

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4855422号
(P4855422)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 E

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-551587 (P2007-551587)	(73) 特許権者	500224380
(86) (22) 出願日	平成18年1月11日 (2006.1.11)		ボレアリス テクノロジー オイ
(65) 公表番号	特表2008-528314 (P2008-528314A)		フィンランド国, 06101 ボルポー
(43) 公表日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		, ピー.オー.ボックス 330
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/000175	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開番号	W02006/079449		弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開日	平成18年8月3日 (2006.8.3)	(74) 代理人	100089037
審査請求日	平成19年9月21日 (2007.9.21)		弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	05100467.9	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成17年1月25日 (2005.1.25)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	マンフレッド・シュタットルバウアー
			オーストリア・A-4040・リンツ・ド
			ルナッハーシュトラッセ・15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、およびこれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択されるエチレンポリマーのみからなる少なくとも 1 つの A 層と、

b) 分枝指数 g' が 0.90 以下であるプロピレンランダムコポリマー 5 重量% ~ 50 重量%と、プロピレンポリマー 50 重量% ~ 95 重量%とを含む少なくとも 1 つの B 層と

を含み、
前記プロピレンランダムコポリマーが、1 重量% ~ 6 重量%のエチレン含量を有し、
 B 層が A 層に直接隣接する、多層構造体。

10

【請求項 2】

前記プロピレンランダムコポリマーが、0.1 g ~ 50 g/10分 (230、2.16kg) の MFR を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の多層構造体。

【請求項 3】

B 層が、分枝指数 g' が 0.90 以下であるプロピレンランダムコポリマー 5 重量% ~ 50 重量%と、プロピレンホモポリマーおよび/またはプロピレンブロックコポリマー 50 重量% ~ 95 重量%とを含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の多層構造体。

【請求項 4】

B 層が、A 層および B 層の合計重量の少なくとも 60 重量%を構成することを特徴とする

20

、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 5】

多層管であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 6】

多層フィルムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多層構造体。

【請求項 7】

前記多層フィルムがコア層 B および 2 つの外層 A を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の多層構造体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 2 つの層を含む多層構造体に関する。ここで、少なくとも 1 つの層はエチレンポリマーを含み、かつ、少なくとももう 1 つの層は、長鎖分枝を有するプロピレンランダムコポリマーを含む。

【背景技術】

【0002】

多くの用途において、ポリエチレンホモポリマーおよびポリエチレンコポリマーに典型的な特性（例えば、靱性、光学特性、衝撃強さ、シール挙動、および熔融強度等）と、ポリプロピレンの特性（例えば、剛性、耐化学性、および耐温度性等）との組合せが求められている。しかし、ポリエチレンおよびポリプロピレンの接着性は低く、このことが、ポリエチレンとポリプロピレンとを含む多層構造体の特性を制限する。多層フィルム、インフレーションフィルム、押し出しコーティング、パイプ、射出成形品、または吹込成形品は、ポリエチレンとポリプロピレンとの間の相間接着性（phase adhesion）の欠如に起因して、その完全な能力を発揮しない。相間接着性が改善されると、ワイヤーおよびケーブルの用途〔例えば、同軸ケーブルのコーティング、データ処理または電気通信用の多対ケーブル、ファイバ光ケーブル（例えば、緩衝管、開放管、中央管、およびスロットコア構造体）等〕、特に、複数の材料から作られる多層構造体においてさらに有益である。

20

【0003】

ポリエチレンとポリプロピレンとの間の良好な相間接着性は、ケーブルのジャケット、特に、多層ジャケット、例えば、耐げっ歯類性を高めるためのポリプロピレンの表面コーティングを有するジャケットのためにも求められている。

30

【特許文献 1】米国特許第 3,959,425 号公報

【特許文献 2】米国特許第 4,820,471 号公報

【非特許文献 1】Polymer Engineering and Science, February, (1978), vol. 18, No. 3 pages 187-199

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、本発明の目的は、ポリエチレンを含む層とポリプロピレンを含む層との間の接着性が改良された多層構造体を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の目的は、

a) エチレンポリマーを含む少なくとも 1 つの A 層と、

b) 分枝指数 g' が 0.90 以下であるプロピレンランダムコポリマーを含む少なくとも 1 つの B 層と

を含み、B 層が A 層に直接隣接する、多層構造体によって達成された。

【0006】

驚くべきことに、本発明の多層構造体は、ポリエチレンを含む少なくとも 1 つの A 層と

50

、ポリプロピレンを含む少なくとも1つのB層ととの間の相間接着性が改良されていることを特徴とする。この良好な相間接着性は、ポリエチレン層とポリプロピレン層ととの間の密着強さに直接的または間接的に関連する多くの特性によって示される。これらの特性には、シール強さ、引裂強さ、衝撃特性（落槍を含む）、表面安定性、およびブラッシング性が含まれる。

【0007】

本発明では、B層のプロピレンランダムコポリマーは長鎖の分枝を有する。この分枝の量を、分枝状プロピレンコポリマーの重量平均分子指数 g' を用いて測定する。この重量平均分子指数 g' は、式： $g' = [IV]_{br} / [IV]_{lin} |_{Mw}$ 〔式中、 g' は、重量平均分子指数であり、 $[IV]_{br}$ は、分枝状ポリプロピレンの固有粘度であり、かつ、 $[IV]_{lin}$ は、分枝状ポリプロピレンと実質的に同一の重量平均分子量を有する線状ポリプロピレンの固有粘度である。〕により示される。当分野において、 g' 値が低下すると分枝が増加することは周知である。B.H. ZimmおよびW.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949)を参照されたい。

10

【0008】

典型的には、本発明の多層構造体に用いるプロピレンランダムコポリマーの分枝指数 g' は、0.60~0.90の範囲である。好ましくは、本発明の多層構造体に用いるプロピレンランダムコポリマーの分枝指数 g' は、0.88未満である。より好ましくは、本発明の多層構造体に用いるプロピレンランダムコポリマーの分枝指数 g' は、0.85未満である。より好ましくは、本発明の多層構造体に用いるプロピレンランダムコポリマーの分枝指数 g' は、0.80未満である。

20

【0009】

本発明の重要な態様では、B層がA層に直接隣接する。A層とB層ととの間の良好な相の接着を達成するためには、中間接着層を用いる必要がないことがわかった。このことは、接着層を用いて製造するより高いコスト効率で本発明の多層構造体を製造することを可能にする。接着層を用いる必要がないことによるさらなる利点は、接着層が及ぼす可能性のある有害な影響（例えば、光学特性、食品に接触する用途への適合性等）をいずれも回避できることである。

【0010】

好ましくは、本発明のB層のランダムコポリマーは、プロピレンと、エチレンおよび/または4個~12個の炭素原子を有する α -オレフィンとのコポリマーである。

30

【0011】

好ましくは、プロピレンランダムコポリマーは、0.1~50g/10分（230℃、2.16kg）のMFRを有する。

【0012】

好ましくは、プロピレンランダムコポリマー中のモノマーは、エチレンである。さらに、プロピレンランダムコポリマーが、1重量%~6重量%のエチレン含量を有することが好ましい。

【0013】

この好ましいエチレン含量が、分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーを含むB層と、エチレンポリマーを含むA層ととの接着性の改良に最も適していることが観察された。分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーであってエチレン含量が1重量%未満であるコポリマーは、エチレンポリマーを含むA層への相間接着性を改良するのに適していない。分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーであってエチレン含量が6重量%より高いコポリマーも、エチレンポリマーを含むA層への相間接着性を改良するのに適していない。エチレン含量が6重量%より高いプロピレンランダムコポリマーは、通常、ランダムコポリマーとはみなされない。これらのポリマーは、通常、連続マトリックス相と、その中に分散された不連続相とを有する耐衝撃性コポリマーである。分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレン耐衝撃性コポリマーも、エチレンポリマーを含むA層への相間接着性を改良するのに適していない。

40

50

【0014】

本発明の多層構造体の1つの実施態様では、B層は、分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマー 5重量%~50重量%と、プロピレンポリマー 50重量%~95重量%を含む。

分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーは、1種以上のさらなるプロピレンポリマーと混合して有利に用いられる。このさらなるプロピレンポリマーは、任意の1種以上のプロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーであってよい。これらのプロピレンポリマーは、アイソタクチックもしくはシンジオタクチック、またはこれらの混合物のいずれであってもよい。プロピレンコポリマーは、エチレンおよび/または4個~12個の炭素原子を有する α -オレフィンとのコポリマーを含む。これらのコポリマーは、さらに、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマーを含むことができる。好ましい実施態様では、所望の特性を有する多層構造体を達成するために、好適なプロピレンホモ-および/またはコポリマーが選択されてB層の50重量%~95重量%を構成する。このようなプロピレンホモ-および/またはコポリマーは、商業的に入手可能であるか、あるいは当分野において周知な方法で容易に調製することができる(例えば、Moore, E. P., Polypropylene Handbook, Hanser, New York, 1996, pages 11 - 98を参照)。

10

【0015】

上述した実施形態に関しては、B層が、50重量%~95重量%のプロピレンホモ-および/またはブロックコポリマーを含むことが好ましい。

【0016】

層の接着性が高くなると、衝撃強さの増大がもたらされる。多層構造体の衝撃強さの増大という相乗効果は、B層が50重量%~95重量%のプロピレンホモ-および/またはコポリマーを含むときに最も明らかであることが観察された。

20

【0017】

好ましくは、本発明の多層構造体のB層は、A層およびB層の合計重量の少なくとも60重量%を構成する。

本発明の多層構造体では、プロピレンポリマーを含むB層が、質量において大部分であり、多層構造の特性への寄与においても優勢であることが好ましい。

【0018】

2つの層の構造体では、B層が、多層構造体の少なくとも75重量%、より好ましくは少なくとも80重量%を構成することが好ましい。

30

【0019】

A/B/A構造を有する3つの層の構造体では、B層が、多層構造体の少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%を構成することが好ましい。

【0020】

本発明の好ましい実施態様は、多層管である。ポリエチレンのコーティングを有するポリプロピレン管では、これらの層同士が良好な接着性を有することが特に重要である。

【0021】

本発明のさらなる好ましい実施態様は、多層フィルムである。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0022】

本発明の多層構造体。

【0023】

[プロピレンランダムコポリマーの調製]

プロピレンランダムコポリマーは、プロピレンと、エチレンおよび/または α -オレフィンとを、単段階または多段階工程の重合(例えば、従来の触媒を用いる、バルク重合、気相重合、スラリー重合、溶液重合、またはこれらの組合せ等)によって調製する。ランダムコポリマーは、ループ反応器、またはループ反応器と気相反応器との組合せのいずれかで作ることができる。これらの方法は、当業者に周知である。プロピレンポリマーの重合に好適な触媒は、プロピレンおよびモノマーを40 ~ 110 の温度にて10 bar ~ 100 b

50

arの圧力で重合または共重合させることができる任意の立体選択的なプロピレン重合触媒である。チーグラー・ナッタ触媒のほかにメタロセン触媒もまた好適な触媒である。

【0024】

当業者であれば、プロピレンホモ - および / またはコポリマーを調製するためのさまざまな可能性を知っていて、本発明で用いる好適なポリマーを作製するために好適な方法を簡単に見出すことができる（例えば、Moore, E. P., Polypropylene Handbook, Hanser, New York, 1996, pages 89 - 91を参照されたい）。本発明にしたがって、線状プロピレンランダムコポリマーが用いられ、あるいは、線状プロピレンランダムコポリマーの形成をもたらす重合方法が選択される。

【0025】

[分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーの調製]

長鎖分枝を有するプロピレンランダムコポリマーは、線状のプロピレンランダムコポリマーから開始して調製する。

【0026】

長鎖分枝を有するプロピレンランダムコポリマーは、微粒子形態の線状プロピレンランダムコポリマーを、有効量の有機過酸化物と共に、30 ~ 100 の温度にて混合することによって調製することが好ましい。過酸化物は、より高い温度で分解性であり、フリーラジカル発生剤として働く。好ましい過酸化物は、アシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸エステル、および / またはペルオキシカーボネートである。過酸化物は、純粋な形で、あるいは不活性な有機溶媒中の溶液の状態で適用することができる。好ましくは、過酸化物の量は、ランダムコポリマーの重量に基づいて0.05重量% ~ 3重量%である。

【0027】

揮発性の二官能性のモノマーを、気相から、20 ~ 120 、好ましくは70 ~ 90 の温度で、特定のポリマーに吸収させる。好ましくは、揮発性の二官能性の不飽和モノマーの量は、ランダムコポリマーの重量に基づいて0.01重量% ~ 10重量%、より好ましくは0.05重量% ~ 2重量%である。

【0028】

過酸化物と二官能性のモノマーとを含有する混合物を加熱して、最高で210 までの温度にて、好ましくは、不活性ガスおよび / または揮発性の二官能性モノマーを含む雰囲気下で、溶融する。過酸化物が分解して、結果として生じるフリーラジカルであるポリマー鎖および二官能性モノマーの間で反応が起こる。

最後に、この溶融物を、未反応のモノマーと分解生成物を除去するために220 ~ 250 に加熱する。これらの加熱工程および溶融工程を、好ましくは連続的な混練機または押出機、特に好ましくは2軸押出機で実施する。

この溶融した、長鎖分枝を有するプロピレンランダムコポリマーを、その後、冷却し、ペレット化する。

【0029】

特定のランダムコポリマーに対する揮発性二官能性モノマーの平均吸着時間は、有利には、10秒 ~ 1000秒であり、好ましくは20秒 ~ 800秒であり、特に好ましくは60秒 ~ 600秒である。揮発性二官能性モノマーの吸着は、好ましくは、連続的な通気混合機中で実施する。

【0030】

好適な有機過酸化物の例としては：

- アシルペルオキシド（例えば、過酸化ベンゾイル、4-クロロ過酸化ベンゾイル、3-メトキシ過酸化ベンゾイル、および / またはメチル過酸化ベンゾイル等）；
- アルキルペルオキシド（例えば、アリルtert-ブチルペルオキシド、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシブタン)、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-バレレート、ジイソプロピルアミノメチルtert-アミルペルオキシド、ジメチルアミノメチルtert-アミルペルオキシド、ジ

10

20

30

40

50

エチルアミノメチルtert-ブチルペルオキシド、ジメチルアミノメチルtert-ブチルペルオキシド、1,1-ジ(tert-アミルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-アミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、および/または1-ヒドロキシブチル-n-ブチルペルオキシド等)；

- 過酸エステルおよびペルオキシカーボネート(例えば、ブチルペルアセテート、クミルペルアセテート、クミルペルプロピオネート、シクロヘキシルペルアセテート、ジtert-ブチルペルアジペート、ジtert-ブチルペルアゼレート、ジtert-ブチルペルグルタレート、ジtert-ブチルペルフタレート、ジtert-ブチルペルセバケート、4-ニトロクミルペルプロピオネート、1-フェニルエチルペルベンゾエート、フェニルエチルニトロペルベンゾエート、tert-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタンペルカルボキシレート、tert-ブチル4-カルボメトキシペルブチレート、tert-ブチルシクロブタンペルカルボキシレート、tert-ブチルシクロヘキシルペルカルボキシレート、tert-ブチルシクロペンチルペルカルボキシレート、tert-ブチルシクロプロパンペルカルボキシレート、tert-ブチルジメチルペルシンナメート、tert-ブチル2-(2,2-ジフェニルビニル)ペルベンゾエート、tert-ブチル4-メトキシペルベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルカルボキシシクロヘキサン、tert-ブチルペルナフトエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルトルエート、tert-ブチル1-フェニルシクロプロピルペルカルボキシレート、tert-ブチル2-プロピルペルペンテン-2オエート、tert-ブチル1-メチルシクロプロピルペルカルボキシレート、tert-ブチル4-ニトロフェニルペルアセテート、tert-ブチル4-ニトロフェニルペルオキシカーバメート、tert-ブチルN-スクシンイミドペルカルボキシレート、tert-ブチルペルクロトネート、tert-ブチルペルマレイン酸、tert-ブチルペルメタクリレート、tert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルアクリレート、および/またはtert-ブチルペルプロピオネート等)；

およびこれらの過酸化物の混合物を挙げることができる。

【0031】

長鎖分枝を有するプロピレンランダムコポリマーの調製に好適に用いられる揮発性二官能性モノマーとしては：

- ジビニル化合物(例えば、ジビニルアニリン、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、ジビニルペンタン、および/またはジビニルプロパン等)；

- アリル化合物(例えば、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルメチルマレエート、および/またはアリルビニルエーテル等)；

- ジエン(例えば、ブタジエン、クロロプレン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、ヘプタジエン、ヘキサジエン、イソプレン、および/または1,4-ペンタジエン等)；

およびこれらのモノマーの混合物を挙げることができる。

ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、および/またはジビニルベンゼンが特に好ましい。

【0032】

変性オレフィンポリマーの調製中、ポリオレフィン粒子(その中に、二官能性不飽和モノマーと、アシルペルオキシド、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸エステルおよび/またはペルオキシカーボネートとが、熱分解可能なフリーラジカル発生剤として吸着されたもの)の加熱および溶融は、揮発性二官能性不飽和モノマーの雰囲気下、好ましくは連続的な混練機または押出機中、特に2軸押出機内で行われる。

【0033】

分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーの調製方法による結果として、出発物質と比較してMFRが高くなる。出発物質の溶融強度次第で、調製された長鎖分枝状ランダムコポリマーの溶融強度を増大もしくは減少させることができ、または実質的に変化させないことができる。

【0034】

10

20

30

40

50

【エチレンポリマーの調製】

本発明の多層構造体のA層に用いることができるエチレンポリマーは、HDPE、LDPE、LLDPE、VLDPE等を含む。A層は、上述したエチレンポリマーのいずれか1種、または2種以上の混合物を含む。

【0035】

商業的に入手可能なエチレンポリマー（例えば、Borealis A/S社からのFG5190、FT5230）を用いることが好ましい。あるいは、好適なエチレンポリマーを、以下の記述にしたがって調製することができる。

【0036】

低密度ポリエチレンは、フリーラジカル開始剤（例えば、過酸化物または酸素等）を用いる高圧の工程でのフリーラジカル重合法によって調製することができる。この重合は、円筒管または攪拌されたオートクレーブ反応器内で、約130 ~ 330 の温度および700 bar ~ 3000 bar前後の圧力で実施する。

【0037】

線状低密度ポリエチレンは、エチレンと、 α -オレフィンとの共重合によって調製する。線状低密度ポリエチレンは、例えば、気相法（Unipol社の技術が典型的な例である）、液相重合法、スラリー法、またはこれらの組合せ〔例えば、段階的な気相法（Union Carbide社）、段階的なスラリー/気相法（Borealis社）、段階的な液相法（Nova社）など〕等の低圧工程で調製することができる。LLDPEの重合のための好ましい触媒は、エチレンおよびモノマーを重合および共重合することができる任意の立体選択的な触媒である。チーグラー・ナッタ触媒のほかにメタロセン触媒も好適な触媒である。気相法では、反応器の温度は通常100 未満であり、圧力は約20 barである。溶液法では、反応器の温度は通常170 ~ 250 であり、圧力は40 bar ~ 140 barである。液相重合法では、反応器の温度は通常70 ~ 110 であり、圧力は30 bar ~ 50 barである。

【0038】

【多層管の調製】

多層管を調製する技術は、周知である。2層または3層を含み、例えば直径110 nmを有し、かつ、パイプ肉厚が例えば10 mmである多層管は、多層用工具を備えた従来のCincinnati社のパイプ押出ライン装置で調製する。操作速度は、例えば1.3 m/分であり、溶融温度は、例えば210 である。

【0039】

【共押出インフレーションフィルム】

インフレーションフィルム押出技術は、プラスチック薄膜の調製について周知である。典型的な方法では、プラスチック、例えば、低密度、線状低密度、および高密度のポリエチレン（LDPE、LLDPE、およびHDPE）をサーキュラダイを通して押出して、フィルムを形成させる。ダイの中央を通して空気を導入して、フィルムの直径を2倍~6倍に増加させる泡の形態にフィルムを維持する。その後、この泡がローラー上で圧潰される。このような方法は、当分野において多くの変形形態で存在する。例えば、米国特許第3,959,425号；米国特許第4,820,471号；W. D. Harrisら、"Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins"、Polymers Laminations & Coatings Conference, Book 1, 1990, 306-317頁；および、Moore, E. P.、Polypropylene Handbook, Hanser, New York, 1996, 330-332頁等の参照文献に記載されている。例えば、冷却工程は、ポリプロピレンがポリエチレンとは異なる速度で冷却され結晶化されるため、有利に変形されることが多い。したがって、冷却パラメータを調節することにより、所望する押出速度でより安定な泡が作り出されることが多い。

【0040】

インフレーションフィルムの形成において、溶融物は円形のダイに、その下部または側面を通して入る。溶融物は、ダイの内側の回転軸の表面の周りのスパイラル溝を通して押し進められ、ダイの開口部を通して肉厚の厚い管として押し出される。この管が、所望の泡の直径に膨張され、これに対応して前述したように肉厚が低減される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

押出インフレーションフィルムの形成法は、当分野で既知であり、本発明に適用することができる。この技術を説明する文献としては、Han and Shetty、"Studies on Multilayer Film Coextrusion III. The Rheology of Blown Film Coextrusion"、Polymer Engineering and Science, February, (1978), vol. 18, No. 3 187-199頁；および、Morris、"Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process"、1996 Polymers, Laminations & Coatings Conference, TAPPI Press, Atlanta, Ga. (1996), 571-577頁を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

用語「共押出」は、押し出されたものが好ましくは冷却または急冷される前に互いに融合して層構造になるように配置された2種以上のオリフィスを用いて、2種以上の材料を1つのダイを通して押出す方法を意味する。多層構造を作製するための共押出システムは、一般的なダイ装置に送りを与える押出機を少なくとも2個用いる。押出機の数、共押出フィルムを構成する異なる材料の数に依存する。異なる材料それぞれに対して、異なる押出機を用いることが有利である。このように、5層の共押出は、最高で5個までの押出機を必要とする場合があるが、2つ以上の層が同一の材料で作られる場合にはこれより少ない押出機を用いることができる。

10

【 0 0 4 3 】

共押出ダイを使用して、共押出インフレーションフィルムを形成させる。これらは、異なる溶融流れを円形ダイの縁に供給する多数の回転軸を有する。2機以上の押出機からの溶融層を積層するためにフィードブロックを用いる場合、得られた多層溶融流れを、次にフィルムダイに供給する。

20

【 0 0 4 4 】

本発明の多層構造体は、当分野における包装機械（例えば、回転軸などを用いるヒートシール装置等）を使用して成形してポーチ、バッグ、包装容器などにすることができる。これらの材料の組合せから作製されるポーチ、バッグ、および他の包装容器は、優れた靱性および衝撃強さを実現する。本発明の多層構造体は、単に包装基材として、多層バッグの裏打ちとして、あるいは、例えば、ポリエチレンテレフタレートもしくは2軸延伸ポリプロピレンと共にラミネート構造の強度層/封止層として用いることができる。

30

【 0 0 4 5 】

多層フィルムは、インフレーションフィルム、押出しコーティング、多層管、コーティングが施された射出成形品もしくは中空成型品を含めて、本発明の実施態様である。本発明は、さらに、ワイヤーおよびケーブルの用途〔例えば、同軸ケーブルのコーティング、データ処理または電気通信用の多対ケーブル、ファイバ光ケーブル（例えば、緩衝管、開放管、中央管、およびスロットコア構造体）等〕に用いられる。本発明のさらなる用途は、ケーブル継手、特に多層ケーブル継手である。

40

【 0 0 4 6 】

物理的に互いに隣接しているが混合物または組成物ではない、少なくとも2種のポリマー材料からなる任意のタイプの構造体が、上述した実施態様を含めて、表現「多層構造体」の意味する範囲に包含される。

40

【 0 0 4 7 】

[M F R]

メルトフローレイトを、ポリプロピレンについては230にて、ポリエチレンについては190にて、2.16kgの加重で測定した。メルトフローレイト(MFR)は、ISO 1133に標準化された試験装置で、230または190の温度にて2.16kgの重量下、10分内に押し出されるグラム単位の重合体量である。

【 0 0 4 8 】

[コモノマー含量]

コモノマー含量は、¹³C-NMRで較正されたフーリエ変換赤外分光法(F T I R)で測定した。

50

【 0 0 4 9 】

[モル質量の測定]

モル質量の測定は、145 の温度にて1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として用いて、ISO 16014-4に従ったGPC法で行った

【 0 0 5 0 】

[固有粘度]

固有粘度は、DIN ISO 1628-1に従って、デカリン中、135 にて測定した。

【 0 0 5 1 】

[引張試験]

引張試験は、ISO 527-3に従ってインフレーションフィルムについて行った。

10

【 0 0 5 2 】

[エルメンドルフ]

エルメンドルフは、ISO 6383/2 (1983)に従ってインフレーションフィルムについて測定した。

【 実施例 】

【 0 0 5 3 】

[分枝指数 g' が0.90以下であるプロピレンランダムコポリマーの調製]

第一の工程では、線状プロピレンランダムコポリマーを、ループ反応器と気相反応器との組合せでのプロピレンおよびエチレンの多段階重合法で調製する。チーグラー・ナッタ触媒を用い、反応温度は70 である。プロピレンおよびエチレンの濃度を、ランダムコポリマー中にエチレンが5重量%最終的に組み込まれ、1.8 g/10分のMFR_{230/2.16}になるように選択した(表1のポリマー4)。

20

【 0 0 5 4 】

このような、あるいは同様の重合工程から得られたままの粉体を、0.25重量%のtert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートと0.5重量%の1,4-ジビニルベンゼンとに、100 にて15分間含浸させる。この混合物を、不活性ガス(窒素)雰囲気下、200 の温度に加熱した後、さらに230 に加熱し、その後、粒状にする。得られたポリマーは、2.9 g/10分のMFR_{230/2.16}、および0.8の分枝指数 g' を示す。

【 0 0 5 5 】

表1に列挙したプロピレンポリマーを実施例に用いた。

30

【 表 1 】

ポリマー	ポリマーのタイプ	MFR	C 2	g'
		[g/10分]	[重量%]	
ポリマー1	ホモポリマー	4.0	0	-
ポリマー2	ブロックコポリマー	3.0	5	-
ポリマー3	ランダムコポリマー	1.9	5	-
ポリマー4	ランダムコポリマー	1.8	5	-
ポリマー5	ランダムコポリマー	2.9	5	0.8

40

表 1

【 0 0 5 6 】

実施例で用いたエチレンポリマーは、1.3 g/10分のメルトフローレートMFR_{230/2.16}および934 kg/m³の密度を有するLLDPEであった。モノマーは、1-ブテンであった。

【 0 0 5 7 】

本発明によれば、本発明の多層構造体の有利な実施態様は、多層フィルムである。したがって、多数の多層フィルムを以下の工程に従って調製した。

【 0 0 5 8 】

50

3層のインフレーションフィルムを、バレルの直径が70 mm、断面の丸い200 mmのダイを備えた3機の単軸押出機を備えたラインで、単軸押出機を送り速度50 rpm、得られる流出速度100 kg/hrで操作し、多層手段を空気冷却と組み合わせて用いて調製した。溶融温度はダイ中220 であった。冷却用空気の温度は、25 に保ち、ブローアップ比（BUR）を1.8:1にした。60 μmの膜厚は、押出機の流出速度、巻き取り速度、およびBURの間の比によって調節した。

【0059】

共押出インフレーションフィルムは、A / B / A構造を有する。これらの層の膜厚は、6 μm/48 μm/6 μmであった。

【0060】

作製されたフィルムの組成を表2に示した。

【表2】

	A層		B層	
	量	タイプ	量	タイプ
比較実施例1. 1	100%	LLDPE	75% 25%	ポリマー1 ポリマー3
実施例1. 2	100%	LLDPE	75% 25%	ポリマー1 ポリマー5
比較実施例2. 0	100%	LLDPE	100%	ポリマー2
比較実施例2. 1	100%	LLDPE	75% 25%	ポリマー2 ポリマー3
実施例2. 2	100%	LLDPE	75% 25%	ポリマー2 ポリマー5

表2

【0061】

これらのフィルムを、上述により概説し記述したように試験および分析した。結果を表3に示す。

【0062】

光学特性、すなわちヘーズおよび透明性は、依然として変わらず、一連の実施例において顕著に変化しなかった。

10

20

30

【表 3】

		比較 実施例 1. 1	実施例 1. 2	比較 実施例 2. 0	比較 実施例 2. 1	実施例 2. 2
引張弾性率MD	MPa	1443	1322	1201	1306	1180
引張弾性率TD	MPa	1359	1286	1114	1120	1091
引張強さMD	MPa	37.0	42.6	50.0	46.0	45.9
引張強さTD	MPa	34.0	24.3	33.0	25.0	34.5
破断点伸びMD	%	272	707	791	688	729
破断点伸びTD	%	6.0	88.9	715	5	751
エルメンドルフ 引き裂き抵抗TD	N/mm	2.0	8.3	3.0	2.0	11.4
エルメンドルフ 引き裂き抵抗MD	N/mm	1.0	2.4	1.0	1.0	3.4

表 3

フロントページの続き

- (72)発明者 ノルベルト・ライヒェルト
オーストリア・A - 4 5 0 1・ノイホーフェン/クレムス・ダムバッハシュトラッセ・13
- (72)発明者 トウン・ファム
オーストリア・A - 4 0 4 0・リンツ・ゴークラーフェルトガッセ・9
- (72)発明者 アントン・ヴォルフスベルガー
オーストリア・A - 4 2 1 0・ガルノイキルヒェン・エシェンヴェーク・2

審査官 常見 優

- (56)参考文献 特開2004-009566(JP,A)
特開2004-359346(JP,A)
国際公開第01/053078(WO,A1)
米国特許出願公開第2002/0006482(US,A1)
特表2003-518521(JP,A)
特開2003-170552(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00