples of silicon compounds are (tert-butyl)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (cyclohexyl) (methyl) Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (phenyl)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and (cyclopentyl)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 1,3-diethers having the

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

formulae described above can also be used advantageously. If the internal donor is one of these diethers, the external donors can be omitted.

In particular, even if many other combinations of the previously said catalyst components may allow to obtain polymers and polymer compositions having the previously said features 1) and 2), the random copolymers are preferably prepared by using catalysts containing a phthalate as inside donor and (cyclopentyl)<sub>2</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as outside donor, or the said 1,3-diethers as inside donors.

As previously said, the polymerization process can be carried out in one or more steps. In the case of composition (II), it can be carried out in at least two sequential steps, wherein the first propylene (co)polymer and the second propylene random copolymer are prepared in separate subsequent steps, operating in each step, except the first step, in the presence of the polymer formed and the catalyst used in the preceding step. Clearly, when the composition (II) contains additional (co)polymers, it becomes necessary to add further polymerization steps to produce them. The said polymerization steps can be carried out in separate reactors, or in one or more reactors where gradients of monomer concentrations and polymerization conditions are generated. The catalyst is generally added only in the first step, however its activity is such that it is still active for all the subsequent step(s).

The regulation of the molecular weight is carried out by using known regulators, hydrogen in particular.

By properly dosing the concentration of the molecular weight regulator in the relevant steps, the previously described MFR values are obtained.

The whole polymerization process, which can be continuous or batch, is carried out following known techniques and operating in liquid phase, in the presence or not of inert diluent, or in gas phase, or by mixed liquid-gas techniques.

Reaction time, pressure and temperature relative to the two steps are not critical, however it is best if the temperature is from 20 to 100 °C. The pressure can be atmospheric or higher.

The catalysts can be pre-contacted with small amounts of olefins (prepolymerization).

It is also possible to employ a process for the catalytic polymerization in the gas-phase carried out in at least two interconnected polymerization zones, the process comprising feeding one or more monomers to said polymerization zones in the presence of catalyst under reaction conditions and collecting the polymer product from said polymerization zones, in which process the growing polymer particles flow upward through one of said

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

polymerization zones (riser) under fast fluidisation conditions, leave said riser and enter another polymerization zone (downcomer) through which they flow downward under the action of gravity, leave said downcomer and are reintroduced into the riser, thus establishing a circulation of polymer between the riser and the downcomer, the process being optionally characterised in that:

- means are provided which are capable of totally or partially preventing the gas mixture present in the riser from entering the downcomer, and
- a gas and/or liquid mixture having a composition different from the gas mixture present in the riser is introduced into the downcomer.

Such polymerization process is illustrated in WO 00/02929.

According to a particularly advantageous embodiment of this process, the introduction into the downcomer of the said gas and/or liquid mixture having a composition different from the gas mixture present in the riser is effective in preventing the latter mixture from entering the downcomer.

The composition (II) can also be obtained by preparing separately the said (co)polymers by operating with the same catalysts and substantially under the same polymerization conditions as previously explained (except that the said (co)polymers will be prepared in separate polymerization steps) and then mechanically blending said (co)polymers in the molten state. Conventional mixing apparatuses, like screw extruders, in particular twin screw extruders, can be used.

The propylene polymers and propylene polymer compositions used for the films of the present invention can also contain additives commonly employed in the art, such as antioxidants, light stabilizers, heat stabilizers, nucleating agents, colorants and fillers.

In particular, the addition of nucleating agents brings about a considerable improvement in important physical-mechanical properties, such as Flexural Modulus, Heat Distortion Temperature (HDT), tensile strength at yield and transparency.

Typical examples of nucleating agents are the p-tert.-butyl benzoate and the 1,3- and 2,4-dibenzylidenesorbitols.

The nucleating agents are preferably added in quantities ranging from 0.05 to 2% by weight, more preferably from 0.1 to 1% by weight with respect to the total weight.

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

The addition of inorganic fillers, such as talc, calcium carbonate and mineral fibers, also brings about an improvement to some mechanical properties, such as Flexural Modulus and HDT. Talc can also have a nucleating effect.

The application sector of the present invention is that of biaxially stretched films, frequently called BOPP (biaxially oriented polypropylene) films.

The films of the present invention can be prepared with the well known processes for the preparation of BOPPs, for example tentering or bubble blowing.

In the tentering process, the molten polymer materials are forced in continuous through a narrow slit. The extruded molten material is pulled away from the slit and cooled, then heated again and stretched both in the Machine Direction (MD), generally using heated rolls, and in the Transverse Direction (TD) with a tenter-frame.

In the bubble blowing process the molten polymer materials are forced through a circular shaped slit to form a tube. The film can be stretched contemporaneously in Machine and Transverse Direction.

In both processes the film can be finally subjected to an annealing (heat set) treatment.

The thickness of the films of the present invention is generally below 250 µm, preferably below 100 µm. They can be monolayer or multilayer films.

In the multilayer films, it is preferable that at least the base layer (also called "support layer") comprise the said propylene polymer or propylene polymer composition having the features 1) and 2). The other layer may comprise other kinds of polymers.

Examples of olefin polymers that can be used for the other layers are polymers or copolymers, and their mixtures, of  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  olefins where R is a hydrogen atom or a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl radical.

Particularly preferred are the following polymers:

- a) isotactic or mainly isotactic propylene homopolymers, and homopolymers or copolymers of ethylene, like HDPE, LDPE, LLDPE;
- b) crystalline copolymers of propylene with ethylene and/or C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -olefins, such as for example 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, wherein the total comonomer content ranges from 0.05% to 20% by weight with respect to the weight of the copolymer, or mixtures of said copolymers with isotactic or mainly isotactic propylene homopolymers;

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

- c) elastomeric copolymers of ethylene with propylene and/or a C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -olefin, optionally containing minor quantities (in particular, from 1% to 10% by weight) of a diene, such as butadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, ethylidene-1-norbornene;
- d) heterophasic copolymers comprising a propylene homopolymer and/or one of the copolymers of item b), and an elastomeric fraction comprising one or more of the copolymers of item c), typically prepared according to known methods by mixing the components in the molten state, or by sequential polymerization, and generally containing the said elastomeric fraction in quantities from 5% to 80% by weight;
- e) 1-butene homopolymers or copolymers with ethylene and/or other  $\alpha$ -olefins.

Examples of polymers different from polyolefins, employable for the other layers, are polystyrenes, polyvinylchlorides, polyamides, polyesters and polycarbonates.

Finally, the films of the present invention can undergo a series of subsequent operations, such as:

surface embossing, by heating the surface compressing it against the embossing roller;  
printing, after having made the surface ink sensitive through oxidizing (for instance flame) or ionizing treatments (for instance corona discharge treatment);  
coupling with fabric or film, particularly polypropylene, by heating of the surfaces and compression;  
coextrusion with other polymeric or metallic materials (e.g. aluminum film);  
plating treatments (depositing a layer of aluminum through evaporation under vacuum, for example);  
application of an adhesive layer on one of the two faces of the film, thus producing an adhesive film.

Depending upon the specific kind of film and final treatment, the films of the present invention can find many uses, the most important of which is goods and food packaging.

The following examples are given to illustrate the present invention without limiting purpose.

The data relating to the polymeric materials and the films of the examples are determined by way of the methods reported below.

- MFR: ISO 1133, 230 °C, 2.16 Kg;
- Melting temperature, melting enthalpy and solidification temperature: by DSC with a temperature variation of 20 °C per minute;

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

- ethylene content: by IR spectroscopy;
- Flexural Modulus: ISO 178;

Polydispersity Index (PI): measurement of molecular weight distribution of the polymer. To determine the PI value, the modulus separation at low modulus value, e.g. 500 Pa, is determined at a temperature of 200 °C by using a RMS-800 parallel plates rheometer model marketed by Rheometrics (USA), operating at an oscillation frequency which increases from 0.01 rad/second to 100 rad/second. From the modulus separation value, the PI can be derived using the following equation:

$$\text{PI} = 54.6 \times (\text{modulus separation})^{1.76}$$

wherein the modulus separation (MS) is defined as:

$$\text{MS} = (\text{frequency at } G' = 500 \text{ Pa}) / (\text{frequency at } G'' = 500 \text{ Pa})$$

wherein  $G'$  is the storage modulus and  $G''$  is the low modulus.

Fractions soluble and insoluble in xylene at 25 °C: 2.5 g of polymer are dissolved in 250 ml of xylene at 135 °C under agitation. After 20 minutes the solution is allowed to cool to 25 °C, still under agitation, and then allowed to settle for 30 minutes. The precipitate is filtered with filter paper, the solution evaporated in nitrogen flow, and the residue dried under vacuum a 80 °C until constant weight is reached. Thus one calculates the percent by weight of polymer soluble and insoluble at room temperature (25 °C).

#### TREF

About 1 g of sample is dissolved in 200 mL of o-xylene, stabilized with 0.1 g/L of Irganox 1010 (pentaerytrityl tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate]). The dissolution temperature is in the range of 125-135°C. The resulting solution is poured off into a column packed with glass beads and subsequently cooled down slowly in 16.5 h to 25°C.

The first fraction is obtained at room temperature eluting with o-xylene. The second fraction is collected after having raised the column temperature up to 95°C. The polymer component soluble between 25 and 95°C is collected as a single fraction.

The successive fractions are eluted with o-xylene while the temperature is raised linearly between 95 and 125°C. Each fraction, recovered as a 200 mL solution, is collected at 1°C temperature increments. The polymer fractions are subsequently precipitated with acetone, filtered on a 0.5 µm PTFE filter, dried under vacuum at 70°C, and weighted.

#### Examples 1 and 2 and Comp. Example 1

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

The polymers of Examples 1 and 2 are prepared by polymerizing propylene and ethylene under continuous conditions in a plant comprising a gas phase polymerisation apparatus.

The catalyst was sent to the gas phase polymerisation apparatus. The latter comprised two interconnected cylindrical reactors, riser 1 and downcomer 2. Fast fluidisation conditions were established in reactor 1 by recycling gas from the gas-solid separator.

The way to differentiate the gas composition in the two reactor legs was the "barrier" feed. This stream was propylene fed in the larger upper part of the downcomer.

The catalyst employed comprised a catalyst component prepared by analogy with Example 5 of EP A 728 769, but using microspherical  $MgCl_2 \cdot 1.7 C_2H_5OH$  instead of  $MgCl_2 \cdot 2.1 C_2H_5OH$ .

Such catalyst component was used with dicyclopentyldimethoxysilane as external donor and with triethylaluminium (TEAL). The weight ratio TEAL/catalyst component was 5; the weight ratio TEAL/external donor was 4. Other operative conditions and the characteristics of the produced polymers are indicated in Table 1.

The main features of a conventional propylene polymer for BOPP are reported in Table 1 under Comp. 1.

Table 1

Ex.		1	2	Comp. 1
<b>1<sup>st</sup> component</b>				
Temperature	°C	85	85	-
Split	wt%	≈ 50	≈ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.001	0.001	-
<b>2<sup>nd</sup> component</b>				
Split	wt%	≈ 50	≈ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.01	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	1.5	1.8
C2- content	wt%	1.4	1.3	0
Xylene insoluble	wt%	97.3	98.1	95.5
Xylene soluble	wt%	2.7	1.9	4.5
Soluble fraction at the temperature: 25-95 °C	wt%	34.3	30.3	15.9
P.I.		4.42	4.43	4.8
Flexural Modulus	MPa	1500	1500	1600
D.S.C. Melting temperature	°C	158.7	158.6	165.1
D.S.C. Melting enthalpy	J/g	96.7	95.3	94.8
D.S.C. Solidific. Temperature	°C	106.6	107.4	112.6
Cast film 50 micron				
Haze	%	8.5	8.4	-
Gloss 60°	%	58.5	59	-
Fish eyes >0.2 mm	n°/m <sup>2</sup>	230	190	200
Fish eyes 0.5-0.7 mm	n°/m <sup>2</sup>	4	4	2
Fish eyes 0.7-1.5 mm	n°/m <sup>2</sup>	1	0	0
Fish eyes >1.5 mm	n°/m <sup>2</sup>	0	0	0

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

**Note:**1<sup>st</sup> component = polymer produced in downcomer;2<sup>nd</sup> component = polymer produced in riser;

Split = amount of polymer produced;

wt% = % by weight;

C2- = ethylene;

C3- = propylene;

C2-/(C2+C3) = monomer feed ratio.

The polymers of the examples were biaxially stretched at different temperatures on a laboratory TM long stretcher. Figure 1 reports the biaxial stress at yield measured at the TM-long film stretcher as a function of the stretching temperature. With respect to Comp. 1, the polymers of Ex. 1 and 2 showed substantially lower values of the biaxial stress at yield and a lower minimum stretching temperature.

**Ex. 3 to 5 and Comp. 2**

The polymers of Examples 1 and 2 are prepared under the same conditions as in Ex. 1 and 2. Other operative conditions and the characteristics of the produced polymers are indicated in Tables 2 and 3.

The main features of a conventional propylene polymer for BOPP are reported in Tables 2 and 3 under Comp. 2.

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

Table 2

Example		3	4	5	Comp. 2
<b>1<sup>st</sup> component</b>					
Temperature	°C	85	88	88	-
Split	wt%	≥ 50	≥ 50	≥ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.001	< 0.001	< 0.001	-
<b>2<sup>nd</sup> component</b>					
Split	wt% :	≥ 50	≥ 50	≥ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.013	0.015	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.7	2.0	1.7	1.8
C2- content	wt%	1.1	1.6	1.2	≥ 0.6
Xylene insoluble	wt%	98.2	97.4	98.1	94.5
Xylene soluble	wt%	1.8	2.6	1.9	5
I.V.	dl/g	2.58	2.45	2.37	-
P.I.		4.75	4.55	4.75	4.6
Flexural Modulus	MPa	1475	1255	1535	1385
D.S.C. Melting Temperature	°C	159.2	157.5	160.2	161.7
D.S.C. Melting enthalpy	J/g	99.9	94.3	101.8	91.6
D.S.C. Solidific. Temperature	°C	109.8	104.3	107.8	107.1

Table 3

Polymer of Ex.	I.V.	Soluble fraction at the temperature:			T <sub>p</sub>
		25-95 °C		95-115 °C	
		(dl/g)	(wt%)	(wt%)	(°C)
3	2.58	22.6	76.1	76.1	107
4	2.45	50.9	48.0	48.0	105
5	2.37	27.2	71.1	71.1	106
Comp. 2	-	27.6	67.6	67.6	107

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

A-B-A structured BOPP film samples with a thickness of 20 $\mu$ m were made with the polymers of these examples. The skin layers consisted of the same resin as the core. The machine direction stretching ratio was 5 \* 1.1 and the transverse direction stretch ratio was between 8.3 and 8.5.

In order to define the processability of the various grades a process evaluation was carried out. For each resin the thickness profile, stretchability and the amount of breakages during processing were determined.

The properties of the films are shown in Table 4.

Table 4

Polymer of Ex.	MIN. PHT (°C)	Thickness Profile (Standard Deviation)	Young Modulus (MPa) MD TD	WVTR (g/m <sup>2</sup> /day)	OTR (cc/m <sup>2</sup> /day)	Haze
3	150.5	0.028	5250±15 2390±20	4.9	1620	0.93±0.08
4	145	0.036	5040±35 2250±30	5.0	1970	0.64±0.08
5	139.5	0.030	4260±55 2050±20	6.2	2260	0.59±0.07
Comp. 2	145	0.048	4760±50 2150±40	5.5	2210	0.67±0.05

The min. PHT (pre heating temperature) in TD is a key parameter used to specify the processability. The minimum PHT is the lowest stretching temperature in the TD preheating zone which can be reached before breakage without having stretching bands. There is a general perception in BOPP that a grade which can be processed at low PHT's has a better processability. BOPP producers even indicate that such grades would generally have a better performance on high speed BOPP lines.

The thickness profile was checked by monitoring the thickness variation of the film ( $2\sigma$ ) in function of the time. The thickness variation was recorded for all the examples during a period of approximately 30 minutes. Looking at the data reported it is clear that all the polymers representing the invention had a more uniform thickness profile compared to that of the reference material (Comp. 2).

No breakages were observed for all the materials submitted to this study.

The film characterisation includes the determination of the optical, mechanical and barrier properties.

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

The mechanical properties of the film were measured in MD and TD. The work was done on an Instron according to ASTM 882. The Oxygen (OTR) and the Water Vapour Transmission Rate (WVTR) were determined on all resins submitted to this study. The OTR was measured at an ambient temperature of 23°C with a humidity degree of 60-70%. The WVTR is determined at the same test conditions but with a relative humidity of 90%.

The polymer of Ex. 4 showed the best overall processability performance and had mechanical and barrier properties almost aligned with those of Comp. 2.

The polymers of Ex. 3 and 5 had processing temperatures similar to those of Comp. 2, with better mechanical and barrier properties. The polymers of Ex. 2 to 4 showed in comparison with Comp. 2 a more uniform thickness profile.

Ex. 6 and Comp. 3

The polymer of Ex. 6 is prepared under the same conditions as in Ex. 1 and 2.

Other operative conditions and the characteristics of the produced polymers are indicated in Table 5.

The main features of a conventional propylene polymer for BOPP are reported in Table 5 under Comp. 3.

Table 5

Ex.		6	Comp. 3
<b>1<sup>st</sup> component</b>			
Temperature	°C	85	-
Split	wt%	≤ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.001	-
<b>2<sup>nd</sup> component</b>			
Split	wt%	≤ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	3.5
C2- content	wt%	1.4	0
Xylene insoluble	wt%	97.3	95.5
Xylene soluble	wt%	2.7	4.5
Soluble fraction at the temperature: 25-95 °C	wt%	34.3	21
P.I.		4.42	5.5
Flexural Modulus	MPa	1500	1490
D.S.C. Melting temperature	°C	158.7	160.4
D.S.C. Melting enthalpy	J/g	96.7	95.2
D.S.C. Solidific. Temperature	°C	106.6	107.7
Cast film 50 micron			
Haze	%	8.5	16.7
Gloss 60°	%	58.5	34.4
Fish eyes >0.2 mm	n°/m <sup>2</sup>	230	200
Fish eyes 0.5-0.7 mm	n°/m <sup>2</sup>	4	2
Fish eyes 0.7-1.5 mm	n°/m <sup>2</sup>	1	0
Fish eyes >1.5 mm	n°/m <sup>2</sup>	0	0

WO 02/057342

PCT/EP01/14668

A trial similar to that reported in Ex. 1 was carried out at a BOPP pilot line. With respect to Comp. 3, the polymer of Ex. 6 showed a slightly lower minimum pre-heating temperature and improved mechanical and optical properties. With respect to Comp. 1, the polymer of Ex. 6 showed similar mechanical properties and a substantially lower minimum pre-heating temperature.

Thus, the polymers used of the films of the invention, compared to conventional polymers of substantially the same MFR, provide a substantially improved balance of elevated temperature drawing behaviour and mechanical properties of oriented film made therefrom.

The results are reported in Table 6 wherein also the properties of a film obtained by processing, under the same conditions, the polymer of Comp. 1 are reported.

Table 6

Polymer of Ex.	MIN. PHT (°C)	Young Modulus (MPa)		Haze
		MD	TD	
6	150	2036	3566	1.03
Comp. 1	154	2026	3617	-
Comp. 3	152	2022	3392	1.36

**CLAIMS**

- 1 Biaxially oriented polypropylene film (BOPP) wherein at least one layer comprises a propylene polymer containing at least 0.8% by weight of ethylene and optionally one or more C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins, or a propylene polymer composition containing at least 0.8% by weight of one or more comonomers selected from ethylene and C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins, said polymer or polymer composition having the following features:
  - 1) a melting temperature of 155 °C or higher;
  - 2) a content of fraction soluble in xylene at room temperature (about 25 °C) lower than 3% by weight, and a value of the ratio of the polymer fraction collected in the temperature range from 25°C to 95°C to the fraction soluble in xylene at room temperature higher than 8 wt%/wt%.
2. The BOPP of claim 1, wherein the Melt Flow Rate (MFR according to ISO 1133, 230 °C, 2.16 Kg load) of the said propylene polymer or polymer composition is from 1 to 10 g/10 min.
3. The BOPP of claim 1, wherein at least one layer comprises a propylene random copolymer (I) in which, when only ethylene is present as the comonomer, it is within 0.8 and 1.5% by weight with respect to the weight of the polymer, when C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins are present, they are generally within 1 and 4 wt% by weight with respect to the weight of the polymer.
4. The BOPP of claim 1, wherein at least one layer comprises a propylene polymer composition (II) comprising a first propylene (co)polymer (where the copolymer is a random copolymer) with an ethylene content between 0 and 1.5% by weight, and a second propylene random copolymer with an ethylene content between 0.8 and 5% by weight, the weight ratio of the second copolymer to the first (co)polymer being in the range from about 20:80 to about 80:20, and the difference in the ethylene content between the two being preferably from 1 to 4 percentage units with respect to the weight of the (co)polymer concerned.
5. The BOPP of claim 1, wherein at least one layer comprises a propylene polymer composition (II) comprising a first propylene (co)polymer (where the copolymer is a random copolymer) with a comonomer content between 0 and 2% by weight, and a second propylene random copolymer with a comonomer content between 1.5 and 12% by weight, the weight ratio of the second copolymer to the first (co)polymer

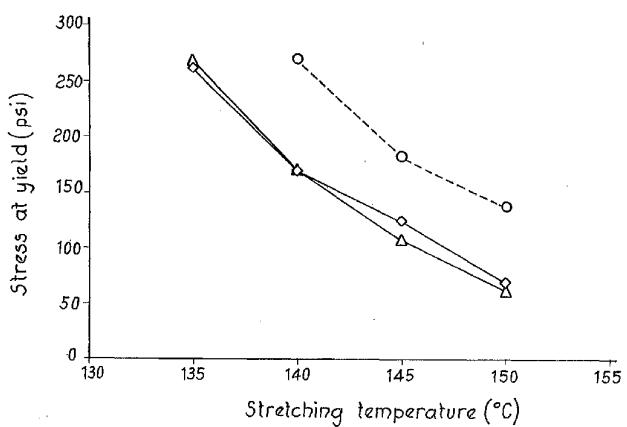
WO 02/057342

PCT/EP01/14668

being in the range from about 20:80 to about 80:20, and the difference in the comonomer content between the two being preferably from 1.5 to 10 percentage units with respect to the weight of the (co)polymer concerned, wherein the said comonomer is selected from C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins and mixtures thereof, with ethylene optionally being present.

6. A propylene polymer composition comprising a first propylene (co)polymer (where the copolymer is a random copolymer) with an ethylene content between 0 and 1.5% by weight, and a second propylene random copolymer with an ethylene content between 0.8 and 5% by weight, the weight ratio of the second copolymer to the first (co)polymer being in the range from about 20:80 to about 80:20, and the difference in the ethylene content between the two being preferably from 1 to 4 percentage units with respect to the weight of the (co)polymer concerned, said composition having the following features:
  - 1) a melting temperature of 155 °C or higher;
  - 2) a content of fraction soluble in xylene at room temperature (about 25 °C) lower than 3% by weight, and a value of the ratio of the polymer fraction collected in the temperature range from 25°C to 95°C to the fraction soluble in xylene at room temperature higher than 8 wt%/wt%.
7. A propylene polymer composition comprising a first propylene (co)polymer (where the copolymer is a random copolymer) with a comonomer content between 0 and 2% by weight, and a second propylene random copolymer with a comonomer content between 1.5 and 12% by weight, the weight ratio of the second copolymer to the first (co)polymer being in the range from about 20:80 to about 80:20, and the difference in the comonomer content between the two being preferably from 1.5 to 10 percentage units with respect to the weight of the (co)polymer concerned, wherein the said comonomer is selected from C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-olefins and mixtures thereof, with ethylene optionally being present, said composition having the following features:
  - 1) a melting temperature of 155 °C or higher;
  - 2) a content of fraction soluble in xylene at room temperature (about 25 °C) lower than 3% by weight, and a value of the ratio of the polymer fraction collected in the temperature range from 25°C to 95°C to the fraction soluble in xylene at room temperature higher than 8 wt%/wt%.

1/1

Fig.1

○=Comp.1

△=Ex.1

◊=Ex.2

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
25 July 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/057342 A3

(51) International Patent Classification: C08J 5/18 // C08L 23/14 (74) Agents: GAVERNI, Gaetano et al., Basell Poliolefine Italia S.p.A., Intellectual Property, Via Pergolesi 25, I-20124 Milano (IT)

(21) International Application Number: PCT/EP01/14668

(81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, CO, CZ, IL, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, US, ZA.

(22) International Filing Date: 13 December 2001 (13.12.2001)

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Filing Language: English

Declarations under Rule 4.17:

(26) Publication Language: English

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for all designations of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

(30) Priority Data: 00204740.5 22 December 2000 (22.12.2000) EP

Published:

(71) Applicant (for all designated States except US): BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.P.A [IT/IT]; Viale Pergolesi 25, 20124 Milano (IT).

— with international search report before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(72) Inventors: and

(88) Date of publication of the international search report: 10 October 2002

(75) Inventors/Applicants (for US only): PELLICONI, Antonio [IT/IT]; Via Volta, 22, I-45030 Santa Maria Maddalena (IT); LONARDO, Angelo [IT/IT]; Via Carri, 5, I-44100 Ferrara (IT); MEI, Gabriele [IT/IT]; Via Beata Lucia da Narni 3, I-44100 Ferrara (IT).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/057342 A3

(54) Title: BIORIENTED POLYPROPYLENE FILMS

(57) Abstract: Bioriented polypropylene films (BOPP) wherein at least one layer comprises a propylene polymer containing at least 0.8% by weight of ethylene and optionally one or more C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>α-olefins, or a propylene polymer composition containing at least 0.8% by weight of one or more comonomers selected from ethylene and more C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>α-olefins, and having the following features: 1) a melting temperature of 155°C or higher; 2) a content of fraction soluble in xylene at room temperature lower than 3% by weight and a value of the ratio of the polymer fraction collected at the temperature range from 25°C to 95°C (by TGA) to the said xylene soluble fraction higher than 8.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 01/14668
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/18 //C08L23:14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 106 938 A (INAGAKI KATSUNARI ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) claims 1,5,8,11,12 column 3, line 41 - line 47 column 6, line 25 - line 47 column 8, line 21 - line 34 ---	1-5
X	WO 00 25330 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH ;KOCHEM KARL HEINZ (DE); MUELLER NAGEL KER) 4 May 2000 (2000-05-04) claims 1,10 page 8, line 11; claim 22 ---	1,2
A	EP 0 679 686 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 November 1995 (1995-11-02) claim 8 page 8, line 11 - line 24 *reference example 3* ---	1
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</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>'U' document which may throw doubt 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 when the document is taken alone</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>*&amp; document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
9 July 2002	20/08/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Niaounakis, M	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 01/14668
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 786 562 A (KAKUGO MASAHIRO ET AL) 22 November 1988 (1988-11-22) claims 1,4 column 3, line 10 - line 17 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200022 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 2000-251629 XP002205294 & JP 2000 063599 A (GRAND POLYMER KK), 29 February 2000 (2000-02-29) abstract ---	1
A	US 5 702 784 A (ARAI SHINJI ET AL) 30 December 1997 (1997-12-30) claim 1 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 01/14668
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6106938	A 22-08-2000	CA 2165889 A1 CN 1131167 A ,B DE 69520658 D1 DE 69520658 T2 EP 0719829 A1 JP 3228106 B2 JP 8245846 A SG 38896 A1	23-06-1996 18-09-1996 17-05-2001 31-10-2001 03-07-1996 12-11-2001 24-09-1996 17-04-1997	
WO 0025330	A 04-05-2000	AU 1154700 A CN 1324490 T WO 0025330 A1 EP 1141982 A1 NO 20012094 A SK 5752001 A3	15-05-2000 28-11-2001 04-05-2000 10-10-2001 27-04-2001 08-10-2001	
EP 0679686	A 02-11-1995	DE 69503560 D1 DE 69503560 T2 EP 0679686 A1 JP 3175526 B2 JP 8012828 A SG 32341 A1 US 5780168 A	27-08-1998 18-03-1999 02-11-1995 11-06-2001 16-01-1996 13-08-1996 14-07-1998	
US 4786562	A 22-11-1988	JP 2533321 B2 JP 63276541 A JP 1979924 C JP 7000371 B JP 63019255 A DE 3773554 D1 EP 0252718 A2 HK 29393 A HU 209701 B KR 9510644 B1 PH 24095 A SG 129492 G	11-09-1996 14-11-1988 17-10-1995 11-01-1995 27-01-1988 14-11-1991 13-01-1988 02-04-1993 28-10-1994 21-09-1995 05-03-1990 12-03-1993	
JP 2000063599	A 29-02-2000	NONE		
US 5702784	A 30-12-1997	JP 7068639 A US 5788898 A	14-03-1995 04-08-1998	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(72)発明者 ロナルド , アンジェロ

イタリア、アイ - 44100 フェラーラ、ヴィア カッリ、5

(72)発明者 メイ , ガブリエレ

イタリア、アイ - 44100 フェラーラ、ヴィア ベータ ルシア ダ ナーニ、3

F ターム(参考) 4F071 AA15X AA20X AA80 AA84 AA88 AF13 AF29 AH19 BB01 BB06

BB08 BC01

4F100 AK03A AK04A AK07A AL05A AT00B BA02 BA07 EJ38A GB15 JA04A

JA06A JD02 YY00A

4J002 BB15W BB15X