

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6748201号
(P6748201)

(45) 発行日 令和2年8月26日 (2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月11日 (2020.8.11)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E S
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E Y
C O 8 L 23/06 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 Z
C O 8 L 33/12 (2006.01)	C O 8 L 23/06
C O 8 L 83/04 (2006.01)	C O 8 L 33/12

請求項の数 18 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-519737 (P2018-519737)	(73) 特許権者	590005058
(86) (22) 出願日	平成27年10月16日 (2015.10.16)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ ンパニー
(65) 公表番号	特表2018-532024 (P2018-532024A)		T H E P R O C T E R & G A M B L E C O M P A N Y
(43) 公表日	平成30年11月1日 (2018.11.1)		アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナティ ー、ワン プロクター アンド ギャンブ ル プラザ (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/CN2015/092055		O n e P r o c t e r & G a m b l e P l a z a , C i n c i n n a t i , O H 4 5 2 0 2 , U n i t e d S t a t e s o f A m e r i c a
(87) 国際公開番号	W02017/063181		
(87) 国際公開日	平成29年4月20日 (2017.4.20)	(74) 代理人	110001243
審査請求日	平成30年5月23日 (2018.5.23)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特有の美的及び性能特性を有するポリエチレンフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一の層を含むフィルムであって、前記少なくとも一の層が、

a) ポリエチレン (P E) 成分の少なくとも一の P E ポリマーを、前記少なくとも一の層の 7 0 重量 % ~ 9 9 重量 % と、

b) ポリ (メチル 2 - メチルプロペノエート) (P M M A) 成分の少なくとも一の P M M A ポリマーを、前記少なくとも一の層の 1 重量 % ~ 3 0 重量 % と、

c) 任意成分を前記少なくとも一の層の 0 重量 % ~ 1 5 重量 % と、を含み、

2 0 0 ~ 2 4 0 の温度範囲において測定される前記少なくとも一の P M M A ポリマーと、前記少なくとも一の P E ポリマーとの複素粘度比は 4 未満であり、複素粘度は、温度 2 0 0 ~ 2 4 0 、加熱速度 5 / 分、周波数 1 H z 、 5 % 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、A S T M D 4 4 4 0 - 1 5 に従って測定され、

前記フィルムのプロップ指数 (F I) が、A S T M E 2 5 3 9 に従って、1 以上である、

少なくとも一の層を含むフィルム。

【請求項 2】

2 0 0 ~ 2 4 0 の温度範囲において測定される P M M A ポリマーと P E ポリマーとの前記複素粘度比が 4 未満である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

2 0 0 ~ 2 4 0 の温度範囲において測定される前記 P M M A 成分と前記 P E 成分と

の複素粘度比の範囲が3未満であり、前記複素粘度は、温度200～240、加熱速度5 /分、周波数1 Hz、5%一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D 4440 - 15に従って測定される、請求項1又は2に記載のフィルム。

【請求項4】

200～240の温度範囲において測定される前記少なくとも一のPMMAポリマーと、前記少なくとも一のPEポリマーとの前記複素粘度比が1.6未満であり、前記複素粘度は、温度200～240、加熱速度5 /分、周波数100 Hz、及び5%一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D 4440 - 15に従って測定される、請求項1～3のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項5】

(a) 前記少なくとも一のPMMAポリマーの複素粘度が、150パスカル・秒(Pa・s)～800 Pa・sであり、前記複素粘度は、温度200～240、加熱速度5 /分、周波数100 Hz、及び5%一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D 4440 - 15に従って測定され、

(b) 前記少なくとも一のPEポリマーの複素粘度が、250パスカル・秒(Pa・s)～600 Pa・sであり、前記複素粘度は、温度200～240、加熱速度5 /分、周波数100 Hz、及び5%一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D 4440 - 15に従って測定される、

請求項1～4のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項6】

少なくとも一の層を含むフィルムであって、
前記少なくとも一の層が、

a) ポリエチレン(「PE」)成分の少なくとも一の「PE」ポリマーを、前記少なくとも一の層の70重量%～99重量%と、

b) ポリ(メチル2-メチルプロペノエート)(「PMMA」)成分の少なくとも一のPMMAポリマーを、前記少なくとも一の層の1重量%～30重量%と、

c) 任意成分を、前記少なくとも一の層の0重量%～15重量%と、を含み；前記少なくとも一のPMMAポリマーのメルト・インデックスが、230、3.8 Kgで、ASTM D 1238に従って測定して、1グラム(g)/10分間(分)～16 g/10分であり、

前記少なくとも一のPEポリマーのメルト・インデックスが、190、2.16 Kgで、ASTM D 1238に従って測定して、0.1グラム(g)/10分間(分)～40 g/10分であり、

前記少なくとも一のPMMAポリマーと、前記少なくとも一のPEポリマーとの前記メルト・インデックス比が、0.7超であり、

前記フィルムのフロップ指数(FI)が、ASTM E 2539に従って、1以上である、

少なくとも一の層を含むフィルム。

【請求項7】

前記少なくとも一のPMMAポリマーと、前記少なくとも一のPEポリマーとの前記メルト・インデックス比が0.7～70である、請求項6に記載のフィルム。

【請求項8】

前記フィルムのフロップ指数(FI)が、ASTM E 2539に従って、2以上である、

請求項1～7のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項9】

前記フィルムの光反射率指数(LRI)が、ASTM E 2539に従って、0.4以上である、請求項1～8のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項10】

前記PMMA成分の少なくとも一のPMMAポリマーのビカー軟化点が、1 kg、速度

10

20

30

40

50

Aで、ASTM D1525に従って、115未満である、
請求項1～9のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項11】

前記PE成分が、フィルム層の70重量%～98重量%を占め、前記PMA成分が、
フィルム層の2重量%～25重量%を占める、

請求項1～10のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項12】

前記PEポリマーが、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)であり；、前記PE成
分が、PE成分の少なくとも60重量%超のLLDPEを含む、

請求項1～11のいずれか一項に記載のフィルム。

10

【請求項13】

シリコン添加物を、前記フィルムの前記少なくとも一の層の0.01重量%～10重
量%含み；前記シリコン添加物の粘度が、 $5\text{ cm}^2/\text{s}$ (500 cSt)以上であり；
前記シリコン添加物が400,000ダルトン～700,000ダルトンの分子量を有す
る高分子量である、

請求項1～12のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項14】

前記シリコン添加物が、ポリジアルキルシロキサン、ポリアルキルフェニルシロキサ
ン、オレフィン変性シロキサンオイル、オレフィン/ポリエーテル変性シリコンオイル
、エポキシ変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、及びポリジアルキ
ルシロキサンから選択されるシリコン流体である、

請求項13に記載のフィルム。

20

【請求項15】

相溶剤を、前記少なくとも一のフィルムの0.01重量%～5重量%含み、前記相溶剤
が、無水マレイン酸グラフトLLDPEである、

請求項1～14のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項16】

不透明度が、厚さ50ミクロンで、ISO 6504に従って測定して、55%超であ
る、

請求項1～15のいずれか一項に記載のフィルム。

30

【請求項17】

少なくとも一の層を含む可撓性フィルムであって、前記少なくとも一の層が、

a) ポリエチレン(「PE」)成分を、前記少なくとも一の層の70重量%～98重量
%と、

b) ポリ(メチル2-メチルプロペノエート)(PMA)成分を、前記少なくとも一
の層の1重量%～30重量%と、

c) シリコン添加物を、前記少なくとも一の層の1重量%～10重量%と、
を含み

前記PE成分は、少なくとも直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を含み、

前記シリコン添加物の粘度は、ASTM D-4287に従って、 $10\text{ cm}^2/\text{s}$ (1,000 cSt)超であり、

前記フィルムのフロップ指数(FI)が、ASTM E2539に従って、1以上であ
り；光反射率指数(LRI)が、ASTM E2539に従って、0.4以上である、

少なくとも一の層を含む可撓性フィルム。

40

【請求項18】

請求項1～17に記載のフィルムを製造する方法であって、

110未満の配向化温度で、1軸配向化する工程を含む、フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本出願は、ポリエチレンフィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

可撓性熱可塑性フィルムは、包装及び容器、保護フィルム及びコーティング、並びに平らな(even)壁紙の製造など、様々な用途に用いられる。熱可塑性ポリマーの典型的な種類としては、PE、PP、及びPETが挙げられる。PEは、「ポリエチレン」(ポリエテンとしても知られている)であり、世界中でもっとも大量に製造されているポリマーである。また、PEは、HDPE(「高密度ポリエチレン」)、MDPE(「中密度ポリエチレン」)、LLDPE(「直鎖状低密度ポリエチレン」)、及びLDPE(「低密度ポリエチレン」)などの種々の等級で知られる熱可塑性ポリマーである。PPは、「ポリプロピレン」である。PETは、「ポリエチレンテレフタレート」である。フィルムは、ブローン又はキャストであってもよく、典型的には、その後に延伸される。フィルムは、単層であっても多層であってもよい。

10

【0003】

製品又は包装がより消費者の興味をそそり、又はより高い品質を思い浮かべさせるように、一般にPEフィルムに視覚的な美しさを与える必要がある。当然ながら、これらのフィルムは、ある性能基準を有し、費用効果があることが好ましい。特有の美的効果としては、例えば、真珠光沢、金属光沢的な視覚効果、高い不透明度、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの視覚効果をフィルムに与えるための従来の手法としては、金属光沢若しくは真珠光沢剤、又は金属光沢若しくは真珠光沢インクの使用が挙げられる。しかしながら、これらの成分は一般に高価であり、したがって多くの用途において非常に高価である。

20

【0004】

フィルムによるこれらの真珠光沢及び/又は金属光沢的な視覚効果特性を表す方法の1つは、フロップ指数によるものである。簡潔に言えば、フロップ指数は、視野角の範囲にわたって回転させた場合の、色の反射率変化の測定値である。フロップ指数0は、無色な色を意味し、フロップが非常に高い金属光沢又は真珠光沢色は、フロップ指数が15である可能性がある。高価な真珠光沢/金属光沢剤又は真珠光沢/金属光沢インクを使用することなく、又は少なくとも使用量を最小限にして、好ましくは望ましいフィルム性能を示すと共に費用効果がある、特有の美的効果を有するPEフィルムを提供する必要がある。

30

【0005】

特有の美的効果の別の例は、不透明度である。いくつかの用途において、フィルムの不透明度は、品質という観念を含む。フィルムに不透明度を与える従来の方法の1つは、二酸化チタンなどの乳白剤の使用である。しかしながら、二酸化チタンの使用には潜在的な欠点がある。多くの用途に関して、その成分は一般に高価である。さらに、フィルム中の二酸化チタン濃度が高いと、その後の成形又は梱包工程における密封性能が低下し得ることが報告されている。その上、二酸化チタン配合量(loading levels)が多いと、二酸化チタン粒子がフィルム中でゲルを形成し、フィルム中に「フィッシュアイ」と呼ばれる欠陥を生じる、フィルム中の二酸化チタン分布の問題が生じやすい。なおその上、この欠陥が印刷時にさらなる欠陥を生じさせ、それによって印刷されたフィルムの全体的な美しさが損なわれる可能性がある。不透明度特性を表す方法の1つは、ISO試験方法6504(ISO method 6504)である。乳白剤(二酸化チタンなど)を使用することなく、又は少なくとも使用量を最小限にして、好ましくは望ましいフィルム性能特性を(高い費用効果で)示す、不透明度が向上したPEフィルムを提供する必要がある。

40

【0006】

フィルムの性能特性は、可撓性容器に関して別の潜在的な問題である。この目的のために、可撓性容器は、供給連鎖全体にわたって、消費者の住まいの中までも、一般に完全性と望ましい美しさを維持する必要がある。一般に供給連鎖が従来の商業経路よりも可撓性容器に対する要求が厳しいため、このことは特に電子商取引にあてはまる。フィルムの

50

良好な機械的特性によって、供給連鎖全体にわたる可撓性梱包の性能が改善され、さらに、材料使用量及び／又はフィルムの厚さの低減も可能になる。しかしながら、厚さの減少の場合において、不透明度が厚さに関係するため、厚さが減少するとある低度望ましい不透明度を維持することが困難になり得る。不透明度を増加させるためにより多くの二酸化チタンを添加すると、前述した問題が生じる可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、特有の美的及び／又は性能特性をもたらすPEフィルムを、より好ましくは、高価な、及び／又は性能を阻害する成分を使用することなく、又は少なくとも使用量を最小限にしつつ、提供する必要がある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、フィルム処方中のポリ(メチル2-メチルプロペノエート)熱可塑性ポリマー(ポリメチルメタクリレート、又は簡潔に「PMMA」としても知られている)と、ポリエチレン(「PE」)とを、好ましくはPMMAとPEとをある特定の複素粘度比で、より好ましくは比較的低い配向化温度で配向させて、混合することによって、特有の美的及び／又は性能的な有益性を示すフィルムがもたらす驚くべき発見に基づき、これらの必要性の1つ又は複数を満たす。非限定的な一例において、これらの美観は、フロップ指数又は不透明度によって測定されることができる。

20

【0009】

真珠光沢／金属光沢剤及び／又は真珠光沢／金属光沢インクの使用量を最小限にしながら、好ましくは使用することなく、特有の美的効果をもたらすことが、これらのフィルムの利点である。好ましくは、これらの特有の美的効果は、絹様視覚効果(すなわち、本物の絹の外観を模倣すること)である。

【0010】

また、特有の触覚的有益性(例えば、柔らかさ又は滑らかさ)をもたらすことが、本フィルムの利点である。

【0011】

市販の大抵の機械の許容範囲内で調節を行うことによって、大規模運転で製造されることが、フィルムの利点である。

30

【0012】

従来のフィルムより不透明度が高いことが、本フィルムの利点である。

【0013】

比較的高レベルの不透明度をもたらしつつ、材料の使用量及び／又は厚さを最小限にすることが、本フィルムの利点である。

【0014】

乳白剤(二酸化チタンなど)の量が最小限でありながら、比較的高いレベルの不透明度を有することが、本フィルムの利点である。

【0015】

比較的高いレベルの不透明度がもたらされるにもかかわらず、密封性能が向上していることが、本フィルムの利点である。

40

【0016】

同じ厚さの従来のフィルムと比較して、機械的特性が向上していることが、本フィルムの利点である。

【0017】

本発明の一態様は、少なくとも一の層を含むフィルムを提供し、少なくとも一の層は、a)ポリエチレン(PE)成分の少なくとも一のPEを、少なくとも一の層の70重量%~99重量%と、b)ポリ(メチル2-メチルプロペノエート)(PMMA)成分のPMMAポリマーを、少なくとも一の層の1重量%~30重量%と、c)任意成分を少なくと

50

も一の層の 0 重量% ~ 15 重量%と、を含み、少なくとも一の PMMA ポリマーと少なくとも一の PE ポリマーとの複素粘度比は 4 未満であり、複素粘度は、温度 200 ~ 240、加熱速度 5 / 分、周波数 1 Hz、及び 5% 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 - 15 に従って測定される。

【0018】

本発明の別の態様は、少なくとも一の層を含むフィルムを提供し、少なくとも一の層は、a) ポリエチレン (「PE」) 成分の少なくとも一の PE ポリマーを、少なくとも一の層の 70 重量% ~ 99 重量%と、b) ポリ (メチル 2 - メチルプロペノエート) (「PMMA」) 成分の少なくとも一の PMMA ポリマーを、少なくとも一の層の 1 重量% ~ 30 重量%と、c) 任意成分を、少なくとも一の層の 0 重量% ~ 15 重量%と、を含み；少なくとも一の PMMA ポリマーのメルト・インデックスは、230、3.8 Kg で ASTM D1238 に従って測定して 1 グラム (g) / 10 分間 (分) ~ 16 g / 10 分であり、少なくとも一の PE ポリマーのメルト・インデックスは、190、2.16 Kg で ASTM D1238 に従って測定して 0.1 グラム (g) / 10 分間 (分) ~ 40 g / 10 分であり、少なくとも一の PMMA ポリマーと少なくとも一の PE ポリマーとのメルト・インデックス比は、0.7 超である。好ましくは、少なくとも一の PMMA ポリマーと、少なくとも一の PE ポリマーとのメルト・インデックスの比は、0.7 ~ 70、好ましくは 1 ~ 64、より好ましくは 1 ~ 16 である。

【0019】

本発明の別の態様は、少なくとも一の層を含む可撓性フィルムを提供し、少なくとも一の層は、a) ポリエチレン (PE) 成分を、少なくとも一の層の 70 重量% ~ 98 重量%と、b) PMMA 成分を少なくとも一の層の 1 重量% ~ 30 重量%と、c) シリコン添加物を、少なくとも一の層の 1 重量% ~ 10 重量%と、を含み；PE 成分は、少なくとも直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) ポリマーを含み、シリコン添加物の粘度は、ASTM D - 4287 に従って、 $10 \text{ cm}^2 / \text{s}$ (1,000 cSt) 超であり、フィルムは、フロップ指数 (FI) が、ASTM E2539 に従って、1 以上であり；光反射率指数 (LRI) が、ASTM E2539 に従って、0.4 以上である。好ましくは、フィルムは、真珠光沢 / 金属光沢剤及び真珠光沢 / 金属光沢インクを実質的に含まない。

【0020】

本発明の別の態様は、110 未満、好ましくは 100 未満、より好ましくは 95 未満、さらに好ましくは 90 未満、さらにより好ましくは 85 の配向化温度で 1 軸配向化する工程を含む、本発明のフィルムの製造方法を提供する。

【0021】

特定の実施形態のこれらの特徴、態様及び利点、並びに他の特徴、態様及び利点は、本開示を読むことで当業者には明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

図面に記載された実施形態は、本質的に例示であり、特許請求の範囲によって規定される本発明を限定することを意図するものではない。下記の例示的な実施形態に関する詳細な説明は、以下の図面と共に読むことによって理解することができる。

【図 1 a】第 1 のフィルムの、縦方向の横断面の走査型電子顕微鏡 (「SEM」) 画像である。第 1 のフィルムを延伸する前の、未変換キャストフィルムである。

【図 1 b】第 1 のフィルムの、縦方向の横断面の走査型電子顕微鏡 (「SEM」) 画像である。第 1 のフィルムを、80 未満、延伸比 1700% で、縦方向に沿って延伸したフィルムである。好ましい処理条件下の好ましいフィルムである。

【図 1 c】第 1 のフィルムの、縦方向の横断面の走査型電子顕微鏡 (「SEM」) 画像である。第 1 のフィルムを、約 110、延伸比 1700% で、縦方向に沿って延伸したフィルムである。

【図 2 a】第 2 のフィルムの、縦方向の横断面の SEM 画像である。第 2 のフィルムを延

伸する前の、未変換キャストフィルムである。

【図2b】第2のフィルムの、縦方向の横断面のSEM画像である。第2のフィルムを、80 未満、延伸比1700%で、縦方向に沿って延伸したフィルムである。

【図2c】第2のフィルムの、縦方向の横断面のSEM画像である。第2のフィルムを、約110 、延伸比1700%で、縦方向に沿って延伸したフィルムである。

【図3】いくつかのPMMA及びPE材料の、1Hzにおける、温度に対する複素粘度値を示す。

【図4】いくつかのPMMA及びPE材料の、100Hzにおける、温度に対する複素粘度値を示す。

【発明を実施するための形態】

10

【0023】

以下の記述は、本開示の多数の異なる実施形態の広範な説明を記載している。あらゆる可能な実施形態を説明するのは不可能ではないとしても非現実的であるため、この説明は単なる例示として解釈されるべきであり、あらゆる可能な実施形態を説明するものではない。本明細書に記載されるいずれかの特徴、特性、成分、組成物、成分、製品、工程、若しくは方法論は、本明細書に記載される他のいずれかの機構、特性、コンポーネント、組成物、成分、製品、工程、若しくは方法論と、全体的若しくは部分的に、削除する、組み合わせる、又は置き換えることができることは理解されよう。現在の技術、又は本特許の出願日以降に開発された技術のいずれかを使用して、多数の代替の実施形態を実施することができるが、このような実施形態はやはり、特許請求の範囲の範囲内に含まれることになる。本明細書に引用した全ての刊行物及び特許を、参照により本明細書に援用する。

20

【0024】

本発明は、一般に、特有の美的な視覚効果を示すフィルムをもたらすために、通常と比較的低温度でのPMMAとPEとの混合フィルム、並びに前述のフィルムの延伸に関する。理論に拘束されることを望むものではないが、PEとPMMAとは非相溶性のポリマーであり、混合されたPEに富むフィルムは、PEマトリックス中に分散したPMMA粒子と、2つに分かれた相を含む。延伸によって、PMMA粒子の周囲に相分離が起こり、キャビテーションを形成する。次いで、このキャビテーションが、入射光と相互作用するより多くの界面を生じさせる。PMMAとPEとの屈折率の差が、さらに前述の相互作用を強める。その結果、フィルムは、特有の美的な視覚効果を示す。これらの特有の美的な視覚効果は、以下の分析方法、すなわちASTM E2539によるフロップ指数、ASTM E2539による光反射率指数(LRI)、及びISO 6504による規定の厚さにおける不透明度、の1つ又は複数によって評価することが可能である。

30

【0025】

用語「フィルム」は、少なくとも一の層、又は二の層、又は三の層以上のフィルムを幅広く含むために用いられる。例えば、二層共押出しフィルムは、本明細書に記載される本発明による第1の層を有する一方で、第2の層が従来の層であってもよい。本発明のフィルムは、押出しであっても、キャストであってもよく、好ましくは1軸配向であり、より好ましくは縦方向に1軸配向である。好ましくは、フィルムは、可撓性フィルムである。本発明の多層フィルムにおいて、フィルムの他の層は、PP、PET、EVOH、結合ポリマー、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。前述の多層フィルムのさらに他の層は、PMMAを含まずに、PEを含んでもよい。

40

【0026】

ポリエチレン(「PE」)

本発明のフィルムの少なくとも一の層は、基礎熱可塑性ポリマー(すなわち、PEベースのフィルム)としてポリエチレン(PE)を含む。言い換えると、フィルムの少なくとも一の層は、PE成分を含む。そして、PE成分は、一又は複数の区分(さらには下位区分)のPEポリマーを含んでもよい。PEは、一般に、高密度(HDPE、密度が0.941g/cc以上)、中密度(MDPE、密度が0.926~0.940g/cc)、低密度(LDPE、密度が0.910~0.925g/cc)、及び直鎖状低密度ポリ

50

エチレン (LLDPE、密度が $0.910 \sim 0.925 \text{ g/cc}$) に区分される。例えば、ASTM D4976-98: Standard Specification for Polyethylene Plastic Molding and Extrusion Materials を参照のこと。そして、これらの PE 区分は、単峰性又は多峰性 (例えば、双峰性) 下位区分にさらに区分することができる。

【0027】

ポリエチレン (HDPE、LLDPE、及び LDPE) の主要な用途の 1 つは、買い物袋、業務用及び消費者用ゴミ袋、商品バッグ、輸送袋、食品包装フィルム、多重バッグ、ライナー、野菜袋、ストレッチ包装、収縮包装などのフィルム用途である。PE ベースのフィルム層の重要な物理的特性としては、引裂き強さ、衝撃強さ、引張強さ、剛性、及び透明度を挙げることができる。本明細書において、用途及び/又は望ましいフィルム特性に応じて、PE 区分及び下位区分の種々の組み合わせが用いられる。好ましくは、本発明の PE 成分は、ある程度の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) ポリマーを含むであろう。

10

【0028】

PE の適切な供給者/製品としては、Dow Chemical の Dowllex (商標)、及び Borealis and Borouge の Borstar (商標) を挙げることができる。

【0029】

フィルムの少なくとも一の層は、PE 成分をフィルムの少なくとも一の層の 70 重量% ~ 99 重量% 含む。好ましくは、フィルムの少なくとも一の層は、PE 成分を少なくとも一の層の 75 重量% ~ 98 重量%、より好ましくは 80 重量% ~ 95 重量%、さらに好ましくは 82 重量% ~ 93 重量% 含む。PE 成分は、少なくとも一の PE ポリマーを含み、2 種以上の PE ポリマーを含む場合もある。フィルムの少なくとも一の層は、PE 成分の少なくとも一の PE ポリマーを、少なくとも一の層の 70 重量% ~ 99 重量% 含む。好ましくは、フィルムの少なくとも一の層は、PE 成分の少なくとも一の PE ポリマーを、少なくとも一の層の 75 重量% ~ 98 重量%、より好ましくは 80 重量% ~ 95 重量%、さらに好ましくは 82 重量% ~ 93 重量% 含む。

20

【0030】

好ましくは、少なくとも一のフィルム層は、LLDPE ポリマーを PE 成分の 1 重量% ~ 100 重量% 含む。より好ましくは、LLDPE は、(少なくとも一のフィルム層において) PE 成分の 25 重量% ~ 100 重量%、あるいは 25 重量% ~ 90 重量%、さらにより好ましくは 30 重量% ~ 100 重量% であり、さらにより好ましくは、LLDPE は、PE 成分の 50 重量% 超、好ましくは 60 重量% 以上、より好ましくは 70 重量% 以上である。

30

【0031】

本発明の重要な特徴は、PMMA と PE との複素粘度比である。この比の詳細については、以下にさらに詳述するが、PMMA と PE の複素粘度を確認することが必要である。これに代わる別の手法としては、PMMA と PE とのメルト・インデックス比の特徴づけはもう 1 つの方法である。

40

【0032】

少なくとも一の PE、又は PE 成分全体の複素粘度を評価する方法を説明する。複素粘度は、 $200 \sim 240$ の温度範囲で測定され、この温度範囲は望ましい加工温度範囲と一致する。複素粘度は、また、前述の温度範囲、加熱速度 5 / 分、周波数 1 Hz 又は 100 Hz のいずれか、及び 5% 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従っても測定される。周波数 100 Hz での測定は、フィルム押出し条件をより良く反映し得るため好ましい。この温度範囲及び周波数 1 Hz において、(PE 成分の) 少なくとも一の PE の複素粘度は、温度 $200 \sim 240$ 、加熱速度 5 / 分、周波数 1 Hz 、 5% 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従って測定して、 1×10^3 パスカル・秒 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) ~ $15 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ま

50

しくは $3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 7.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。また、PE 成分（全体）の複素粘度は、同じ条件で測定して、 $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $2.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。図 3 は、同じ条件（特に周波数 1 Hz と記した）におけるいくつかの PE の例の複素粘度を示す。図 3 の PE の例には、PE Dowlex（商標）2047（商標）、PE Dowlex（商標）2045（商標）（Dow Chemical）、及び PE Borstar（商標）FB2230（商標）（Borouge）が含まれる。

【0033】

複素粘度は、同じ温度範囲である $200 \sim 240$ であるが、周波数 100 Hz でも測定される。この温度範囲及び周波数において、少なくとも一の PE、又は PE 成分全体の複素粘度は、温度 $200 \sim 240$ 、加熱速度 5 / 分、周波数 100 Hz 、 5% 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従って測定して、 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $380 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。また、PE 成分（全体）の複素粘度は、同じ条件で測定して、 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $380 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。図 4 は、同じ条件（特に周波数 100 Hz と記した）における PE の例の複素粘度を示す。図 4 の PE の例は、上記図 3 で試験したものと同一である。

【0034】

少なくとも一の PE、又は PE 成分全体のメルト・インデックスを説明する。（PE 成分の）少なくとも一の PE 又は PE 成分のいずれかのメルト・インデックスは、 190 、 2.16 Kg で ASTM D1238 に従って測定して、好ましくは 0.1 g / 10 分間 (分) $\sim 40 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、好ましくは $0.25 \text{ g} / 10 \text{ 分} \sim 3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、さらに好ましくは $0.25 \text{ g} / 10 \text{ 分} \sim 2 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

【0035】

PMMA

本発明のフィルムは、PMMA 成分をフィルムの少なくとも一の層の $1 \text{ 重量}\% \sim 30 \text{ 重量}\%$ 含む。そして、PMMA 成分は、一又は複数の区分（さらには下位区分）の PMMA ポリマーを含んでいてもよい。PMMA 成分は、フィルム製造工程の押出し又はキャスト段階より前に、（フィルムの少なくとも一の層中の）PE 成分と結合される。好ましくは、フィルムの少なくとも一の層は、PMMA 成分を少なくとも一の層の $1 \text{ 重量}\% \sim 25 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは $2 \text{ 重量}\% \sim 25 \text{ 重量}\%$ 、より好ましくは $3 \text{ 重量}\% \sim 15 \text{ 重量}\%$ 、さらに好ましくは $4 \text{ 重量}\% \sim 12 \text{ 重量}\%$ 、さらにより好ましくは $5 \text{ 重量}\% \sim 10 \text{ 重量}\%$ 含む。PMMA 成分は、少なくとも一の PMMA ポリマーを含み、二以上の PMMA ポリマーを含む場合もある。フィルムの少なくとも一の層は、PMMA 成分の PMMA ポリマーを少なくとも一の層の $1 \text{ 重量}\% \sim 30 \text{ 重量}\%$ 含む。好ましくは、フィルムの少なくとも一の層は、PMMA 成分の少なくとも一の PMMA ポリマーを少なくとも一の層の $1 \text{ 重量}\% \sim 25 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは $2 \text{ 重量}\% \sim 25 \text{ 重量}\%$ 、より好ましくは $3 \text{ 重量}\% \sim 15 \text{ 重量}\%$ 、さらに好ましくは $4 \text{ 重量}\% \sim 12 \text{ 重量}\%$ 、さらにより好ましくは $5 \text{ 重量}\% \sim 10 \text{ 重量}\%$ 含む。

【0036】

本発明の重要な特徴は、（PMMA 成分の）少なくとも一の PMMA ポリマーと、（PE 成分の）少なくとも一の PE ポリマーとの複素粘度比である。別の方法としては、PMMA 成分と PE 成分との複素粘度比もまた説明できる。この比の詳細については、以下にさらに詳述するが、PMMA ポリマー / PMMA 成分と、PE ポリマー / PE 成分の複素粘度を確認することが必要である。

【0037】

少なくとも一の PMMA ポリマー、又は PMMA 成分全体の複素粘度の評価を説明する。複素粘度は、 $200 \sim 240$ の温度範囲で測定され、この温度範囲は望ましい加工温度範囲と一致する。複素粘度は、前述の温度範囲、加熱速度 5 / 分、周波数 1 Hz 又は 100 Hz のいずれか、及び 5% 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従っても測定される。周波数 100 Hz での測定は、フィルム押出し条

10

20

30

40

50

件をより良く反映し得るため好ましい。この温度範囲及び周波数 1 Hz において、(PMMA 成分の) 少なくとも一の PMMA ポリマーの複素粘度は、温度 200 ~ 240、加熱速度 5 / 分、周波数 1 Hz、5 % 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従って測定して、 0.15×10^3 パスカル * 秒 (Pa * s) ~ 30×10^3 Pa * s、好ましくは 1×10^3 Pa * s ~ 28×10^3 Pa * s である。また、PMMA 成分 (全体) の複素粘度は、同じ条件で測定して、 0.15×10^3 Pa * s ~ 20×10^3 Pa * s、好ましくは 1×10^3 Pa * s ~ 18×10^3 Pa * s である。図 3 は、同じ条件 (特に周波数 1 Hz と記した) における、PMMA ポリマーの例である PMMA V020 (Plexiglas (登録商標)、Arkema から入手) の複素粘度を示す。

10

【0038】

複素粘度は、同じ温度範囲である 200 ~ 240 で、周波数 100 Hz でも測定される。この温度範囲及び周波数において、(PMMA コンプレックスの) 少なくとも一の PMMA ポリマーの複素粘度は、温度 200 ~ 240、加熱速度 5 / 分、周波数 100 Hz、5 % 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従って測定して、 150 Pa * s ~ 800 Pa * s、好ましくは 250 Pa * s ~ 550 Pa * s である。また、PMMA 成分 (全体) の複素粘度は、この温度範囲及び周波数 100 Hz において、同じ条件で測定して、 150 Pa * s ~ 800 Pa * s、好ましくは 250 Pa * s ~ 550 Pa * s である。図 4 は、同じ条件 (特に周波数 100 Hz と記した) における、PMMA ポリマーの例である PMMA V020 (Plexiglas (登録商標)、Arkema から入手) の複素粘度を示す。

20

【0039】

PMMA と PE との複素粘度比を説明する。特に 200 ~ 240 の温度範囲、及び周波数 1 Hz において、(PMMA 成分の) 少なくとも一の PMMA ポリマーと、(PE 成分の) 少なくとも一の PE ポリマーとの複素粘度比は、前述と同様に測定して、4 未満、好ましくは 0.1 ~ 4、より好ましくは 0.8 ~ 3.5、さらに好ましくは 3 未満である。また、この温度範囲及び周波数において、PMMA 成分 (全体) と PE 成分 (全体) との複素粘度比は、前述と同様に測定して、4 未満、好ましくは 0.1 ~ 4、より好ましくは 0.8 ~ 3.5、さらに好ましくは 3 未満である。

【0040】

30

PMMA と PE との複素粘度比は、周波数 100 Hz でも説明できる。特に、同じ温度、ただし周波数 100 Hz であるが、(PMMA 成分の) 少なくとも一の PMMA ポリマーと、(PE 成分の) 少なくとも一の PE ポリマーとの複素粘度比は、温度 200 ~ 240、加熱速度 5 / 分、周波数 100 Hz、5 % 一定ひずみで、回転式レオメーターを用いて、ASTM D4440 に従って測定して、1.6 未満、好ましくは 0.5 ~ 1.5、より好ましくは 0.7 ~ 1.5、さらに好ましくは 1.2 未満である。また、PMMA 成分 (全体) と、PE 成分 (全体) との複素粘度比は、この温度範囲及び周波数 100 Hz において、前述と同様に測定して、1.6 未満、好ましくは 0.5 ~ 1.5、より好ましくは 0.7 ~ 1.5、さらに好ましくは 1.2 未満である。

【0041】

40

好ましくは、(PMMA 成分の) 少なくとも一の PMMA ポリマーのビカー軟化点 (ビカー硬度としても知られる) は、1 kg、速度 A で、ASTM D1525 に従って測定して、115 未満、より好ましくは 110 未満、さらに好ましくは 105 未満である。別の方法としては、PMMA 成分の (全体) のビカー軟化点は、1 kg、速度 A で、ASTM D1525 に従って測定して、115 未満、より好ましくは 110 未満、さらに好ましくは 105 未満である。ビカー軟化点は、明確な融点を持たない材料の、軟化点の測定方法である。理論に拘束されることを望むものではないが、ビカー軟化点がこれらの値より低いと、フィルムが加工しやすくなる。一般に、加工中 (例えば、配向化中) のフィルム破損が起きにくい。

【0042】

50

好ましくは、本発明で用いられる（PMMA成分の）少なくとも一のPMMAポリマーの反射率は、ASTM D-542に従って、1.49以下である。理論に拘束されることを望むものではないが、PEとPMMAとの屈折率の差によって、界面における光の相互作用の強度が測定され、差が大きいほど好ましい。

【0043】

PMMAポリマーの種々の銘柄と製造物としては、Lucite（登録商標）L（Lucite International, Inc, USA）、Plexiglas（登録商標）（Altuglas International）、及びAcrylite（登録商標）GP（Piedmont Plastics, CYRO Industries, USA）を挙げることができる。Arkemaもまた、PMMAの適切な供給者である。PMMAポリマーは、例えば、国際公開第2009108469号に記載されているように、ポリフッ化ビニリデンポリマーなどで変性されたものであってもよい。

10

【0044】

（PMMA成分の）少なくとも一のPMMAポリマーのメルト・インデックスを説明する。少なくとも一のPMMAポリマーのメルト・インデックスは、230、3.8Kgで、ASTM D1238に従って測定して、1グラム（g）/10分間（分）～16g/10分、好ましくは1g/10分～3.5g/10分、より好ましくは1.6g/10分～2g/10分であることが好ましい。別の方法としては、PMMA成分（全体）のメルト・インデックスは、230、3.8Kgで、ASTM D1238に従って測定して、10g/10分～16g/10分であることが好ましい。

20

【0045】

（PMMA成分の）少なくとも一のPMMAポリマーと、（PE成分の）少なくとも一のPEポリマーとのメルト・インデックス比は、0.7超、好ましくは0.7～70、より好ましくは1～64、さらに好ましくは1～16である。

【0046】

フィルムは、任意成分を含んでいてもよい。フィルムの少なくとも一の層は、任意成分を少なくとも一の層の0重量%～15重量%、好ましくは1重量%～12重量%、より好ましくは2重量%～10重量%含む。任意成分は、好ましくは少なくともシリコーン添加物を含み、あるいは少なくとも相溶剤を含み、より好ましくはシリコーン添加物と相溶剤とを含む。一実施形態において、フィルムは不透明フィルムであり、任意成分は乳白剤をさらに含み、好ましくは、乳白剤は二酸化チタンであり得る。

30

【0047】

シリコーン添加物

シリコーン添加物は任意成分であるが、本発明のフィルムにおいて好ましい添加物である。理論に拘束されることを望むものではないが、シリコーン添加物は、スリップ剤だけでなくある種のシリコーン添加物として働き得る、又は比較的高濃度では、本発明のフィルムの視覚的及び/又は触覚的効果を高めることができる。シリコーン添加物を含む本発明のフィルムは、シリコーン添加物をフィルムの少なくとも一の層の0.01重量%～10重量%、好ましくは、フィルムの少なくとも一の層の0.5重量%～8重量%、より好ましくは1重量%～5重量%、さらに好ましくは1.5重量%～3重量%含んでいてもよい。シリコーン添加物は、フィルム押出し段階の間に他の成分と混合されるマスターバッチを介して添加するか、又はフィルム押出し段階で添加して、シリコーン添加物が他の成分と直接混合されるどちらかよく、あるいはこれらの組み合わせであってもよい。

40

【0048】

多くのシリコーン種類が、本発明の範囲内に入ることが意図される。シリコーン添加物は、好ましくはシリコーン流体であり、より好ましくはシリコーンオイルである。好ましいシリコーンとしては、直鎖又は分枝鎖シリコーン流体、環状シリコーン流体、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましいものではないが、以下のシリコーン、すなわちガム、樹脂、ゲル、ゴム、エラストマー、固体シリコーン、及びこれらの組み合わせもまた使用することができる。分子構造は、本発明のシリコーンの特徴づける別の方法である。

50

環状及び直鎖シリコーン、並びにこれらの組み合わせのどちらも、本発明の範囲内である。有機官能性は、本発明のシリコーンを規定する別のパラメーターである。本発明の範囲内で、これらの有機官能性としては、アルキルを挙げることができ、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル、エチル、メチル、ジメチルポリエーテル、アミノ、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0049】

粘度は、シリコーンの分子量を特徴づける方法の1つである。好ましくは、シリコーン添加物の動粘度は、5平方センチメートル毎秒(cm^2/s) (500センチストーク(cSt))以上、より好ましくは $7.5 cm^2/s$ (750 cSt)以上、さらに好ましくは $10 cm^2/s$ (1000 cSt)以上である。好ましくは、粘度は、 $5 cm^2/s$ (500 cSt) ~ $400,000 cm^2/s$ (40,000,000 cSt)、より好ましくは $10 cm^2/s$ (1000 cSt) ~ $200,000 cm^2/s$ (20,000,000 cSt)であり得る。

10

【0050】

シリコーン添加物の一例は、粘度が $600,000 mm^2/s$ 未満、好ましくは $1000 mm^2/s \sim 600,000 mm^2/s$ (600,000 cSt 未満、好ましくは1,000 $cSt \sim 600,000 cSt$)の直鎖状ジメチコンである。

【0051】

別の例では、シリコーン添加物は、超高分子量シリコーン(例えば、Dow Corning)である。このシリコーン添加物は400,000ダルトン~700,000ダルトンの分子量、好ましくは500,000ダルトン~650,000ダルトンの分子量、を有する高分子量である。シリコーン添加物は、マスターバッチ(例えば、PEマトリックス中)の方法によって供給してもよい。Dow Corningの「MB 50-002」は適切な例であり、分子量が約600,000ダルトン、総粘度が約40,000,000 mm^2/s (40,000,000 cSt)である。

20

【0052】

シリコーンの動粘度の測定方法を説明する。1つの方法は、ガラスキャピラリー粘度計を使用し、ASTM D-445、IP 71方法に従って、結果をストークス(St)で記録するものである。簡潔に言えば、ある一定の体積のサンプルが、校正したガラスキャピラリーを通過するのにかかる時間を測定することによって、液体の動粘度を測定する。一般に粘度が $125 cm^2/s$ (12,500 cSt)を超えるこれらのシリコーンについては、圧力式粘度計を用いて、指定の剪断速度で、ASTM D 1092に従って、粘度を評価することができる。簡潔に言えば、サンプルは、校正したキャピラリーに強制的に通される。平衡圧を測定し、粘度を計算するために用いる。剪断速度は、キャピラリーの半径と、単位時間あたりの体積流量との関数である。

30

【0053】

理論に拘束されることを望むものではないが、シリコーンの粘度が一般的に高いほど、高い粘度のシリコーンによって低粘度のシリコーンよりも優れた加工ができる可能性をもたらすので、シリコーンの粘度が高いほうがよい。しかしながら、その粘度は、シリコーンが理想的な大きさ、及び/又は分散したシリコーン粘度未満で形成するようにして、シリコーンが固体になる程度には、高くないほうがよい。

40

【0054】

本発明のシリコーン添加物は、好ましくはシリコーンオイルである。適切なシリコーンオイルの非限定的な例としては、ポリジアルキルシロキサン、ポリアルキルフェニルシロキサン、オレフィン変性シロキサンオイル、オレフィン/ポリエーテル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、及びポリジアルキルシロキサン(ここで、アルキル基中の炭素原子数は、好ましくは1~5、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは、ポリジアルキルシロキサンはポリジメチルシロキサンである)を挙げることができる。このようなシリコーンの適切な供給者の1つとしては、Dow Corningを挙げることができる。

50

【 0 0 5 5 】

相溶剤

相溶剤は任意成分であるが、フィルムの少なくとも一の層において好ましい任意成分である。PEとPMMAとのブレンドは、ポリエチレンの非極性的な性質と、PMMAの極性的な性質により、一般に不混和性である。この不混和性によって相分離が生じる場合がある。このことは、これらの従来のブレンドから製造された多くのフィルムの機械的特性が劣る要因であるだけでなく、本発明の配向工程によって実現される視覚効果に寄与する（本明細書でさらに説明する）。本発明のPMMAとPEとのブレンドの不混和性のマイナスの効果のいくつかは、適切な相溶剤を添加することによって緩和することができる。

10

【 0 0 5 6 】

一般に、理論に拘束されることを望むものではないが、本発明で用いられる相溶剤の機能は、界面張力を減少させること（すなわち、相間の界面を強化する）、それによって安定化されたブレンドの機械的特性を改善する（例えば、相分離相の大きさ及び形態を減少させる）ことである。相溶剤は、組成と特性が急激に変化する界面から、より広くゆるやかに転移する界面へと、界面を広げることによって、界面を強化すると考えられる。

【 0 0 5 7 】

本発明において、PMMAとPEをブレンドしたフィルムで相溶剤を使用した場合に、到達すべきバランスが存在する。一方では、相溶剤を添加すると、より細かいPMMA相が生じ、それが（視覚効果の改善において）より望ましい構造の実現に役立ち得る。さらに、相溶剤が界面を強化し、それによってフィルムの機械的フィルム強度の改善を促進し得る。しかしながら、逆に、相溶剤は、延伸中に相分離を生じさせるのを難しくし、このことは望ましい微小構造の形成につながらない可能性がある。当然ながら、本発明のフィルムのいくつかは、これらの相溶剤を含まないか、実質的に含まない。

20

【 0 0 5 8 】

適切な相溶剤の材料の一例としては、無水マレイン酸グラフトLLDPE（LLDPE - g - MA）が挙げられる。このようなLLDPE - g - MAの適切な供給者の一としては、三井化学株式会社が挙げられる。別の適切な相溶剤の材料としては、エチレンビニルアセテート、エチレンアクリル酸、エチレンブチルアクリレート、及びPMMAグラフトPE（PE - g - PMMA）などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 5 9 】

フィルムの少なくとも一の層は、典型的には、相溶剤を少なくとも一の層の0.1重量%～7重量%、好ましくは0.5重量%～5重量%、より好ましくは1重量%～3重量%、あるいは1.5重量%～2重量%含む。

【 0 0 6 0 】

乳白剤

乳白剤（二酸化チタンなど）の量が最小限でありながら、従来のフィルムと比較してより不透明度が高いことがいくつかの本発明のフィルムの利点である。一般に、不透明度は、材料の背景を見えにくくする材料の能力の尺度である。不透明度の測定値は、材料の厚さ及び着色度、又は乳白剤（例えば、二酸化チタン（TiO₂）粒子）の量に影響される。不透明度値は、1～100%のパーセント値で示される。不透明度の値は、材料に対して黒い裏材（RB）で得られる反射率を、白い背景（WB）とした同じ材料で得られる反射率で割ることによって求められる。これはコントラスト比（CR）方法と呼ばれ、不透明度（%）= RB / RW × 100である。不透明度を測定する適切な方法としては、ISO 6504が挙げられる。

40

【 0 0 6 1 】

他の乳白剤としては、CaCO₃、カーボンブラック、ZnO₂、BaSO₄、及び有機色素を挙げることができる。いくつかの用途において、フィルムが白色の外観を有することが望ましい場合、二酸化チタンが好ましい。当業者は、残りのフィルム層と反射率が大幅に異なるような材料を選択することによって、他の乳白剤を容易に見つけ出すのである。

50

う。本明細書に記載されるフィルムの多くは、(例えば、同等の、又はより薄い厚さの)多くの従来のフィルムによってはもたらし得ない、より高い不透明度(並びに、潜在的に、他の望ましい美的な視覚効果)をもたらす。高い不透明度が望ましいこれらの用途において、本発明のフィルムは、高価な乳白剤を使用することなく、又はそのような乳白剤(二酸化チタン(TiO_2)など)の使用量を少なくとも最小限にして、十分な不透明度をもたらし得る。かなりの不透明度が要求されるそれらのフィルムにおいてでさえ、乳白剤の使用量をより少なくできる。典型的には、本発明において、乳白剤をフィルムの少なくとも一の層の0重量%~10重量%、好ましくは1重量%~5重量%含むことができる。例えば、フィルムは、厚さが45 μm であり、フィルム層を二酸化チタンの5重量%未満含んでも、ISO方法6504によって測定して、78%超の不透明度を実現し得る。

10

【0062】

いくつかの用途において、本発明のフィルムの不透明度は、フィルムの厚さが50ミクロン未満の状態、ISO 6504に従って、60%超、好ましくは70%超、より好ましくは75%超であり得る。好ましくは、フィルムは、乳白剤、好ましくは、乳白剤が二酸化チタンであるものをフィルムの少なくとも一の層の0重量%から5重量%未満、好ましくは4重量%未満、より好ましくは3重量%未満含む。

【0063】

マスターバッチ

PEとPMMAとを含み、場合によりシリコン添加物及び/又は相溶剤を含むマスターバッチを調製する。典型的には、マスターバッチは、PE成分をマスターバッチの50重量%~95重量%、好ましくは60重量%~90重量%、あるいは約60重量%含む。マスターバッチは、典型的には、シリコン添加物をマスターバッチの5重量%~20重量%、好ましくは10重量%~20重量%、あるいは12重量%~18重量%、あるいは約15重量%含む。当然ながら、マスターバッチは、マスターバッチの好ましくは0重量%~10重量%の追加の任意成分を含んでもよい。マスターバッチに添加し得る追加の任意成分の非限定的な例としては、スリップ剤、アンチブロッキング剤、及び紫外線保護剤を挙げることができる。

20

【0064】

マスターバッチは、PEペレットの第1のバッチを、1軸又は2軸のどちらかの第1の加熱押出機で加熱押出しすることによって調製されることができ、ここで、押出機が備える1つ以上の投入口から、PMMAと、任意選択のシリコン添加物/相溶剤を加える。第1の加熱押出機の典型的な運転温度は、180~250、好ましくは190~230である。好ましくは、第1の加熱押出機の加熱の最大値は、PMMAの加工温度が典型的にはポリエチレンペレットよりも高いため、PMMAペレットの加工温度として推奨される温度より低い範囲である。説明として、用語「ペレット」は、効率的な溶融及び/又は押出し及び/又はブレンドを考慮した、小さいサイズのナゲット、パステルなどを意味する。

30

【0065】

押出し

マスターバッチは、望ましい重量比で、PEペレットの第2のバッチと混合してもよい。PEペレットの第2のバッチは、(前述のマスターバッチの調製において詳述したような)PEペレットの第1のバッチの組成と同じであっても異なってもよい。マスターバッチと、PEペレットの第2のバッチとの典型的な重量比の範囲は、重量比1:1~1:9、好ましくは重量比1:2~1:4、より好ましくは重量比1:2~1:3である。マスターバッチとPEペレットの第2のバッチの混合物をブレンド工程にかけて、ブレンドを生成させてもよい。

40

【0066】

生じたブレンドは、1軸又は2軸のどちらかの第2の加熱押出機を通して、好ましくは温度勾配を有する押出機を通して押し出され、押出物を形成する。第2の加熱押出機の初期温度は、例えば、200であってもよく、下流に行くにしたがって上昇し、最終温度

50

は250であってもよい。当然ながら、これらの温度は、生じたブレンドの組成、及び第2の加熱押出機の長さ/速度などによって変わり得る。任意選択の工程は、さらに多くのPMMA及び/又はシリコン添加物及び/又は相溶剤を、第2の加熱押出機の1つ以上の投入口を通して加えて、全体のPMMA/シリコン添加物/相溶剤濃度をさらに上昇させる工程である。あるいは、マスターバッチを調製するのではなく、むしろ、第2の加熱押出機を通して押し出されるPEペレットの単一バッチのみと共に、第2の加熱押出機を通して、PMMA又はシリコン添加物又は相溶剤を加える。

【0067】

押出物は、第2の加熱押出機を通して押し出される後に形成される。押出物は、次いでブローン工程又はキャスト工程にかけられる。典型的なブローン工程は、リングダイを通して押出物を上向きに押し出して管を形成させ、案内板(collapsing frame)を通して引っ張りながらこの管を膨らませ、フレームとニップローラーで管を閉じる工程である。ブローン工程は、水焼入処理(water quenching process)であってもよい。水焼入処理は、リングダイを通して膨らんだ管を下向きに押し出すと共に、別の水リングで管表面に水を吹きかけて急冷する工程である。キャスト工程は、押出物をT-ダイを通して平らなシートを形成させると共に、エアナイフで平らなシートを冷却ローラーに押しつけてフィルムを固化させる工程である。これらの工程は、一般的には既存の工程である。ブローン及び/又はキャスト押出物は、未変換フィルムの形にされる。未変換フィルムは、典型的には濁った外観をしており、望ましい特有の美的効果を付与するために、さらに配向工程が必要である。

【0068】

縦方向配向化

未変換フィルムは、その後、少なくとも1軸配向、好ましくは縦方向(Machine Direction、MD)配向させる。MD方向は、長手方向(一般に、横方向(Traverse Direction、TD)に対して垂直)としても知られる。MD配向化は、未変換フィルムを形成する後の好ましい初期工程である。MD配向化の間、ブローン又はキャストラインからの未変換フィルムは、1つ又は複数の高温ローラーによって、配向化温度まで加熱される。加熱されたフィルムは、ニップローラーを備えた低速延伸ローラーに送られる。低速延伸ローラーの回転速度は、加熱ローラーと同じである。次いで、フィルムは高速延伸ローラーに入る。高速延伸ローラーの回転速度は、低速延伸ローラーより2~10倍速い。これによって、フィルムは連続して、効果的に延伸される。フィルムを2段階の延伸工程にかけられるように、第1の高速延伸ローラーよりも速い別の高速延伸ローラーがあってもよい。2つの延伸工程の間に、第1の延伸後かつ第2の延伸前のフィルムの温度を調節する、別の加熱ローラーのセットがあってもよい。これら2つの延伸工程における温度は、同じであっても異なってもよい。配向化は、2段階の延伸ではなく、1回の延伸であってもよい。

【0069】

総MD延伸比は、2:1~10:1、より好ましくは3:1~9:1、さらに好ましくは5:1~8:1である。総MD延伸比には、全ての配向化工程が算入される。例えば、第1の延伸比が2:1であり、第2の延伸比が3:1である2段階の配向化工程を用いた場合、総延伸比は、6:1である。

【0070】

本発明のフィルムの製造方法における重要な特徴は、配向化温度である。従来の典型的な温度範囲では、PE非晶相ポリマーは良好に溶融され、よって良好な移動性を示し、延伸中の変形に順応すると共に、結晶相は変わらず維持され、延伸中に配向化し、望ましいフィルム特性が付与され得る。しかしながら、本発明において、発明者らは、驚くべきことに、より低い配向化温度が、本発明の特有の美的効果をもたらす上で重要な因子であることを見出した。本発明の配向化温度は、好ましくはMD配向において、およそ50~110未満、好ましくは100未満、より好ましくは95未満、あるいは95未満、又は60~90、85未満、又は70~80である。温度は、加工速度に

も依存する。一般に、より速い加工速度は、フィルムと高温ローラーとの接触時間が相対的に短いため、相対的により高い温度を必要とし、より遅い加工速度は、接触時間がより長いため、要求される温度は相対的に低い温度を必要とする。配向化の間、理論に拘束されることを望むものではないが、延伸が、P M M Aの分散した粒子と、P Eマトリックスとの界面における相分離を生じさせ、それによってP M M A粒子の周辺にマイクロキャビティが形成される。これらのキャビティは、典型的にはM D方向に沿って延伸され、フィルムの縦方向に沿った、かつ厚さ全体にわたる増殖効果を有し、さらにより多数の／より分離したP M M A／P E界面を生じさせる。高い配向化温度では、P E非晶相の移動性はかなり高く、よってこれらのキャビティを埋めることができ、これらの望ましい微小構造のいくつかの形成が阻害又は阻止される。これに対して、（本発明による）低い配向化温度では、微小構造は非常に良好に保存される。よって、より低い配向化温度によって、望ましい特有の美的効果を有するフィルムが生じる。しかし、配向化温度が低すぎると、延伸力が高くなるために、フィルムを延伸することがより困難になり、またP E非晶相の移動性が乏しく延伸中の変形に順応できないため、フィルムの破れ又は破損が生じやすくなる。したがって、本発明の配向化温度は、これらの特徴の間の適切なバランスを見出すために有用である。

10

【0071】

場合により、延伸フィルムは、次いでアニーリング温度ローラーに入ってもよい。アニーリング温度ローラーは、フィルムを、ある時間昇温状態に保持することによって、ストレスを緩和させることができる。一般に、アニーリングによって、フィルムの硬度が低下し、手ざわりが柔らくなる。これは、いくつかの用途において、フィルムのための望ましい触覚的效果である。このようなアニーリングを実現するために、アニーリング温度は配向化温度を下回るべきではなく、より好ましくは、アニーリング温度は配向化温度を5～10を上回る。しかしながら、いずれの場合も、アニーリング温度は、一般に110～120を超えることは予期されない。このような温度においては、フィルムの特有の美的効果が損なわれ得るためである。最後の工程として、フィルムは、冷却ローラーを通して、周囲温度まで冷却される。生じたM D配向フィルムは、さらに、任意選択の表面処理工程／任意選択のコーティング（以下に説明する）のいずれかにかけるか、更なるT D配向に移ってもよい。対照的に、シュリンクフィルムにおいては、好ましくは、アニーリングを行わないか、アニーリング温度は配向化温度よりもかなり低いであろう。

20

30

【0072】

M D配向フィルム（すなわちフィルム全体）の典型的な厚さは、15ミクロン～80ミクロン、好ましくは20ミクロン～70ミクロン、より好ましくは40ミクロン～60ミクロン、あるいは20ミクロン～50ミクロン、あるいはこれらの組み合わせである。これらのM D配向フィルムにおいて、本発明の少なくとも一（又は二以上）の層は、厚さが20～60ミクロンであってもよい。

【0073】

横方向（T D）配向化

生じたM D配向フィルム、あるいは未変換フィルムは、T D配向化にかけられる。T D配向化は、M D配向化に続く工程としては、本発明において望ましいものではない。このような場合、後続のT D配向化によって、典型的には、そうでなければフィルムから得られうる特有の美的効果が損なわれる。しかしながら、縦方向配向化を単独で行う代わりに、T D配向化を単独で行うことができる。すなわち、T D配向化を単独で行うことによって、横方向に沿って望ましい微小構造を形成させ、それはM D配向化で見られるのと同様の特有の美的効果を付与することができる。

40

【0074】

T D配向化を行う方法の1つは、テンターフレームを使用する方法であり、好ましくはフィルムを非縦方向に配向させる複数のテンタークリップも使用し、より好ましくは非縦方向が縦方向に垂直である。簡潔に言えば、テンタークリップは、フィルムの周辺端部をはさみ、テンターフレームのフレームに向かって（すなわち、非縦方向）フィルムを引っ

50

張る。全TD配向化工程のための温度範囲は、MD配向化のために望ましい温度とほぼ同じであるべきである。この温度調節以外の、他の全てのTD配向化の可変要素は、従来のTD配向化工程と同様である。

【0075】

TDフィルムは、TD配向化工程に入る前（すなわち、未変換フィルム又はMD配向フィルム）と比べて延伸され、総TD延伸比は、2:1~10:1、より好ましくは3:1~9:1、さらにより好ましくは5:1~8:1である。総TD延伸比には、全ての配向化工程が算入される。

【0076】

TD配向フィルムの典型的な厚さは、15ミクロン~80ミクロン、好ましくは20ミクロン~70ミクロン、より好ましくは40ミクロン~60ミクロン、あるいは20ミクロン~50ミクロン、又はこれらの組み合わせである。これらのTD配向フィルムにおいて、本発明の一の層以上は、厚さが20~60ミクロンである。

10

【0077】

市販の変換システムとしては、DUSENBERY、MARSHALL、及びWILLIAMSのシステムを挙げることができ、ワインダーは、PARKSINSONから入手できる。フィルム製造のための駆動及び制御システムとしては、ALLEN-BRADLEYのPowerflex ACドライブ、及びALLEN-BRADLEYのControlLogix PLCプロセッサを挙げることができる。PARKINSON TECHNOLOGIES, Inc. (Woonsocket, RI, USA)は、適切な製造者であり得る。

20

【0078】

少なくとも1軸、又は2軸延伸された本発明のフィルム全体の厚さは、広い範囲内で変わってもよく、使用目的に左右される。一例において、全フィルムの厚さは、好ましくは15ミクロン~80ミクロン、好ましくは20ミクロン~70ミクロン、特に20ミクロン~30ミクロン、好ましくは30ミクロン~60ミクロンである。フィルムの、本発明の少なくとも一（又は二以上）の層は、厚さが20~60であってもよい。

【0079】

任意選択の表面処理工程

本発明のMDフィルム、TDフィルム、又は2軸配向（Biaxial Oriented、BO）フィルムは、場合により、1つ以上の表面処理工程にかけてもよい。表面処理によって、フィルムの表面エネルギーが高められ、フィルムは、コーティング、印刷インク、及び/又はラミネーションを受けやすくなる。好ましい方法としては、コロナ放電、火炎処理、プラズマ処理、化学処理、又は偏極した火炎による処理が挙げられる。好ましい実施形態において、本発明のフィルムの最も外側の表面の一方又は両方が表面処理される。

30

【0080】

コロナ処理の場合において、有利な方法は、電極として働く2つの導体要素の間にフィルムを通すことである。溶射又はコロナ放電が起こり得る電極間には、高い電圧、通常は交流電圧（約5~20kV、及び約5~30kHz）がかけられている。溶射又はコロナ放電によって、フィルム表面上方の空気がイオン化し、それがフィルム表面の分子と反応し、それによって本質的に非極性であるポリマーマトリックス中に極性包含物が形成される。

40

【0081】

偏極した火炎による火炎処理のために、バーナー（陰極）と冷却ロールとの間に直接電圧がかけられる。かけられる電圧の高さは、400V~3,000V、好ましくは500V~2,000Vの範囲である。

【0082】

本発明の別の利点は、PEベースのフィルム中にPMMaを加えるため、表面処理の必要性が低いことである。極性のPMMaポリマーを加えると、生じたフィルムは、未変換の場合も、望ましい配向工程後の場合も、そうでなければPMMaなしのPEベースのフ

50

フィルムよりも高い表面エネルギーを有している。よって、同じ表面処理工程によって、より良好に処理されたフィルム表面を生じさせることができる。又は、表面に比較的高い表面エネルギーを保持させつつ、表面処理工程を減らすことができ、さらには表面処理工程を排除することも可能である。

【 0 0 8 3 】

特有の美的効果の測定

特有の美的効果、さらには絹又はサテンの特別な視覚効果を表す方法の1つは、角度に依存した光反射（又は「光沢」）及び色光度（又は「L」）に基づくものである。平坦ではないサテンの表面によって、ある特定の入射光に対して様々な角度が生じ、よって表面の別々の場所において、反射光は様々な光沢とLをもたらす。この光沢と反射における差異は、以下に説明する2つの方法の少なくとも1つによって測定できる。

10

【 0 0 8 4 】

第1に、フロップ指数又は「F I」は、色光度変化を表し、以下の式によって数学的に計算することができる。

【 0 0 8 5 】

【数1】

$$\text{フロップ指数} = \frac{2.69 (L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1.11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0.86}}$$

ここで、表面に対して45°の入射光と鏡面反射の方向は、表面に対して垂直な法線に関して対称である。L_{15°}^{*}は、反射方向から見て、法線方向に15°の角度における光度を表す。L_{110°}^{*}は、反射方向から見て、法線方向に110°の角度における光度を表す。L_{45°}^{*}は、表面に対して垂直な法線における光度を表す。フロップ指数は、観察角度の違いによるLの変化を表す。高いF I値は、明暗のコントラストが高く、よってより効果が明確であることを意味する。

20

【 0 0 8 6 】

第2に、光反射率指数又は「L R I」は、最大反射率と比較した、光沢変化の特性を表す。本発明において、発明者らは、以下の式によってL R Iを算出した。

【 0 0 8 7 】

【数2】

$$\text{光反射率指数} = \frac{\text{最大反射率} - \text{最小反射率}}{\text{最大反射率}}$$

30

【 0 0 8 8 】

最大及び最小反射率は、以下の6つの角度（角度の定義はF Iと同じである）から選択した：45°と-15°の場合、45°と15°の場合、45°と25°の場合、45°と45°の場合、45°と75°の場合、及び45°と110°の場合。L R Iは、最大の光沢と比較した、観察角度の変化に伴う光沢の変化の程度を表す。L R Iが高いほど、効果が明確である。

【 0 0 8 9 】

F IとL R Iのいずれも、以下のASTM E 2539に従って測定することができる。適切な測定装置としては、X - r i t e C o m p a n yの多角度分光測色計M A 98が挙げられる。

40

【 0 0 9 0 】

本発明の一態様は、F Iが、ASTM E 2539に従って、1以上、好ましくは2以上、より好ましくは2.3以上、さらに好ましくは2.6以上、さらにより好ましくは2.7以上であるフィルムを提供する。

【 0 0 9 1 】

本発明の別の態様は、L P Iが、ASTM E 2539に従って、0.4以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7以上であるフィル

50

ムを提供する。

【0092】

本発明のさらに別の態様は、前述のF I値と前述のL R I値の両方の組み合わせであるフィルムを提供する。

【0093】

本発明のさらにまた別の態様は、F Iが、A S T M E 2 5 3 9に従って、1以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは2.6以上、さらにより好ましくは2.7以上であるフィルムを提供し、好ましくは、さらにフィルムのL R Iは、A S T M E 2 5 3 9に従って、さらに0.4以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7以上である。

10

【0094】

本発明のフィルムの特有の美的及び/又は性能特性に加えて、触覚的有益性も存在し得る。例えば、粗さは、対象となるフィルムの視覚効果と触覚的効果の両方に影響を及ぼす、平坦な表面形状における特性である。粗さを測定する適切な方法としては、I S O 4 2 8 7 : 1 9 9 7が挙げられる。摩擦係数(「C O F」)は、圧力下で、フィルムが他の接触表面に対して摩擦を生じる度合いについての特性である。C O Fは、フィルムの感触、特に手ざわりの滑らかさに関係する。フィルムのC O Fを測定する適切な方法としては、I S O 8 2 9 5が挙げられる。硬度は、表面の硬さの度合いについての特性であり、表面の感触に直接影響を及ぼす。フィルム硬度を測定する適切な方法としては、A S T M D 3 3 6 3 - 0 5が挙げられる。当然ながら、(定性的又は定量的な)消費者テストもまた、これらのフィルムの特性を表すために実施することができる。

20

【実施例】

【0095】

A. S E M画像

第1のフィルムと第2のフィルムの走査型電子顕微鏡(S E M)画像を示す。図1 a ~ 1 cは第1のフィルムに関し、図2 a ~ 2 cは第2のフィルムに関する。第1のフィルムは、第2のフィルムより好ましい。第1のフィルムと第2のフィルムのいずれも、同様の好ましい処理条件と、好ましくない処理条件にさらされる。全てのS E M画像は、縦方向の横断面である。図1 a及び2 aは、延伸前の、各フィルムの未変換キャストフィルムである。図1 b及び2 bは、80未満、1700%延伸比で縦方向に沿って延伸された各フィルムである。これらのフィルムは、良好な微小構造を示し、よって望ましい特有の美的効果を示す。図1 c及び2 cは、約110、1700%延伸比で縦方向に沿って延伸された各フィルムである。これらのフィルムは、好ましい微小構造を示さず、よって望ましい特有の美的効果は減少している。図1 bは、好ましい処理条件下における、好ましいフィルム構造を示す。

30

【0096】

これらの画像は、2つのフィルムの間観察可能な視覚効果の違いをもたらす、P Eマトリックス中に分散したP M M A粒子の形態の相違を明確に示す。未変換フィルムにおいて、P M M A粒子は、図1 aではより小さく棒状であるが、図2 aではP M M A粒子はより大きくビーズ状である。加工のこの時点においては、どちらのフィルムも濁った視覚効果を有しているにすぎない(すなわち、特有の美的効果がない)。

40

【0097】

図1 bは、80未満の温度でのM D配向化による、多くの非常に狭い隙間を有する、より小さい棒状のP M M A粒子キャビティーを示す。図2 bは、比較的大きいビーズ状のP M M A粒子キャビティーと、結果としてより広い隙間を示す。さらに、図2 bのフィルム表面上にはP M M A粒子が存在するが、そのようなP M M A粒子は図1 bのフィルム表面上には観察されない。さらに、より小さい棒状のP M M A粒子は、P E - キャビティー - P M M A - キャビティー - P Eの間に、より多くの界面領域をもたらすが、大きいP M M Aのビーズ状粒子がもたらすこのような界面領域は大幅に少ない。以上の結果として、同じフィルムの厚さにわたり、図1のフィルムにおいて入射光と相互作用する界面は、図

50

2のフィルムよりも大幅に多く、よって前者のフィルムは、後者のフィルムに比べて、より大きな望ましい美的効果をもたらす。

【0098】

処方面では、2つのフィルムの違いはPE材料のみであり、どちらのPE材料もDow Chemicalから入手したDowlex（商標）シリーズのものである。主な違いはPEの（複素粘度で示される）粘度である。最も望ましい（すなわち、より望ましい美的効果を示す）フィルムはDowlex（商標）2045G（商標）を含有する。一方、望ましいフィルムがDowlex（商標）2047G（商標）を含有しなければいけないほど、それに応じてDowlex（商標）2047G（商標）は、2045G（商標）よりも粘度が低く、それにより同様な処理条件下でPMMA分散粒子の異なった形態になる

10

要因となる。したがって、PMMAとPEとの複素粘度比は、望ましいフィルムと、その特有の視覚的な美しさをもたらす上で、重要な検討点である。

【0099】

図3は、いくつかのPMMA及びPE材料の、温度に対する複素粘度値を示す。複素粘度は、回転式レオメーターを用いて、振動数1Hz、5%一定ひずみ、温度変化速度5/分の条件で測定する。この試験で使用する回転式レオメーターは、Thermo Scientific CorpのHAAKE MARS IIIである。この測定に用いる試料は、下記の方法によって調製する。第1に、ポリマーペレットを、加熱プレス機を用いて、160～190で、厚さ1.5mm～2mmの平坦なシートに加工する。第2に、平坦なシートを、レオメーターのプレートの間に置く。この試験に用いるプレートの直径は20mmである。第3に、プレートの圧力と温度を、2つのプレートの隙間が1mmになるまで、徐々に上げる。押し出された材料を、測定前に全て取り除く。

20

【0100】

第1のフィルム（すなわち、図1のもの）の具体的な処方は、単層フィルムの総重量のDowlex（商標）2045G 85%+PMMA V020（Altuglas（登録商標）、Arkemaから入手）10%+シリコンオイルマスターバッチ（「MB」）（MB50-002、Dow Corningから入手、ポリエチレン50重量%及びビニル末端ポリジメチルシロキサン50重量%を含有）5%である。その後、相溶剤である無水マレイン酸グラフトLLDPE（「LLDPE-g-MA MD715（商標）」、三井化学株式会社から入手）1.5重量%を加える。第2のフィルム（すなわち、図2のもの）の具体的な処方は、単層フィルムの総重量のDowlex（商標）2047G 85%+PMMA V020（Altuglas（登録商標）、Arkemaから入手）10%+シリコンオイルMB（MB50-002、Dow Corningから入手、ポリエチレン50重量%及びビニル末端ポリジメチルシロキサン50重量%を含有）5%である。その後、相溶剤である無水マレイン酸グラフトLLDPE（「LLDPE-g-MA MD715（商標）」、三井化学株式会社から入手）1.5重量%を加える。配向化温度もまた、本発明のフィルムに特有の美的効果をもたらす上で重要な要因を果たす。図1c及び図2cのように、より高い従来の配向化温度、例えば110では、より低い配向化温度と比べて、PE材料の移動性が高く、理論に拘束されることを望むものではないが、キャビティーが互いに合体してより大きなキャビティーを形成すると共に、この移動性のPEが、PMMA粒子の周囲に形成された微細なキャビティーを埋めることになる。さらに、これらの高い温度によって、PMMA材料の移動性も増大し、PMMA材料を互いに融合させ、相対的に大きいPMMA粒子が形成される。結果として、図1c及び図2cには、それぞれ図1b及び図2bと比較して、大幅に大きいPMMA粒子が存在する。これは、従来の110の配向化温度とは対照的な、80の配向化温度の効果を実証するものである。

30

40

【0101】

B.FI及びLRR分析

特有の美的効果の一例は、絹様視覚効果（すなわち、本質的に本物の絹を模倣すること）である。実際に、絹は、特有の外観と感触を持つ豪華な材料と考えられてきた。絹の外

50

観をフィルムで模倣するために、真珠光沢剤又は真珠光沢インクを使用する方法が典型的に用いられている。当然ながら、この方法には（前述のように）多くの欠点がある。さらに、絹様の視覚効果は、典型的には、本物の絹と比べて十分に本物らしくはない。前述のように、本発明のフィルムに特有の美的効果を表す方法の1つは、ASTM E2539に従って、FI及び/又はLRを測定する方法である。測定は以下のように行う。（i）本発明のフィルム（「絹様フィルム」）、（ii）真珠光沢インクで印刷したフィルム（「真珠光沢インクフィルム」）、（iii）本物の絹織物（「本物の絹」）、及び（iv）従来のPEフィルム（「TiO₂含有PEフィルム」）である。

（i）本発明の絹フィルムの処方を説明する。簡潔に言えば、このフィルムは、フィルムの重量に対して、PE Dowl ex（商標）2045 85%、PMMA V020（商標）10%、及びシリコンオイルマスターバッチ（「SOMB」）5%（SOMBは、SOMBのシリコンオイル50重量%及びPE 50重量%を含有する）を含有するキャスト単層フィルムである。その後、相溶剤であるLLDPE-g-MA MD715（商標）（三井化学株式会社）1.5重量%を、フィルム押出し中に加える。未変換フィルムは、配向化温度として、かつ2段階の延伸工程として90未満のパイロットスケール連続延伸装置でMD配向化される。総延伸比は8:1であり、第1の延伸比が2:1、第2の延伸比が4:1である。このMD配向フィルムは、厚さが約60μmであり、絹様視覚効果が良好である。

（ii）真珠光沢インクで印刷したサンプルは、真珠光沢インクの効果を有するサンプルの例として、東洋インキ株式会社から入手されるものである。インクを、厚さ30ミクロンの従来のPEフィルムに、10cm×21cmの範囲で真珠光沢インクが100%覆われるように、グラビア印刷プロセスによって裏刷りする。

【0102】

（iii）本物の絹のサンプルは、天然の絹93%とポリウレタン繊維7%を含む、市販のサテンである。天然の絹とポリウレタン繊維の混紡は、視覚効果を損なうことなく絹の耐久性を増すための一般的な方法である。

（iv）望ましい視覚効果が減少した絹様フィルム処方は、キャストフィルムのPE Enable（商標）2010（Exxon Mobile）を85重量%、PMMA V020を10重量%、及びシリコンオイルマスターバッチ（SOMB）を5重量%（SOMBは、SOMBのシリコンオイル50重量%及びPE 50重量%を含有する）含有するキャスト単層フィルムである。さらに、相溶剤であるLLDPE-g-MA MD715（商標）（三井化学株式会社）1.5重量%を、フィルム押出し中に加える。未変換フィルムは、70、延伸比6:1で、1段階の延伸工程の下で、パイロットスケール連続延伸装置でMD配向化される。このMD配向フィルムは、厚さが約90ミクロンであり、絹様視覚効果が減少している。

（v）従来のフィルムは、厚さが70ミクロンのブローンPEフィルムである。このフィルムは、三層共押出白色PEフィルムであり、コア層（すなわち、中間層）に、コア層の20重量%の白色マスターバッチを含み、残りの層（すなわち、上層と下層の各層）に、それぞれの層の8.6重量%の白色マスターバッチを含んでいる。マスターバッチは、Shang Hai JinZhu Master Batch Company（China）の7M1508（商標）である。一般に、白色マスターバッチは、LDPE及び/又はLLDPEの担体に二酸化チタンが含まれたものである。

【0103】

【表 1】

表 1 5つのサンプルの F I 及び L R R データ

サンプル	絹様 フィルム	真珠光沢インク フィルム	本物の絹	効果が減少した 絹様フィルム	TiO ₂ を含む PEフィルム
FI	2.92	2.68	2.61	1	0.31
LRI	0.775	0.709	0.669	0.449	0.128

【0104】

結果が最も優れている（F I と L R I のいずれについても）フィルムは、本発明の絹様フィルムである。最も成績が悪い（F I と L R I のいずれについても）フィルムは、二酸化チタンを含む従来の P E フィルムである。真珠光沢インクフィルムの機能は良好であり、本物の絹と同様の成績であった。

【0105】

C . P M M A 及び P E 複素粘度比

少なくとも一の P M M A ポリマーと少なくとも一の P E ポリマーとの複素粘度比、よってそれらの間のレオロジーは、本明細書に記載される本発明のフィルムの望ましい特有の美的効果を最適化する上で重要な因子である。前述のように、理論に拘束されることを望むものではないが、望ましい特有の美的効果をもたらす上で、P M M A 粒子は小さな棒状構造であるのが望ましい（例えば、図 1 a を参照のこと）。これらの棒状の P M M A 粒子は、P E マトリックス内により多くの界面領域を生じさせ、それによって光とのより強い相互作用をもたらす。特有の美的効果（例えば、真珠光沢、金属光沢的な視覚効果）に加えて、この望ましい形態は、フィルムの不透明度の要因ともなる。一般に、不透明度が高いほど、未変換フィルム内に、より望ましい形態（さらには、最終のフィルムに、より多くの望ましい特有の美的効果）が見られる。フィルムの不透明度を評価する適切な方法は、I S O 試験方法 6 5 0 4 である。単一の P M M A ポリマーについて、複素粘度が異なる P E ポリマー間の関係を調べ、下記表 2 に示す。P E の粘度だけが異なるので、1 変量の試験データである。

【0106】

4 つの異なるフィルムを、不透明度について評価した。これらのフィルム間の違いは、P E ポリマーの種類、よって P E ポリマーの複素粘度だけである。簡潔に言えば、全てのフィルム処方は、（単層フィルムの）対象の P E を 8 5 重量％、P M M A V 0 2 0 （商標）（A r k e m a から入手）1 0 重量％、及びシリコンオイルマスターバッチ（S O M B のシリコンオイル約 5 0 重量％及び P E 約 5 0 重量％含む）5 重量％含む。その後、相溶剤である L L D P E - g - M A M D 7 1 5 （商標）（三井化学株式会社）を 1 . 5 重量％加える。フィルムは単層フィルムである。フィルムの製造条件は次の通りである。フィルムはキャストフィルムであり、1 7 0 0 % 延伸比で、I N T R O N 引張試験機で縦方向に 1 軸配向化する。

【0107】

【表 2】

表 2 : P E の粘度が異なるフィルムの不透明度及び P M M A / P E 複素粘度比

PEポリマーの種類	PMMA ポリマー	複素粘度比(PMMA/PE)の範囲 (200℃~230℃)	不透明度
PE FB2230(商標)	V020(商標)	0.74~1.89	83.5%
PE 2045G(商標)	V020(商標)	1.47~3.49	67.8%
PE 2047G(商標)	V020(商標)	2.75~7.08	53.3%

【0108】

表 2 から分かるように、P M M A と P E との複素粘度比が最も小さいフィルム（P E F B 2 2 3 0 （商標））は、最も大きい不透明度をもたらす。高い不透明度値は、生じる

フィルムの美的効果が望ましいことを示唆する。よって、比較的高い複素粘度を有するPEポリマーと、比較的低い複素粘度を有するPMMAポリマーとを混合し、PMMAとPEとの複素粘度比を減少させるのが好ましい。

【0109】

D．シリコーン添加物の効果

1変量試験は、本発明のフィルムにおける特有の美的効果の最適化する点で、シリコーンオイルの量を変えた場合の効果を比較する。シリコーンオイルを、商用名MB50-002のマスターバッチ(MB)(Dow Corningから入手)を介して加える。マスターバッチは、マスターバッチのシリコーンオイル(Dow Corning)50重量%及びPE50重量%含む。全てのフィルムは、同じPEポリマーとPMMAポリマーを含み、シリコーンオイルマスターバッチの量が異なる。簡潔に言えば、フィルム処方
10
は、フィルムのPE2045G(商標)を85重量%、PMMA V020(商標)を10重量%、及びLLDPE-g-MAを1.5重量%含む。フィルムは、単層フィルムである。フィルムの製造条件は次のとおりである。フィルムはキャストフィルムであり、配向化温度約90℃、延伸速度1,000mm/分、1700%延伸比で、INTRON引張試験機で縦方向に1軸配向化される。各フィルムの不透明度は、延伸後に(ISO 6504に従って)測定する。より高い不透明度は、一般に、望ましい美的効果がより高いことを示唆する。

【0110】

【表3】

表3：シリコーン量を変化させた場合のフィルム不透明度に対する効果の評価

処方： シリコーンオイルMBの量	フィルム中のシリコーン量	不透明度：
1重量%	0.5重量%	55.7%
3重量%	1.5重量%	58.9%
5重量%	2.5重量%	67.5%

【0111】

表3に示す結果のように、シリコーンオイルの添加量を多くすると、不透明度に対する効果(よって、望ましい美的効果)が向上することが明らかである。

【0112】

E．PMMA添加の効果

PMMA添加の効果を、2つのフィルム処方で評価する。表4は、フィルムサンプルAとBの処方の概要である。全てのフィルムは、インストロン(登録商標)引張試験機で、90℃、1700%延伸比で延伸される。フィルムの製造条件は次のとおりである。フィルムはキャストフィルムであり、配向化温度約90℃、延伸速度1,000mm/分、1700%延伸比で、INTRON引張試験機で縦方向に1軸配向化される。各フィルムの不透明度は、延伸後に(ISO 6504に従って)測定し、より高い不透明度は、一般に、望ましい特有の美的効果がより高いことを示唆する。

【0113】

【表4】

表4：フィルムサンプルA及びBのブローンフィルムにおける相違点の概要

フィルム サンプル：	フィルム処方における対象のPEポリマーの種類：	不透明度
A	フィルムのPE2045G(商標)90重量%+V020 5重量%+シリコーンオイルマスターバッチ5重量%、次いでLLDPE-g-MA 1.5重量%追加	20.5%
B	フィルムのPE2045G(商標)85重量%+V020 10重量%+シリコーンオイルマスターバッチ5重量%、次いでLLDPE-g-MA 1.5重量%追加	67.5%

【0114】

表4に示す結果のように、PMMAの添加量を多くすると、不透明度に対する効果(よ

10

20

30

40

50

って、望ましい美的効果)が向上することが明らかである。

【0115】

F．配向化温度

配向化温度の効果を、2つのフィルム処方で評価する。表5は、フィルムサンプルAとBの処方と、加工方法の違いの概要である。これらのフィルムは、対象のPEを(フィルムの)85重量%、PMMA V020(商標)を10重量%、及びシリコンオイルマスターバッチを(シリコンオイル50重量%及びPE 50重量%)3重量%それぞれ含み、その後追加のLLDPE-g-MA MD715(商標)1.5重量%を加える。対象のPEフィルムについて、フィルムサンプルAはPE 2045G(商標)を含有し、フィルムサンプルBはPE FB2230(商標)を含有する。これらのフィルムは、フィルムAが膨張比1:3(かつ厚さ116 μ m)、フィルムBが膨張比1:2(かつ厚さ117 μ m)のブローンフィルムである。

【0116】

【表5】

表5：フィルムサンプルA及びBのブローンフィルムにおける相違点の概要

フィルムサンプル:	PEポリマーの種類	ブローンフィルムの膨張比:	ブローンフィルムの厚さ:
A	PE 2045G(商標)	1:3	116 μ m
B	PE FB2230(商標)	1:2	117 μ m

【0117】

フィルムサンプルA及びBを、温度チャンバーを備えるインストロン引張試験機で延伸する。フィルムを切り取り70mm幅の試料を作成し、引張クランプの隙間を10mmに設定する。試料が標的MD配向化温度で安定すると、上側のクランプが1000mm/分の速度で上向きに動き、フィルムを延伸させる。全ての試料について、延伸比は1700%一定にする。この試験における標的MD配向化温度は、22(すなわち、室温)、60、70、80、及び100を含む。各フィルムの不透明度は、ISO 6504に従って評価する。下記表6に、前述のMD配向化温度範囲におけるフィルムサンプルA及びBの不透明度の値を示す。

【0118】

【表6】

表6：種々のMD配向化温度におけるフィルムA及びBの不透明度

		フィルムサンプルA	フィルムサンプルB
MD配向化温度における不透明度:	100°C	40.53	36.52
	80°C	56.77	56.44
	70°C	62.10	60.01
	60°C	72.07	68.62
	22°C	81.49	84.81

【0119】

フィルムサンプルAとBのいずれについても、配向化温度が高いほど、生じるフィルムの不透明度が低いことが確認される。よって、より望ましい特有の美的効果を実現するためには、相対的に低い配向化温度が好ましい。

【0120】

G．共押し出しフィルム

本発明のフィルムは、本発明のフィルム層を少なくとも一以上含んでいてもよい。これらの本発明の(複数可)フィルム層は、フィルムの最も外側の表面であってもよく、中間又はコア層(すなわち、外側のフィルム層とフィルム層の間)であってもよい。

【0121】

本発明の単層フィルムのフロップ指数（FI）値を、本発明の多層共押出しフィルムと比較する。フィルムAは、単層フィルムであり、フィルム層（すなわち、フィルム）を、Dowlex（商標）2045を85重量%、PMMA V020（商標）（Arkemaから入手）を10重量%、及びシリコンオイルマスターバッチ（シリコンオイル50重量%及びPE 50重量%）を5重量%含み、その後、追加のLLDPE-g-MA MD715（商標）1.5重量%を、このフィルム層（すなわち、フィルム）に加える。フィルムサンプルBは、三層共押出しフィルムであり、最外層は、それぞれの層のいずれもPE（具体的にはDowlex（商標）2045）の100重量%であり、フィルム

10

の中間層（すなわち、コア層）は、中間層のDowlex（商標）2045を85重量%、PMMA V020（商標）（Arkemaから入手）を10重量%、及びシリコンオイルマスターバッチ（シリコンオイル50重量%及びPE 50重量%）を5重量%含み、その後、追加のLLDPE-g-MA MD715（商標）1.5重量%を、この中間層に加える。フィルムBにおける厚さの分布は、第1の最外層：中間層：第2の最外層として、各々一般に1：2：1である。不確かさをなくするために、フィルムAの処方

は、フィルムBの中間層と同じである。各フィルムサンプルを、表7に示すように、未変換フィルムに加工する。その後、両方のフィルムを、INTRON引張試験機で、延伸比1700%、配向化温度約70℃、及び延伸速度1,000mm/分で、縦方向に1軸配向させる。

【0122】

【表7】

20

表7：フィルムサンプルA（単層）及びB（三層）のFI値、並びに未変換フィルムの製造工程

フィルムサンプル	フィルム層（複数可）	未変換フィルム製造工程	FI
A	単層フィルム	膨張比およそ1:3、厚さ170μmの単層ブローンフィルム	平均3.12 (2.53、2.69、4.14)
B	三層共押出しフィルム	膨張比およそ1:3、厚さ170μmの共押出しブローンフィルム	平均2.94 (2.6、3.04、3.19)

【0123】

表7に示すように、PMMAとシリコンオイルをコア層だけに含む三層共押出しフィルム（サンプルB）は、平均FI値から明らかなように、同じ量のPMMAとシリコンオイルを含む単層フィルム（サンプルA）と比較して、望ましい特有の美的効果が僅かに低い。よって、多層共押出しフィルムも、PMMAとシリコンオイルを含まないPEフィルム層の間において、望ましい美的効果についてかなり良好な結果を示す。

30

【0124】

H. 二酸化チタンの不透明度増強の効果

PMMAとシリコンオイルに追加する、二酸化チタン（TiO₂）添加による不透明度増強の効果を、3つのフィルム処方で評価する。TiO₂を、マスターバッチ11748-K Lamite 48（商標）（Ampacet Corp.から入手）を介して、マスターバッチへの配合量としてTiO₂ 70重量%で加える。表9に、処方、すなわち各フィルムへの具体的なTiO₂配合量、フィルムの具体的な厚さ、及び各フィルムの不透明度の概要を示す。表8に示す通り、本発明のフィルムBについては、処方中に少量のTiO₂を加えるだけで、不透明度が大幅に増加する。ところが、従来のブローンフィルムであるフィルムCにおいては、同様の不透明度を実現するためには、2倍近くのTiO₂の使用と共に、ほぼ2倍のフィルムの厚さが必要である。フィルムAは対照である。不透明度は、ISO 6504に従って測定する。

40

【0125】

【表 8】

表 8 TiO₂添加量についてのフィルム処方及び生じた不透明度の概要

フィルムの種類	フィルム処方	フィルム製造工程	TiO ₂ (重量%)	最終フィルムの厚さ	不透明度
A 単層フィルム (TiO ₂ なし)	フィルムのPE2045G(商標)85重量%+V020(商標)10重量%+シリコンオイルマスターバッチ5重量%、 次いでLLDPE-g-MA 1.5重量%追加	未変換フィルム:165μm ブローンフィルム MD方向:延伸比1:6(80℃)	0	50μm	62.5%
B 対称共押出しフィルム (TiO ₂ :コア層(B層)のみ)	A-B-A対称構造 A:フィルム1と同一の構造 B:PE2045(商標)78%+V020(商標)10%+シリコン オイルマスターバッチ5%+11748-K Lamite 48(商標)7% (Ampacet Corp.) 層厚さの分布:A:B:A=1:2:1	未変換フィルム:165μm ブローンフィルム MD方向:延伸比1:6(80℃)	2.5%	45μm	78.5%
C 従来の共押出しブローン フィルム(全ての 層中にTiO ₂ を含む)	A-B-A対称構造 A:LLDPE72.6%+LDPE20%+Lamite48 7.4% B:LLDPE20%+MDPE72.6%+Lamite48 7.4% 層厚さの分布:A:B:A=3:4:3	ブローンフィルム	5.18%	70μm	74.5%

10

【0126】

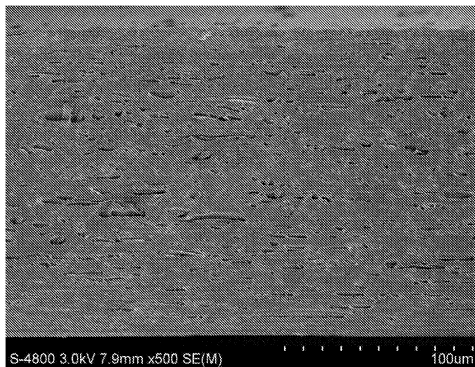
相互参照される又は関連する全ての特許又は特許出願、及び本願が優先権又はその利益を主張する任意の特許出願又は特許を含む、本願に引用される全ての文献は、除外又は限定することを明言しない限り、参照によりその全体が本明細書に援用される。いかなる文献の引用も、本明細書中で開示又は特許請求されるいかなる発明に対する先行技術であるともみなされず、あるいはそれを単独で又は他の任意の参考文献(単数又は複数)と組み合わせたときに、そのような任意の発明を教示、示唆、又は開示するとはみなされない。さらに、本明細書における用語の任意の意味又は定義が、参照することによって組み込まれた文献内の同じ用語の意味又は定義と矛盾する場合、本明細書におけるその用語に与えられた意味又は定義が適用されるものとする。

20

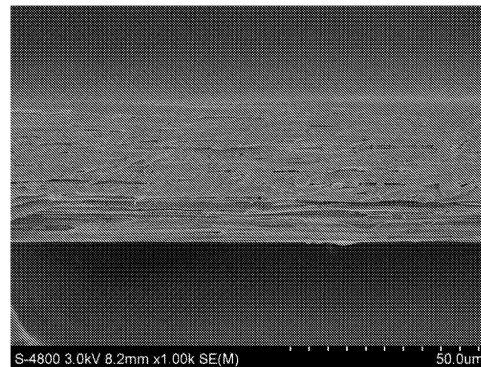
【0127】

本発明の特定の実施形態を例示及び説明してきたが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく他の様々な変更及び修正を行うことができることは当業者には明白であろう。したがって、本発明の範囲内に含まれるそのような全ての変更及び修正は、添付の特許請求の範囲が網羅することを意図したものである。

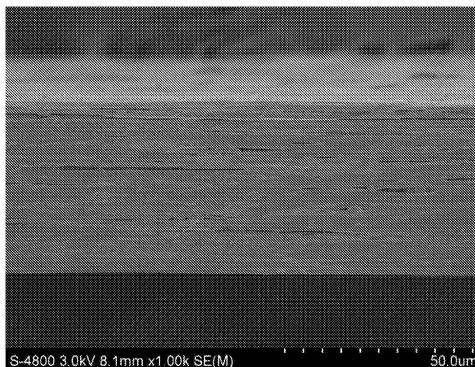
【図 1 a】



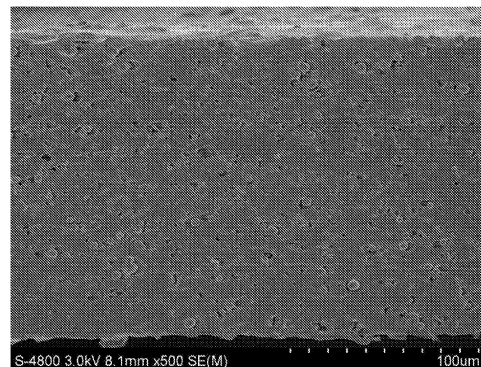
【図 1 c】



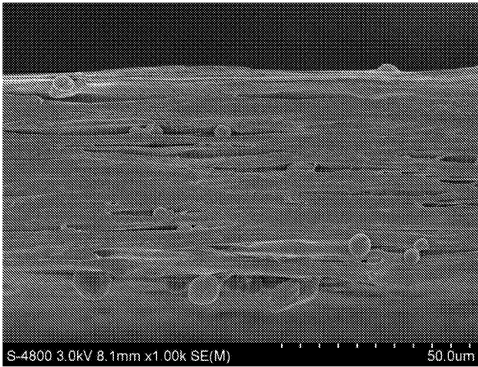
【図 1 b】



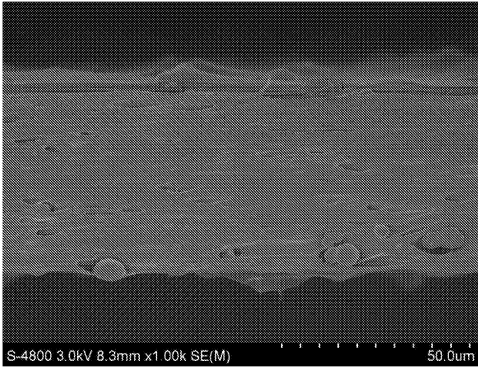
【図 2 a】



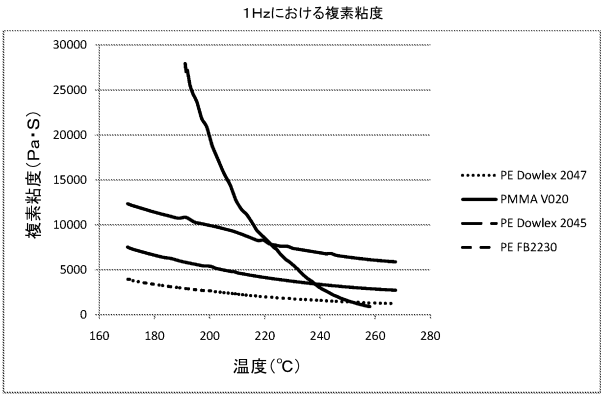
【図 2 b】



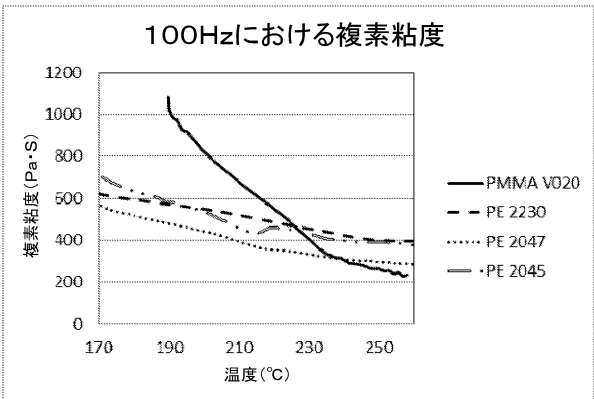
【図 2 c】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 83/04

(72)発明者 チョン ジャン
中華人民共和国 1 0 1 3 1 2 ペイジン シュンイー ディストリクト ティエンジュー コン
ガン ディベロップメント ゾーン ビー ゾーン ユアン ロード ナンバー 3 5

(72)発明者 パン リーチャオ
中華人民共和国 1 0 1 3 1 2 ペイジン シュンイー ディストリクト ティエンジュー コン
ガン ディベロップメント ゾーン ビー ゾーン ユアン ロード ナンバー 3 5

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 2 3 8 4 5 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 5 3 7 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 2 4 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 J 5 / 1 8
C 0 8 J 9 / 0 0 - 4 2
C 0 8 K
C 0 8 L
B 3 2 B