

(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2005-533131
(P2005-533131A)

(43) 公表日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.C1.⁷C08F 210/16
C08L 23/04

F 1

C08F 210/16
C08L 23/04

テーマコード(参考)

4J002
4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-566066 (P2003-566066)	(71) 出願人	500224380 ボレアリス テクノロジー オイ フィンランド国, 06101 ポルボー , ピー. オー. ボックス 330
(86) (22) 出願日	平成15年2月4日 (2003.2.4)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(85) 翻訳文提出日	平成16年8月4日 (2004.8.4)	(72) 発明者	ヘランド, イレーヌ ノルウェー国, 3960 スターテー, ボレアリス エーエス (番地なし)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2003/000480	(72) 発明者	スカー, メレテ ノルウェー国, 3960 スターテー, ボレアリス エーエス (番地なし)
(87) 國際公開番号	W02003/066699		
(87) 國際公開日	平成15年8月14日 (2003.8.14)		
(31) 優先権主張番号	02002578.9		
(32) 優先日	平成14年2月4日 (2002.2.4)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーフィルム

(57) 【要約】

本発明は、シングルサイト触媒により触媒された重合化により製造され、エチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のC_{4~12}のアルファオレフィン、特に1-ブテン及び1-ヘキセンを含むポリエチレンのフィルムに関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シングルサイト触媒により触媒された重合化により製造され、エチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のC_{4~12}のアルファオレフィンを含むポリエチレンのフィルム。

【請求項 2】

上記コモノマーが、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン及び1-デセンから選択されるところの、請求項1に記載のフィルム。

【請求項 3】

上記コモノマーが1-ブテン及び1-ヘキセンであるところの、請求項2に記載のフィルム。

10

【請求項 4】

上記ポリエチレンが2モードのポリエチレンであって、低分子量成分が該ポリエチレンの30~70重量%を構成するところの、請求項1~3のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 5】

上記ポリエチレンのコモノマー含有量が0.1~10モル%であるところの、請求項1~4のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 6】

上記ポリエチレンの密度が905~930kg/m³であるところの、請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 7】

上記ポリエチレンの重量平均分子量が50000~250000g/molであるところの、請求項1~6のいずれか1項に記載のフィルム。

20

【請求項 8】

上記ポリエチレンの分子量分布が3~8であるところの請求項1~7のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 9】

上記ポリエチレンのMFR₂が0.4~3g/10分であるところの請求項1~8のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 10】

上記ポリエチレンがさらなるポリマーと混合されているところの、請求項1~9のいずれか1項に記載のフィルム。

30

【請求項 11】

上記さらなるポリマーが低密度ポリエチレン(LDPE)であるところの、請求項10に記載のフィルム。

【請求項 12】

複数の層を含む請求項1~11のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 13】

2:1~4:1のブロー比を用いて押出により製造された、請求項1~12のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 14】

フィルム製造のためのポリエチレン組成物であって、上記組成物がシングルサイト触媒により触媒される重合化により製造され、エチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のC_{4~12}のアルファオレフィンを有するポリエチレンを含む組成物。

40

【請求項 15】

請求項2~9のいずれか1項において定義されたポリエチレンを含む、請求項14に記載組成物。

【請求項 16】

上記ポリエチレンとさらなるポリマーとの混合物を含む請求項14又は15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 17】

50

上記さらなるポリマーが低密度ポリエチレン（LDPE）であるところの、請求項16に記載の組成物。

【請求項18】

シングルサイト触媒により触媒された重合化により製造され、エチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のC_{4~12}のアルファオレフィンを含むポリエチレンのヒートシールされたフィルムの中に包装された製品。

【請求項19】

上記フィルムが請求項2~13のいずれか1項において定義された通りであるところの、請求項18に記載の製品。

【請求項20】

請求項18又は19のいずれか1つにおいて記載された製品が、包装された食料品又は液体であるところの製品。

【請求項21】

ポリエチレン組成物から製造されるフィルムの光学的特性を改善するために、フィルム生産のためのポリエチレン組成物中に1~5重量%で存在する添加剤として925~932kg/m³の密度を有するLDPEを使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば製品の包装における使用のためのポリエチレンフィルム、特に、熱でシールできるフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン（PE）、特に線状低密度ポリエチレン（LLDPE）のフィルムは製品、例えば、食料品、液体（例えば洗剤の詰め替え品）等を包装するために広く使用されている。そのような使用においてフィルムのシール性は特に重要である。これに取り組むため、ポリマー中により低い融点成分を供与し、その結果該フィルムのホットタック性を増すために、PE中にコモノマーを取り入れることが公知である。この点に関して、LLDPE中へのヘキセン-エチレン共重合体の取り込みがブテン-エチレン共重合体を取り入れているLLDPEより優れたシール性を与えること、及びオクテン-エチレン共重合体の取り込みはヘキセン-エチレン共重合体を取り入れているLLDPEより優れた性質を提供することが公知である。

【0003】

しかしより高級な-オレフィンコモノマー、すなわちC₄以上の-オレフィンの使用は、ポリマー製品のコストを増加させ、一般的にコモノマーの取り込みの効果はコモノマーの炭素含有量が増加するにつれ減少する、すなわちヘキセンはブテンより効果が低く取り込まれ、オクテンはヘキセンより効果が低く取り込まれる、等である。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

我々は今、驚いたことに、2つの異なる-オレフィンコモノマーを取り込むことにより、単独のコモノマーとして上記コモノマーのいずれかを使用して製造されたポリエチレンより、優れたシール性を有するポリエチレンフィルム製品が製造され得ることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

従って1の特徴から見ると、本発明はシングルサイト触媒により触媒された重合化により製造され、エチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のC_{4~12}のアルファオレフィン、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン及び1-デセン、特に1-ブテン及び1-ヘキセンから選択された少なく

10

20

30

40

50

とも 2 のアルファオレフィンを含むポリエチレンを提供する。

【 0 0 0 6 】

本発明のフィルムは、特に熱でシールできるフィルム、例えば食料包装及び医療用品の包装用途のための 5 又は 7 層の共押し出しされたフィルムとしての使用に特に適する。それらは、シーリングと機械的性質の組み合わせが重要であるところの工業用 F F S (フォーム・フィル・シール) のためにもまた使用され得る。

【 0 0 0 7 】

多くの場合、シール、それはフィルムと封印されるべきものとの間に形成される、はそれがまだ温かいうちに負荷にかけられる。これはシールする層のホットタック性が、冷却の前にすら強いシールが形成されることを保証することが重要であることを意味する。すべての熱でシールできるフィルムは封印が起こり得るウインドウ、すなわち、その中でシールする層が部分的に溶融するウインドウを有する。従来、このシーリングウインドウはむしろ狭く、これはヒートシーリング工程の間の温度制御が重要であることを意味する。本発明のフィルムはより広いシーリングウインドウを許し、その結果シーリングの操作がより低い温度で行われ、ヒートシーリングの間の温度制御がより重要でないことを保証する。より低い温度において操作することにより、シールされるべき物品が高温に曝されず、シーリングに関わらないフィルムの他の層もまた高温に曝されないという恩恵がある。経済的な利点もまたある、なぜなら低い温度は生産するのも維持するのも、もちろんより安価であるから。

【 0 0 0 8 】

本発明のフィルムのポリエチレンは、典型的には 2 以上のポリエチレンの混合物であり、例えば混合又は 2 以上の段階の重合化反応により製造されたものである。構成成分のポリエチレンはホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、又は 4 以上のコモノマーの混合物であり得る；しかし、好ましくは少なくとも 1 のポリマーがターポリマーであるか、あるいは少なくとも 2 のポリマーがコポリマーであり、特に該コポリマーにおいて 1 のモノマー、即ち主成分がエチレンであり、1 又は 2 のコモノマー、即ち少ない方の成分が C₄ 及び / 又は C₆ の - オレフィンである。ポリマーは 2 以上の重合化段階において製造されることが特に好ましく、先の段階では低級の - オレフィンコモノマーが取り込まれ、後の段階では、より高級な - オレフィンコモノマーが取り込まれる。それにもかかわらず、エチレンホモポリマーが第 1 段階で製造され、エチレンターポリマーが第 2 段階で製造される、あるいはその反対、あるいは高級な - オレフィンコモノマーを有するエチレン共重合体が第 1 段階で製造され、低級 - オレフィンコモノマーを有するエチレン共重合体が第 2 段階で製造されるところの、2 段階重合化反応においてポリマーを製造することは本発明の範囲内である。同様に、エチレン共重合体は第 1 段階で製造され、エチレンターポリマーが第 2 段階で製造され、あるいはその反対に製造される。

【 0 0 0 9 】

本明細書において使用される表現、エチレンの“ホモポリマー”は、実質的に、すなわち少なくとも 98 重量 %、好ましくは少なくとも 99 重量 %、より好ましくは少なくとも 99.5 重量 %、最も好ましくは少なくとも 99.8 重量 % のエチレンからなるポリエチレンを意味する。

【 0 0 1 0 】

本発明のポリマーフィルムのエチレンポリマーはいわゆるシングルサイト触媒、例えば 1 以上の 結合配位子により配位された金属を含む触媒を用いて製造される。そのような結合された金属は通常メタロセンと呼ばれ、該金属は典型的には Zr, Hf, 又は Ti, 特に Zr 又は Hf である。結合配位子は典型的には⁵ - 環状配位子、すなわちホモ又はヘテロ環状のシクロペンタジエニル基（任意的に縮合した又はペンダント状の置換基を有していてもよい）である。そのようなメタロセン触媒は、約 20 年間、科学的及び特許文献において広く記載されてきており、触媒活性化剤又は共触媒、例えばアルモキサン、例えばメチルアルモキサンとともに頻繁に使用され、繰り返しになるが、文献に広く記載されている。

10

20

30

40

50

【0011】

本発明のフィルムにおいて使用されるポリマーは好ましくは2モード又はマルチモードである。すなわちその分子量のプロファイルが単独のピークを含むのではなく、その代わり、該ポリマーが2以上の別に製造された成分を含むという事実の結果として、異なる平均分子量を中心とする2以上のピークの組み合わせを含む（これらのピークは区別できてもできなくてもよい）。この実施態様において、より分子量の高い成分が高級-オレフィンコモノマーのコポリマーに、そしてより低分子量の成分が好ましくはエチレンホモポリマー又は低級-オレフィンコモノマーのコポリマー（又はターポリマー等）に対応する。そのような2モードのエチレンポリマーは例えば2以上の段階の重合化により製造され得るか、あるいは1段階の重合化において2以上の異なる重合化触媒の使用により製造され得る。しかし好ましくはそれらは同じ触媒例えばメタロセンを用いる2段階の重合化において製造され、特にループ反応器におけるスラリー重合化、引き続く気相反応器中における気相重合化により製造される。ループ反応器-気相反応器系はボレアリスA/S、デンマーク、によりBOSTAR反応器系として市販されている。10

【0012】

好ましくは、低分子量ポリマーフラクションは連続的に稼動するループ反応器において製造され、該反応器においてエチレンは上に述べられたように重合化触媒及び連鎖移動剤、例えば水素の存在下、重合化される。希釈剤は典型的には不活性な脂肪族炭化水素であり、好ましくはイソブタン又はプロパンである。低分子量コポリマーフラクションの密度を制御するため、C₄~C₁₂の-オレフィンコモノマーが、好ましくは添加される。20

【0013】

好ましくは、低分子量共重合体フラクションが所望されるメルトフロー率を有するように水素濃度が選択される。より好ましくは、エチレンに対する水素のモル比は0.1~1.5モル/キロモルの間、もっとも好ましくは0.2~1.0モル/キロモルの間である。20

【0014】

低分子量共重合体フラクションのターゲット密度が955kg/m³を超える場合、操作温度が反応混合物の臨界温度を超え、かつ操作圧力が反応混合物の操作圧力を超えるところのいわゆる超臨界条件においてプロパン希釈剤を用いてループ反応器を稼動させることが有利である。好ましい温度範囲はそうすると90~110であり、圧力の範囲は50~80バールである。30

【0015】

スラリーは断続的に又は連続的にループ反応器から除去され、分離ユニットに移され、そこで少なくとも連鎖移動剤（例えば水素）がポリマーから分離される。活性触媒を含むポリマーは次に気相反応器に導入され、そこで重合化は追加のエチレン、コモノマー及び任意的な連鎖移動剤の存在下進行し、高分子量共重合体フラクションを生産する。ポリマーは断続的又は連続的に気相反応器から回収され、残った炭化水素はポリマーから単離される。気相反応器から集められたポリマーは2モードのターポリマーである。

【0016】

気相反応器の条件は、エチレンポリマーが所望される性質を有するように選択される。好ましくは、反応器の温度は70~100であり、圧力は10~40バールである。エチレンに対する水素のモル比は好ましくは0~1モル/キロモル、より好ましくは0~0.5モル/キロモルであり、-オレフィンコモノマーのエチレンに対するモル比は、好ましくは1~100モル/キロモル、より好ましくは5~50モル/キロモル、最も好ましくは5~30モル/キロモルの範囲である。40

【0017】

本発明のフィルムは従来のフィルム生産技術を用いて製造され得る。フィルムは典型的に10~1000μm、特に20~100μmの厚さである。特定の厚さが該フィルムによって包装されるべき製品の性質、及びその期待される次の取り扱い条件に従って選択される。50

【0018】

しかし、フィルムは好ましくは押出し成形され、特に好ましくは2:1~4:1のプローブで押出し成形される。

【0019】

もし所望されるならば、フィルムは、例えば積層化又は共押出しの結果多層化される。

【0020】

多層フィルムにおいて、他の層は所望される性質及び加工性を有する任意のフィルムグレードのポリマー樹脂を含み得る。そのようなポリマーの例は、バリヤー層PA(ポリアミド)及びEVA;エチレンの極性コポリマー、例えばエチレンとビニルアルコールとのコポリマー又はエチレンとアクリレートモノマーとのコポリマー;接着層、例えばイオノマー、エチレンとエチルアクリレートとのコポリマー等、硬さのためのHDPE、高圧法において製造されるLDPE樹脂、エチレンと-オレフィンコモノマーとをチーグラーのクロム又はメタロセン触媒の存在下重合化させることにより製造されるLLDPE樹脂、及びMDPE樹脂を含む。しかし多層フィルムは好ましくは少なくとも1のシーリング層、好ましくは外側の層、それは少なくとも2の他の-オレフィンコモノマーを含む2モードのエチレンポリマーである、を有する。

10

【0021】

さらなる特徴から見ると、本発明は、フィルム製造のためのポリエチレン組成物をもまた提供し、該組成物はシングルサイト触媒によって触媒された重合化により製造されたポリエチレンを含み、エチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のC₄~C₁₂のアルファオレフィン、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、及び1-デセン、特に1-ブテン及び1-ヘキセンから選択された少なくとも2のアルファオレフィンを有する。

20

【0022】

更なる特徴から見ると、本発明はシングルサイト触媒により触媒された重合化により生産されたポリエチレンのヒートシールされたフィルム内に包装された製品(例えば食料品、液体例えば洗剤等)を提供し、該ポリエチレンはエチレンに対するコモノマーとして少なくとも2のアルファオレフィン、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、及び1-デセン、特に1-ブテン及び1-ヘキセンから選択された少なくとも2のアルファオレフィンを含む。

30

【0023】

本発明のフィルムは好ましくは

a) エチレンの低分子量ホモポリマー、及び
b) エチレン、1-ブテン及びC₆~C₁₂の-オレフィンの高分子量ターポリマーを含む2モードのターポリマー、あるいは

a) エチレンとC₄~C₁₂の-オレフィンとの2成分コポリマーである低分子量ポリマー、及び
b) もし a) の低分子量ポリマーがエチレンとC₆~C₁₂の-オレフィンとの2成分コポリマーであるならば、エチレンと1-ブテンとの2成分コポリマー、あるいはエチレン、1-ブテン及びC₆~C₁₂の-オレフィンのターポリマーを含む2モードのポリマーである。

40

【0024】

好ましい実施態様において、本発明は、相対的に狭い分子量分布(MWD)、及び優れたシール性、良好な加工性、低い透過性及び低いレベルの抽出されるもの(extractible)を有する2モードのポリマーのフィルムを提供する。MWDは好ましくは2.5~10、特に3.0~8.0である。

【0025】

ポリマーの様式(modality)の表現はその分子量分布(MWD)曲線の形、すなわちポリマー重量フラクションのその分子量の関数としてのグラフの外形を意味する。もしポリマーが連続段階工程において製造される、すなわち直列に接続された反応器を用い

50

て、かつそれぞれの反応器において異なる条件を用いることにより製造されるならば、異なる反応器で製造された、異なるポリマーのフラクションは、それぞれ互いにかなり異なり得るそれらの自身の分子量分布を有する。

【0026】

得られる最終ポリマーの分子量分布曲線は、従って2以上のはっきりした最大値を示す、又は個々のフラクションのカーブに比較されて少なくともはっきりと広がっているポリマー・フラクションの分子量分布カーブの重なりとして見られることができる。そのような分子量分布曲線を示すポリマーはそれぞれ2モード又はマルチモードと呼ばれる。

【0027】

マルチモードの、特に2モードのポリマーは、例えば欧州特許第0517868号、又は国際特許出願公開第96/18662号に記載されるいくつかの方法に従って製造され得る。

【0028】

マルチモードのポリエチレンは好ましくは、例えば欧州特許第0517868号、又は国際特許出願公開第96/18662号に記載される多段階反応の連続における多段階法において製造される。これらの書類の内容は参考することにより本明細書に含まれる。

【0029】

この方法において、第1段階においてエチレンは、不活性な低沸点の炭化水素媒体の液相において、ループ反応器中で重合化される。次に反応混合物はループ反応器から放出され、少なくとも該不活性炭化水素媒体は反応混合物から除去され、ポリマーは1以上の気相反応器へ移され、そこで重合化は気体状のエチレンの存在下、続けられる。この方法に従って製造されるマルチモードのポリマーは、異なるポリマーフラクションの分布に関して優れた均一性を有し、それは例えばポリマーの混合により得られることができない。

【0030】

エチレンポリマーの製造のための触媒は、国際特許出願公開第97/28170号、国際特許出願公開第00/34341号、国際特許出願公開第00/40620号に開示されるものの1つのようにシングルサイトの触媒であり得るものが使用される。これらの文献の内容は参考することにより本明細書に取り込まれる。

【0031】

2モードのポリマー組成物は好ましくは低分子量コポリマーフラクション及び高分子量コポリマーフラクションを含む。低分子量コポリマーフラクションは、もし2成分コポリマーが使用されるならば、好ましくはC₄～C₁₂の-オレフィン、特に1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン及び1-デセンから選択される1つを含む。高分子量コポリマーフラクションのC₆～C₁₂の-オレフィンは好ましくは、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン及び1-デセンの群から選択される。

【0032】

2モードのポリマーの重量平均分子量は好ましくは50,000～250,000g/molである。低分子量ポリマーフラクションは、好ましくは5000～100,000g/mol、より好ましくは10,000～70,000g/molの重量平均分子量を有し、高分子量ポリマーフラクションは50,000～500,000g/mol、より好ましくは100,000～300,000g/molの重量平均分子量を有する。

【0033】

ポリマーの分子量分布は、ISO1133に従って190において、そのメルトフローレート(MFR)によりさらに特徴付けられる。メルトフローレートは平均分子量に予備的に依存している。これは、より大きい分子は、小さい分子よりその物質に低いフロー傾向を与えるからである。

【0034】

分子量の増加はMFR値の減少を意味する。メルトフローレートは特定された温度及び圧力条件下、ポリマー流出量のg/10mmで測定され、ポリマーの粘度の尺度であり、そ

10

20

30

40

50

れは今度はポリマーのそれぞれのタイプに対してその分子量分布により主に影響され、その分岐度等にもまた影響される。荷重2.16kg (ISO1133) の下で測定されたメルトフローレートはMFR₂と表示される。次に、21.6kgで測定されたメルトフローレートはMFR₂₁と表示される。

【0035】

最終の2モードポリマーは好ましくは0.3~5g/10分、より好ましくは0.4~3g/10分のMFR₂を有する。低分子量ポリマーフラクションは好ましくは50~100g/10分、より好ましくは50~300g/10分のMFR₂を有する。

【0036】

メルトフローレート及び物質の密度は強度の性質にとって決定的であり、一方密度だけは融点、表面硬度、透過性、水吸着にとって決定的である。

【0037】

最終2モードポリマーの密度は好ましくは905~940kg/m³、より好ましくは905~930kg/m³である。低分子量ポリマーフラクションの密度は925~945kg/m³、より好ましくは925~940kg/m³である。

【0038】

本発明の2モードのポリマーは、合計組成物に関して好ましくは30~70重量%、より好ましくは35~60重量%、最も好ましくは38~55重量%の低分子量コポリマーフラクションを含む。

【0039】

ポリマー中のコモノマー全体の含有量は好ましくは0.1~10モル%、好ましくは0.5~7モル%であり、低分子量ポリマー中においてコポリマー含有量は好ましくは0~3.0モル%、好ましくは0~2.5モル%である。高分子量ポリマー中のコモノマー含有量は好ましくは0.1~10モル%、好ましくは0.1~7モル%である。コモノマー含有量はnmrにより測定され得る。

【0040】

さらに、高分子量コポリマーフラクションの分子量は低分子量コポリマーフラクションが上に特定されたメルトイインデックス及び密度を有するとき、最終的な2モードポリマーは上で議論されたようなメルトイインデックス及び密度を有する。

【0041】

ポリマー自身に加えて、本発明の組成物及びフィルムは抗酸化剤、加工安定化剤、顔料及び当業者に公知である他の添加剤をもまた含み得る。さらに2つの他の-オレフィンコモノマーを有する2モードのSSCエチレンポリマーは、ポリマーフィルムの所望される最終用途のために適切なシーリング及び機械的性質を保ちながら、他のポリマーと混合され得る。使用され得るそのようなさらなるポリマーの例は、LDPE, HDPE, MDPE, LLDPE, EMA、EBA、及びEVAを含む。典型的にはポリマー全体の約50重量%まで、より好ましくはHDPE, MDPE、又はLLDPEの場合30重量%までがさらなるポリマーにより構成され得る。LDPEのこのような包含は、得られることができるフィルムの光学的性質の顕著な改善の観点において特に好ましい。

【0042】

フィルムが、ある種の製品、特に食料品を包装するために使用される場合、該フィルムが高い透明性及び光沢を有することが特に重要である。フィルムがSSCポリマー(すなわちシングルサイト触媒(singlesite catalyst)を用いて製造されたポリマー)のみで製造されている場合、該フィルムは、外観において相対的に曇っている、及び/又はくすんでいる。これは例えばポリマー混合物の5重量%まで、より好ましくは1~5重量%まで、特に3~4重量%まで、特に約3.5重量%がLDPEになるように、SSCポリエチレンをLDPEに混合することにより取り組まれ得る。驚いたことに、相対的に高い密度、例えば925~932kg/m³のLDPEがこの点において特に効果的であることをまた我々は見出した。そのようなLDPEの例は、チューブの高圧工程により製造された、Himod LDPEの商品名でボレアリスA/Sから市販入手可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

P E フィルムの光学的性質に対する相対的に高い密度の L D P E のこの効果は、 L D P E 添加剤の密度が高いほど、光学的性質における改善が少ないであろうということが予想されていたので、極めて意外である。従って更なる特徴から見ると、本発明は、フィルム製造がそれから製造されるフィルムの光学的性質を改善するために、ポリエチレン組成物の添加剤として（例えは組成物の 1 ~ 5 重量% として）相対的に高密度、例えは 9 2 5 ~ 9 3 2 k g / m³ の密度を有する L D P E の使用を提供する。

【 0 0 4 4 】

添加剤の例はヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、リン酸塩、亜リン酸塩、及び亜ホスホン酸塩である。

10

【 0 0 4 5 】

顔料の例は、カーボンブラック、群青、及び二酸化チタンである。

【 0 0 4 6 】

他の添加剤の例は、例えは粘土、タルク、炭酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、及び静電気防止剤、例えは Lankrostat の商品名で販売されているものである。

【 0 0 4 7 】

本発明は、今、さらに以下の非制限的な実施例及び添付の図面により説明され、該図面中、図 1 は実施例 2 のポリマー及び 4 つの比較ポリマーからプローされたフィルムについての、温度に対するホットタック性のプロットである。

20

【 0 0 4 8 】

ホットタック：

“ホットタック”はフィルム及びラミネーションのヒートシールの強度をシーリング操作直後に測定するための方法である。この性質は DTC インターナショナルホットタックスター、型番 52-D、W-4236 上で測定される。

【 0 0 4 9 】

試料は 15 mm の幅に切断される。シーリング時間は 0.5 秒であり、遅延時間は 0.1 秒であり、シーリング圧力は 90 N である。異なる温度におけるシーリングが測定され、各テスト温度について 5 回測定される。試料は用意され、試験前、環境温度に少なくとも 24 時間置かれた。

30

【 0 0 5 0 】

M F R

M F R は 190 において ISO 1133 に従って測定された。荷重は下付き文字として表され、すなわち M F R₂ は測定が 2.16 k g の荷重下に行われたことを意味し、M F R₂₁ は、測定が 21.6 k g の荷重の下でおこなわれたことをそれぞれ意味する。

【 0 0 5 1 】

F R R

フローレート比 (F R R) は、異なる荷重の下で測定された 2 つのメルトフローレートの比である。荷重は下付き文字に示される。従って F R R_{21/2} は、M F R₂₁ の M F R₂ に対する比を示す。

40

【 0 0 5 2 】

M W D

重量平均分子量 M_w、及び分子量分布 (M W D = M_w / M_n、ここで M_n は数平均分子量に等しい) は ISO / TC 61 / SC 5 N 5024 に基づく方法により測定される。この方法と使用された方法の主な相違は、温度である； ISO 方法は室温においてであり、使用された方法は 140 においてである。M_w と M_n との比は分布の広さの尺度である、なぜならそれが “個体数” の相対する末端 (opposite end) により影響されるからである。

【 0 0 5 3 】

密度：

50

密度は I S O 1 1 8 3 / D に従って測定される。

【 0 0 5 4 】

ヘキサン中の抽出可能なものの (extractable)

ヘキサン抽出は A S T M D 5 2 2 7 を用いて行われる。

【 0 0 5 5 】

酸素透過性 :

酸素透過性は A S T M D 3 9 8 5 を用いて行われる。

水透過性 :

水蒸気透過速度は A S T M F 1 2 4 9 に従って測定される。

【 0 0 5 6 】

レオロジー

ポリマーのレオロジーの性質はレオメトリックス R D A I I ダイナミックレオメーターを用いて測定された。測定は窒素雰囲気下、 1 9 0 において行われた。測定は複合粘度 (η^*) の絶対値とともに貯蔵弾性率 (G') 及び損失弾性率 (G'') を周波数 (ω) 又は複合弾性率 (G^*) の絶対値の関数として与える。ここで

【 数 1 】

$$\eta^* = ((G'^2 + G''^2) / \omega)^{1/2}$$

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$$

10

20

である。

【 0 0 5 7 】

本方法において加工性の尺度として、低せん断速度 (0 . 0 5 ラジアン / 秒) における粘度が高せん断速度における粘度に対してプロットされる；高せん断速度における低粘度と組み合わされた低せん断速度における高粘度が優れた加工性を与える。

【 実施例 1 】

【 0 0 5 8 】

1 3 4 g の、 W i t c o により T A 0 2 8 2 3 として供給されるメタロセン錯体 (ビス (n - プチルジシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド (0 . 3 6 重量 % の H f を含む) 及び 9 . 6 7 k g のメチルアルモキサン (M A O) のトルエン 30% 溶液 (A l b e m a r l e により提供される) が混合され、 3 . 1 8 k g の乾燥した、精製トルエンが添加された。このようにして得られた錯体溶液が 1 7 k g のシリカ担体 S y l o p o l 5 5 S J (G r a c e により供給される) の上に、非常にゆっくりとした均一な噴霧により 2 時間の間に添加された。温度は 3 0 により下に保たれた。混合物は錯体の添加後、 3 0 において 3 時間反応するのを許された。

30

【 実施例 2 】

【 0 0 5 9 】

ポリマー A

5 0 0 d m ³ の体積を有する連続的に稼動するループ反応器が 8 5 の温度及び 6 0 b a r の圧力において稼動された。反応器にプロパン希釀剤、エチレン、 1 - ブテンコモノマー、水素、及び実施例 1 に記載された重合化触媒が、ループ反応器中の液相中のエチレンの濃度が 5 . 8 モル % であり、水素 : エチレンの比が 0 . 4 8 モル / キロモルであり、 1 - ブテン : エチレンの比が 1 1 8 モル / キロモルであり、反応器におけるポリマー製造速度が 3 0 k g / 時であるような量で導入された。このようにして生成されたポリマーは 7 9 g / 1 0 分のメルトイインデックス M F R ₂ 及び 9 3 8 k g / m ³ の密度を有した。

40

【 0 0 6 0 】

スラリーは断続的に反応器から沈降脚を用いて回収され、約 5 0 の温度及び約 3 b a r の圧力において稼動されるフラッシュタンクに導かれた。

【 0 0 6 1 】

50

フラッシュタンクから、少量の残渣炭化水素を含むポリマー粉末が、75の温度及び20barの圧力において稼動される気相反応器に移された。気相反応器の中へ、追加のエチレン、1-ヘキセンコモノマー及び不活性ガスとして窒素もまた、循環ガス中のエチレンの濃度が37モル%、1-ヘキセン：エチレンの比が10モル/キロモル、ポリマー生産速度が37kg/時であるような量で導入された。1-ブテン及び水素の濃度は非常に低いので、それらは、ガス組成物を監視するために使用されるオンラインガスクロマトグラフィーにより検出されることができなかった。

【0062】

気相反応器から回収されたポリマーは0.15重量%の安定化剤、Irganox B561を粉末に添加することにより安定化された。安定化されたポリマーは次にCIM9010P押出機(日本スチールワークスにより製造された)で押出、ペレット化された。

【0063】

その結果ループ反応器及び気相反応器間の生産スプリットは、45/55であった。ポリマーのペレットは0.78g/10分のメルトインデックスMFR₂、919kg/m³の密度、1.4重量%の1-ブテン含有量、7.1重量%の1-ヘキセン含有量、131000g/モルの重量平均分子量、28200g/モルの数平均分子量、333000のz平均分子量M_zを有した。さらに、該ポリマーは11700Pa.sのゼロせん断速度粘度⁰、及び3.9のせん断粘減性指数SHI_{0/100}を有した。

【実施例3】

【0064】

ポリマーB

表1に示されたように工程条件が調節された以外の実施例2の操作が繰り返された。

【0065】

ポリマーペレットは0.76g/10分のメルトインデックスMFR₂、919kg/m³の密度、2.0重量%の1-ブテン含有量、6.8重量%の1-ヘキセン含有量、126000g/モルの重量平均分子量、16600g/モルの数平均分子量、349000のz平均分子量M_zを有した。さらに、該ポリマーは12900Pa.sのゼロせん断速度粘度⁰、及び5.4のせん断粘減性指数SHI_{0/100}を有した。

【0066】

【表1】

表 1

実施例	2	3	6
ループの C_2 , モル-%	5.8	7.0	5.5
ループの H_2/C_2 , モル/キロモル	0.48	0.78	0.53
ループの C_4/C_2 , モル/キロモル	118	139	123
ループの C_6/C_2 , モル/キロモル	0	0	0
ループポリマーの MFR ₂ , g/10 分	79	340	145
ループポリマーの密度, kg/m ³	938	937	939
ループの生産速度, kg/ 時	30	30	30
気相反応器の C_2 , モル-%	37	43	32
気相反応器の H_2/C_2 , モル/キロモル	*	*	*
気相反応器の C_4/C_2 , モル/キロモル	*	*	*
気相反応器の C_6/C_2 , モル/キロモル	10	12	10
気相反応器の生産速度, kg/ 時	37	30	36
生産スプリット, ループ/気相反応器	45/55	50/50	44/56

* は、レベルが低すぎるため GC により検出されなかったことを示す。

【0067】

実施例 2, 3、及び 6 のポリマーの特性は下の表 2 に述べられる。

【0068】

10

20

30

【表2】

表 2

ポリマー	A	B	L
MFR ₂ ループ (LMW 成分) [g/10 分]	79	340	145
密度 (LMW 成分) (kg/m ³)	938.4	936.6	939
スプリット (LMW/HMW)	45/55	50/50	44/56
最終の MFR ₂ (g/10 分)	0.78	0.76	0.86
FRR _{21/2}	38	55	42
最終密度 (kg/m ³)	919	919	919
MWD	4.6	7.6	5.7
ヘキサン中に抽出可能な物 (重量 %)	0.3	0.8	0.4
酸素透過性 (cm ³ /m ² . 24 時)	6425	5350	-
水透過性 (g/m ² . 24 時)	9.5	8.4	-

10

20

【実施例4】

【0069】

フィルムの製造

実施例2及び3のポリマー及び、比較のために(C)LDPE(ボレアリスA/SからのFT5230)、(D)コモノマーとして1-ブテンとの2モードのZN-LLDPE(ボレアリスからのFB2230)、(E)コモノマーとしての1-ブテンとのZN-LLDPE(ボレアリスA/SからのFG5190)、及び(F)コモノマーとしての1-オクテンとのSSC-PPE(DowからのElite 5400)を用いて、150mmのダイ直径、70mmのスクリュー直径、2.5:1におけるBUR(ブロー比)、2.0mmのダイギャップ、及び210のダイ温度で、Reifenhauerのフィルムライン上でフィルムが40μmの厚さに押し出された。

30

【0070】

フィルムのホットタックが測定され図1にプロットされている。見られ得るように、本発明のフィルムはオクテンをコモノマーとして使用するものに匹敵し、-オレフィンコモノマーを使用するものより優れている。

【実施例5】

【0071】

ポリマー混合物

40

実施例3のポリマーは4重量%のオートクレーブで製造されたLDPE(ボレアリスA/SからのFA5223、MFR₂1.2g/10分、922kg/m³の密度)又は4重量%のオートクレーブで製造されたLDPE(ボレアリスA/SからのCA8200、MFR_{7.5}g/10分、密度920kg/m³)と混合された。得られた混合物、それぞれポリマー(G)及び(H)、及びポリマーB自身は加工されて、Ankutecのフィルムプロワー、30mm、LD比25:1、ダイ直系50mm、ダイギャップ2.4mmを用いて厚さ40μmのフィルムを生成した。光沢及びヘイズはASTM D2457及びASTM D1003によりそれぞれ評価され、結果は下の表3に示される。

【0072】

【表3】

表 3

ポリマー	G	H	B
光沢 60° (%)	71	63.6	39.1
ヘイズ (%)	15.9	15.4	31.9

10

【0073】

実施例6のポリマーは同様に4重量%のF A 5 2 2 3又は4重量%の相対的に高密度のチューブL D P E(ボレアリスA/SからのF A 5 2 7 0)又は4重量%のC A 8 2 0 0と混合された。得られた混合物、それぞれポリマー(I)、(J)、及び(K)は、同様にプローされ、ヘイズ及び光沢が同様に評価された。結果は下の表4に示される。

【0074】

【表4】

表 4

ポリマー	I	J	K	L
光沢 60° (%)	88.9	95.6	72.4	45.7
ヘイズ (%)	12.7	11.6	14.8	29.5

20

【実施例6】

【0075】

ポリマーL

工程条件が表1に示されたように調節された以外は、実施例2の手順が繰り返された。

30

【0076】

ポリマーペレットは0.86g/10分のメルトインデックスM F R₂、919kg/m³の密度、1.5重量%の1-ブテン含有量、7.3重量%1-ヘキセン含有量、127000g/モルの重量平均分子量、22200g/モルの数平均分子量、及び324000g/モルのz-平均分子量を有した。さらに該ポリマーは11000Pa.sのゼロせん断速度粘度₀及び4のせん断粘減性指数S H I_{0/100}を有した。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】図1は実施例2のポリマー及び4つの比較ポリマーからプローされたフィルムについての、温度に対するホットタック性のプロット。

40

【図1】

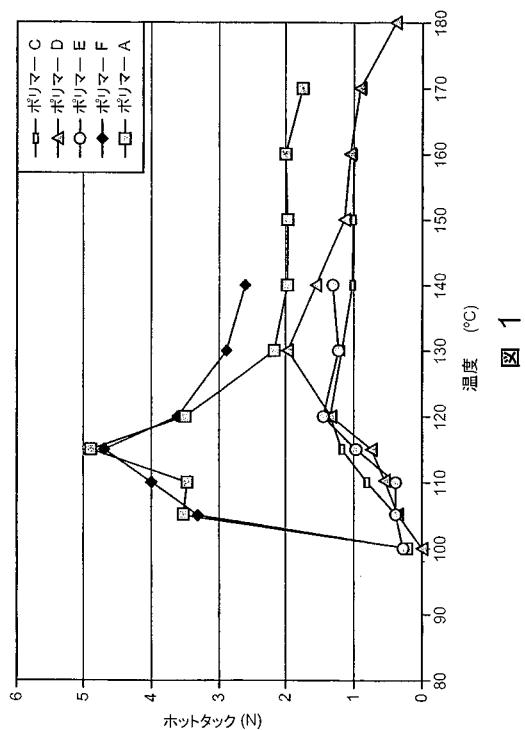


図1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/GB 03/00480
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F297/08 C08F210/16 C08F210/02		
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 C08F		
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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 794 200 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 10 September 1997 (1997-09-10) the whole document	1-9, 13-15 10-12, 16-21
Y	US 6 130 293 A (HITCHCOCK AMY BROSSETTE ET AL) 10 October 2000 (2000-10-10) column 2, line 56 -column 2, line 57; examples 3-7, 9-14, 16	10,11, 16,17,21
Y	WO 01 26897 A (CRYOVAC INC ;VADHAR PARIMAL M (US)) 19 April 2001 (2001-04-19) the whole document	12,18-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
° Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
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 *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 *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 *&* document member of the same patent family		Date of the actual completion of the International search 6 May 2003
Date of mailing of the International search report 13/05/2003		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 Van Golde, L		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			PCT/GB 03/00480		
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0794200	A	10-09-1997	US 5665818 A AT 194994 T AU 705436 B2 AU 1507397 A BR 9701165 A CA 2199078 A1 DE 69702627 D1 DE 69702627 T2 EP 0794200 A2 ES 2150737 T3 JP 10030009 A		09-09-1997 15-08-2000 20-05-1999 11-09-1997 15-12-1998 05-09-1997 31-08-2000 12-04-2001 10-09-1997 01-12-2000 03-02-1998
US 6130293	A	10-10-2000	AU 5231799 A BR 9912916 A CA 2340041 A1 EP 1115775 A1 WO 0009594 A1		06-03-2000 09-10-2001 24-02-2000 18-07-2001 24-02-2000
WO 0126897	A	19-04-2001	US 6534137 B1 AU 1078301 A CA 2386857 A1 EP 1240016 A1 WO 0126897 A1		18-03-2003 23-04-2001 19-04-2001 18-09-2002 19-04-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アーリラ , ジャニ

 フィンランド国 , 0 6 1 0 1 ポルボー , ピー . オー . ボックス 3 3 0 , ボレアリス
 ポリマーズ オイ (番地なし)

(72)発明者 オラ マルジヤ

 フィンランド国 , 0 6 1 0 1 ポルボー , ピー . オー . ボックス 3 3 0 , ボレアリス
 ポリマーズ オイ (番地なし)

(72)発明者 ヴァーテリ , マルック

 フィンランド国 , 0 6 1 0 1 ポルボー , ピー . オー . ボックス 3 3 0 , ボレアリス
 ポリマーズ オイ (番地なし)

F ターム(参考) 4J002 BB032 BB051 GG02

 4J100 AA02P AA04Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q CA05 CA06 DA01
 DA04 DA06 DA12 DA43 FA10 JA58