

(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.Cl.⁷

C08F 210/16

C08L 23/04

F I

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)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月4日 (2003.2.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年8月4日 (2004.8.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2003/000480
 (87) 国際公開番号 W02003/066699
 (87) 国際公開日 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 欧州特許庁 (EP)

(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
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ヘランド, イレーヌ
 ノルウェー国, 3960 スタテーレ,
 ボレアリス エーエス (番地なし)
 (72) 発明者 スカー, メレテ
 ノルウェー国, 3960 スタテーレ,
 ボレアリス エーエス (番地なし)

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、エチレンに対するモノマーとして少なくとも2のC₄₋₁₂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 ~ 930 kg/m^3 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 ~ 250000 g/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 $MF R_2$ が 0.4 ~ 3 $g/10分$ 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 に記載の組成物。

【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 (L D P E) 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 $925 \sim 932 \text{ kg/m}^3$ の密度を有する L D P E 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。 20

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン (P E)、特に線状低密度ポリエチレン (L L D P E) 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、P E 中に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、L L D P E 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 L L D P E 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 L L D P E より優れた性質を提供することが公知である。 30

【0003】

しかしより高級な - オレフィンモノマー、すなわち C_4 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、一般的にモノマーの取り込みの効果は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 - オレフィンモノマーを取り込むことにより、単独のモノマーとして上記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。 40

【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 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。

【０００６】

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ＦＦＳ（フォーム・フィル・シール）のためにもまた使用され得る。

【０００７】

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ィンドウ、すなわち、その中でシールする層が部分的に溶融するウィンドウを有する。従来、このシーリングウィ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ィンドウを許し、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。

【０００８】

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のモノマー、即ち少ない方の成分が C_4 及び/又は C_6 の α -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 α -オレフィンモノマーが取り込まれ、後の段階では、より高級な α -オレフィン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、エチレントターポリマーが第２段階で製造される、あるいはその反対、あるいは高級な α -オレフィン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 α -オレフィン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、エチレントターポリマーが第２段階で製造され、あるいはその反対に製造される。

【０００９】

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。

【００１０】

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 η^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

【 0 0 1 1 】

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ィ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 B O R S T A R 反応器系として市販されている。

10

【 0 0 1 2 】

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、 $C_4 \sim C_{12}$ の - オレフィンモノマーが、好ましくは添加される。

20

【 0 0 1 3 】

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レート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。

【 0 0 1 4 】

低分子量共重合体フラクションのターゲット密度が 955 kg/m^3 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

【 0 0 1 5 】

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、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。ポリマーは断続的に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。

【 0 0 1 6 】

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

【 0 0 1 7 】

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 ~ 1000 μm 、特に20 ~ 100 μm 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

【 0 0 1 8 】

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 のブロー比で押出し成形される。

【 0 0 1 9 】

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。

【 0 0 2 0 】

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、バリアー層 P A (ポリアミド) 及び E V A ; 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 H D P E , 高压法において製造される L D P E 樹脂、エチレンと α -オレフィンモノマーとをチーグラー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 L L D P E 樹脂、及び M D P E 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 α -オレフィンモノマーを含む 2 モードのエチレンポリマーである、を有する。

10

【 0 0 2 1 】

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 - ヘブテン、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

【 0 0 2 2 】

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 - ヘブテン、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

【 0 0 2 3 】

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 $C_6 \sim C_{12}$ の α -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 $C_4 \sim C_{12}$ の α -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 $C_6 \sim C_{12}$ の α -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 $C_6 \sim C_{12}$ の α -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

【 0 0 2 4 】

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 (M W D)、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 (e x t r a c t i b l e) を有する 2 モードのポリマーのフィルムを提供する。M W D は好ましくは 2 . 5 ~ 1 0、特に 3 . 0 ~ 8 . 0 である。

【 0 0 2 5 】

ポリマーの様式 (m o d a l i t y) の表現はその分子量分布 (M W D) 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照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照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 $C_4 \sim C_{12}$ の α -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 $C_6 \sim C_{12}$ の α -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 2.16 kg (ISO 1133) の下で測定されたメルトフローレートは MFR_2 と表示される。次に、 21.6 kg で測定されたメルトフローレートは MFR_{21} と表示される。

【0035】

最終の2モードポリマーは好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の MFR_2 を有する。低分子量ポリマーフラクションは好ましくは $50 \sim 1000 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、より好ましくは $50 \sim 300 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の MFR_2 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。 10

【0037】

最終2モードポリマーの密度は好ましくは $905 \sim 940 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、より好ましくは $905 \sim 930 \text{ kg} / \text{m}^3$ である。低分子量ポリマーフラクションの密度は $925 \sim 945 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、より好ましくは $925 \sim 940 \text{ kg} / \text{m}^3$ 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 $30 \sim 70$ 重量%、より好ましくは $35 \sim 60$ 重量%、最も好ましくは $38 \sim 55$ 重量%の低分子量コポリマーフラクションを含む。

【0039】

ポリマー中のモノマー全体の含有量は好ましくは $0.1 \sim 10$ モル%、好ましくは $0.5 \sim 7$ 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 $0 \sim 3.0$ モル%、好ましくは $0 \sim 2.5$ モル%である。高分子量ポリマー中のモノマー含有量は好ましくは $0.1 \sim 10$ モル%、好ましくは $0.1 \sim 7$ モル%である。モノマー含有量は nmr により測定され得る。 20

【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。 30

【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 (single site 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 $1 \sim 5$ 重量%まで、特に $3 \sim 4$ 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 $925 \sim 932 \text{ kg} / \text{m}^3$ 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、 Hi mod LDPE の商品名でボレアリス A / S から市販入手可能である。 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（例えば組成物の 1 ~ 5 重量%として）相対的に高密度、例えば $925 \sim 932 \text{ kg/m}^3$ 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、例えば粘土、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、例えば 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ブ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テスター、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 I S O 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 MFR_2 は測定が 2.16 kg の荷重で行われたことを意味し、 MFR_1 は、測定が 21.6 kg 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 $FRR_{21/2}$ は、 MFR_{21} の MFR_2 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 ($MWD = M_w / M_n$ 、ここで M_n は数平均分子量に等しい) は I S O / T C 61 / S C 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；I S O 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、なぜならそれぞれが “ 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 (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、190 において行われた。測定は複合粘度 (*) 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 () 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せら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 】

134 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 - ブ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 以下に保たれた。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釈剤、エチレン、1 - ブテンモノマー、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20 bar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CIM90 P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】

10

20

【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 - PE (Dow からの Elite 5400) を用いて、150 mm のダイ直径、70 mm のスクリー直径、2.5 : 1 における BUR (ブロー比)、2.0 mm のダイギャップ、及び 210 のダイ温度で、Reifenhäuser のフィルムライン上でフィルムが 40 µm 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モノマーとして使用するものに匹敵し、 α -オレフィン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

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、MFR₂ 1.2 g / 10 分、922 kg / 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、MFR₇ 1.5 g / 10 分、密度 920 kg / 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、Ankutech のフィルムブロー、30 mm、LD 比 2.5 : 1、ダイ直系 50 mm、ダイギャップ 2.4 mm を用いて厚さ 40 µm のフィルムを生成した。光沢及びヘイズは ASTM D 2457 及び ASTM D 1003 によりそれぞれ評価され、結果は下の表 3 に示される。

40

【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 LDPE (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、同様にブローされ、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 0.86 g / 10 分のメルトインデックス MFR₂、919 kg / 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、127000 g / モルの重量平均分子量、22200 g / モルの数平均分子量、及び 324000 g / モルの z - 平均分子量を有した。さらに該ポリマーは 11000 Pa・s のゼロせん断速度粘度₀ 及び 4 のせん断粘減性指数 SHI_{0/100} を有した。

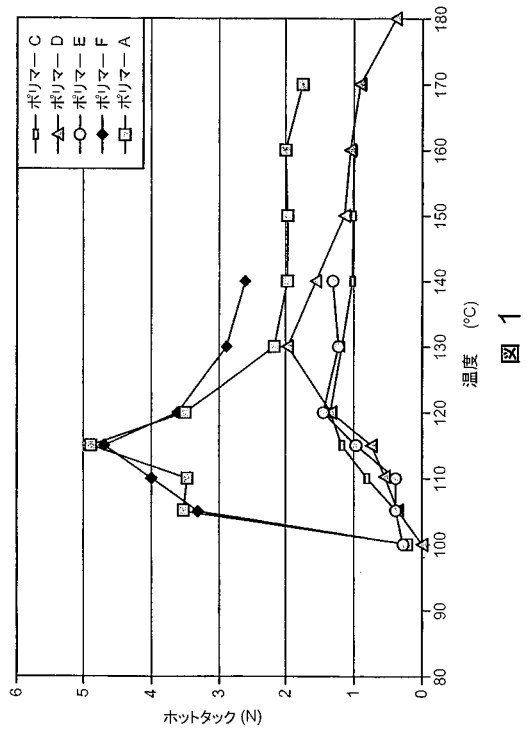
【図面の簡単な説明】

【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ブ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】



【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)	1-9, 13-15
Y	the whole document	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		Date of mailing of the international search report
6 May 2003		13/05/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 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	09-09-1997
		AT 194994 T	15-08-2000
		AU 705436 B2	20-05-1999
		AU 1507397 A	11-09-1997
		BR 9701165 A	15-12-1998
		CA 2199078 A1	05-09-1997
		DE 69702627 D1	31-08-2000
		DE 69702627 T2	12-04-2001
		EP 0794200 A2	10-09-1997
		ES 2150737 T3	01-12-2000
		JP 10030009 A	03-02-1998
US 6130293 A	10-10-2000	AU 5231799 A	06-03-2000
		BR 9912916 A	09-10-2001
		CA 2340041 A1	24-02-2000
		EP 1115775 A1	18-07-2001
		WO 0009594 A1	24-02-2000
WO 0126897 A	19-04-2001	US 6534137 B1	18-03-2003
		AU 1078301 A	23-04-2001
		CA 2386857 A1	19-04-2001
		EP 1240016 A1	18-09-2002
		WO 0126897 A1	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, 06101 ポルボー, ピー・オー・ボックス 330, ボレアリス
ポリマーズ オイ (番地なし)

(72)発明者 オラ マルジャ

フィンランド国, 06101 ポルボー, ピー・オー・ボックス 330, 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, 06101 ポルボー, ピー・オー・ボックス 330, 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