

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4034965号
(P4034965)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 23/04 (2006.01)

C O 8 L 23/04

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E S

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-560285 (P2001-560285)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月31日(2001.1.31)
 (65) 公表番号 特表2003-523435 (P2003-523435A)
 (43) 公表日 平成15年8月5日(2003.8.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/003245
 (87) 国際公開番号 W02001/060907
 (87) 国際公開日 平成13年8月23日(2001.8.23)
 審査請求日 平成14年8月16日(2002.8.16)
 (31) 優先権主張番号 09/505,648
 (32) 優先日 平成12年2月16日(2000.2.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599168648
 ユニバーション・テクノロジーズ・エルエ
 ルシー
 アメリカ合衆国77056テキサス州ヒュ
 ーストン、スイート1950、サンフェリ
 ーペ5555
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100085774
 弁理士 風間 弘志
 (72) 発明者 ポール ディー・ハウエイリー
 アメリカ合衆国 08502 ニュージャ
 ーシー、ベル ミード、ミシェル レイン
 55

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された光学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】

下記を含むポリマーブレンド：

a) 10～90重量パーセントの第一のコンポーネントであって、1.5～3の範囲の分子量分布(Mw/Mn)、1.0～4.0の範囲の緩和スペクトルインデックス(RSI)、0.95～1の範囲のブランディング因子、及び50～80パーセントの範囲の組成分布幅インデックス(CDBI)を有する少なくとも一種の第一のポリエチレンを含む当該第一のコンポーネント

b) 90～10重量パーセントの第二のコンポーネントであって、3.5～15の範囲の分子量分布、6～14の範囲のRSI、0.7～0.8の範囲のブランディング因子、及び75～95パーセントの範囲の組成分布幅インデックスを有する少なくとも一種の第二のポリエチレンを含む当該第二のコンポーネント。

【請求項2】

前記の第一のポリエチレンが、前記のブレンド中に、該ブレンドの全重量の40～85重量パーセントの範囲で存在し、前記の第二のポリエチレンが、前記のブレンド中に、15～60重量パーセントの範囲で存在し、前記の第一のポリエチレンが、1.5～3.0の範囲のMw/Mn、1.5～3.0の範囲のRSI、及び55～75%の範囲のCDBIを有し；且つ前記の第二のポリエチレンが、3.5～10の範囲のMw/Mn、7～12の範囲のRSI、及び0.72～0.78の範囲のブランディング因子、及び80～90%の範囲のCDBIを有する、請求項1に記載のポリマーブレンド。

10

20

【請求項 3】

前記の第一のポリエチレンが、前記のブレンド中に、該ブレンドの全重量の 50 ~ 80 重量パーセントの範囲で存在し、前記の第二のポリエチレンが、前記のブレンド中に、20 ~ 50 重量パーセントの範囲で存在し、該第一のポリエチレンが、 $1.5 \sim 3.0$ の範囲の M_w / M_n 、 $2.0 \sim 3.0$ の範囲の R S I 及び 50 ~ 70 % の範囲の C D B I を有し；且つ該第二のポリエチレンが、 $3.5 \sim 7.5$ の範囲の M_w / M_n 、 $8 \sim 11$ の範囲の R S I、 $0.73 \sim 0.78$ の範囲のブランディング因子及び 80 ~ 90 % の範囲の C D B I を有する、請求項 1 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載のポリマーブレンドから製造される吹込みフィルム（インフレーションフィルム）であって、3 ~ 10 % の範囲の曇り度及び 50 ~ 80 の範囲の光沢を有する吹込みフィルム。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載のポリマーブレンドから製造される吹込みフィルムであって、4 ~ 9 % の範囲の曇り度及び 55 ~ 75 の範囲の光沢を有する吹込みフィルム。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載のポリマーブレンドから製造される吹込みフィルムであって、5 ~ 9 % の範囲の曇り度及び 60 ~ 75 の範囲の光沢を有する吹込みフィルム。

【請求項 7】

第一のポリエチレンと第二のポリエチレンが、共に、気相重合法で製造されたメタロセンポリエチレンである、請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載のポリマーブレンド。

20

【請求項 8】

下記を含む吹込みポリエチレンフィルム用のポリマーブレンド：

- a) 50 ~ 75 重量パーセントの第一のポリエチレンであって、 $1.5 \sim 3.0$ の範囲の M_w / M_n 、 $2.5 \sim 3.0$ の範囲の R S I、 $0.95 \sim 1$ の範囲のブランディング因子、及び 50 ~ 70 % の範囲の C D B I を有する当該第一のポリエチレン；及び
- b) 25 ~ 50 重量パーセントの第二のポリエチレンであって、 $3.5 \sim 7.5$ の範囲の M_w / M_n 、 $8 \sim 11$ の範囲の R S I、 $0.73 \sim 0.78$ の範囲のブランディング因子、及び 80 ~ 90 % の範囲の C D B I を有する当該第二のポリエチレン。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

発明の分野

本発明は、高明澄度のフィルム及びかかるフィルムから作られる製品に関するものである。特に、この発明は、メタロセンにより製造されたポリエチレン (m P E) のブレンドに関係し、その一つは、狭い分子量分布及び狭い組成分布を有し、他は、一層広い分子量分布及び一層狭い組成分布を有する。

【0002】

発明の背景

様々な種類のポリマーが、フィルムを形成するために利用され；かかるフィルムは、次いで、パッケージ又はバッグを形成するために利用されうる。フィルムを作るために用いられるポリマー又はポリマーのブレンドは、優れた物理的特性、優れた加工性又はこれらの属性の組合せを与えるので、利用に関して選択される。

40

【0003】

メタロセンに触媒されたポリオレフィン特にメタロセンに触媒されたポリエチレン (m P E) の出現以来、かかるポリエチレンから作られるフィルムの製作者は、優れた加工性を伴った、優れた物理的特性と優れた光学的諸特性とのバランスを見出すための探究を続けてきた。これまで、かかるポリエチレンの物理的特性は、一般に、先行するチーグラ - ナッタ触媒によるポリエチレンより優れていた。しかしながら、熔融加工特に熔融押出しは、これらの後の世代のポリエチレン (m P E) に関して、一層前のチーグラ - ナッタ触媒によるポリエチレン (Z - N P E) に対して、一層困難であることが分かっている。更に、

50

Z - N P E と m P E の両方において、これらのポリエチレンから作られたフィルムの比較的乏しい明澄度は、これらのフィルムの伝統的な高明澄度応用における利用を妨げてきた。かかる高明澄度応用には、服飾バッグ及びノ又はカバー、パン用バッグ、野菜袋が含まれる。

【0004】

多くのプラスチック材料は、優れた物理的及び機械的特性を有するが、しばしば、優れた光学特性をも有してはいないことが知られている(特に、上記の m P E は、注目すべきである)。逆に、優れた明澄度を有する幾つかのポリマーは、十分な強さを有していない。多くのメタロセンに触媒されたポリエチレンは、卓越した物理的特性例えば落槍衝撃及び優れたエルメンドルフ引裂強さを有するが、比較的乏しい明澄度及び曇り度を有する。 10

【0005】

高圧処理により作成したポリエチレン(H P - L D P E)の、m P E 及び Z - N P E の何れかとのブレンドは、一般に、その結果生成されたフィルムの光学的諸特性を m P E 又は Z - N P E 自体のものより改良することができる。しかしながら、この光学的諸特性の改良は、一般に、他の物理的特性の低下を生じ、最も顕著なのは、エルメンドルフ引裂強さ(一般に、縦方向(M D))と落槍衝撃耐性である。かかるブレンドは又、Z - N P E 又は m P E 自体と比較して、加工をも改良する。

【0006】

以前に公知となっているブレンド又は同時押出しされたポリエチレン(生成するフィルムの少なくとも一つの特性がその成分又は未ブレンドポリエチレンと比較して改良されるようにデザインされたもの)は、過去においては、一つの特性を改良することが一般に他の特性の少なくとも一つの低下へと導くという点において、上記の欠点をも被っていた。例えば、高い平均コモノマー含量を有するブレンド成分を混合して結晶化度を下げ、熱安定性を改良することは、一般に、抽出分の増大を生じて、他の特性に悪影響を与え、そのブレンドの完全な利点は、実現されない。 20

【0007】

米国特許第5,530,065号は、メタロセンに触媒されたポリマー、コンポーネントAと慣用のチーグラ-ナッタ触媒によるポリマー、コンポーネントBのブレンドを示唆している。コンポーネントAは、狭い分子量分布及び狭い組成分布を有するといわれているが、コンポーネントBは、広い分子量分布及び広い組成分布を有するといわれている。 30

【0008】

それ故、優れた物理的特性並びに卓越した明澄度及び曇り度の両方を有するポリエチレン又はポリエチレンブレンドに対する商業的需要がある。

【0009】

発明の要約

この発明の具体例のポリマーのブレンドは、一般に、少なくとも第一のポリマー、コンポーネントA(狭い分子量分布と狭い組成分布を有する)及び少なくとも第二のポリマー、コンポーネントB(コンポーネントAより広い分子量分布と非常に狭い組成分布を有する)を含む。

【0010】

この発明の好適な具体例において、コンポーネントAとコンポーネントBは、メタロセン触媒により生成される。 40

【0011】

この発明の他の具体例において、コンポーネントAは、全重量パーセントのポリマーブレンドの10~90重量パーセントを構成し且つコンポーネントBは、この発明の全重量パーセントのポリマーブレンドの90~10重量パーセントを構成する。

【0012】

コンポーネントAの分子量分布即ちMWD(M_w / M_n ともいう)は、1.5~3.0の範囲にあり、組成分布幅インデックス(C D B I)は、50~70%の範囲にある。緩和スペクトルインデックス(R S I)(このブレンドのコンポーネントAのメルトインデックス 50

につき標準化したもの)は、1.8 ~ 2.5の範囲に入る。ブランチング因子は、0.95 ~ 1.0の範囲に入る。

【0013】

コンポーネントBのMWDは、3.5 ~ 15の範囲に入り、CDBIは、75 ~ 90%の範囲に入る。緩和スペクトルインデックス(RSI)(このブレンドのコンポーネントのメルトインデックスにつき標準化したもの)は、8 ~ 11の範囲に入る。ブランチング因子は、0.7 ~ 0.8の範囲に入る。

【0014】

このブレンドの曇り度は、3 ~ 10%の、好ましくは4 ~ 9%の、一層好ましくは5 ~ 9%の、最も好ましくは5 ~ 8%の範囲に入るが、光沢(45度)は、50 ~ 80の、好ましくは55 ~ 75の、一層好ましくは60 ~ 75の範囲に入る。

10

更に別の具体例においては、この発明のポリマーブレンドは、製造工業品において有用であり、又本発明のフィルムは該工業品におけるフィルム又は多層フィルムとして有用である。

【0015】

この発明の前述の側面、特徴及び利点は、以下の詳細な説明を、添付の図面と共に読めば、一層明確且つ完全に理解されよう。

【0016】

発明の詳細な説明

導入

20

驚くべきことであり且つ予想外のことであるが、新規なポリマーブレンドが、曇り度及び光沢により測定して大いに光学特性を改良しつつ、優れた物理的特性及び加工性を保持することが発見された。

【0017】

この発明の具体例は、好ましくは少なくとも2つのメタロセン触媒されたポリマー、コンポーネントA及びコンポーネントBのブレンド、それらの利用のためのそれらの製造及び応用に関するものである。この発明の具体例のポリマーブレンドは、それらを高分子フィルムにおける利用のために特によく研究されたものとするユニークな特性を有している。これらのフィルムは、優れた物理的特性を卓越した明澄度と共に必要とする応用において非常に有用である。

30

【0018】

用語及び定義

フィルムの物理的及び光学的特性の試験を、ASTM標準に従って行なった。引張特性及び割線モジュラスを、ASTM D - 882に従って試験することにより得た。エルメンドルフ引裂値を、ASTM D - 1922に従って得たが、落槍衝撃値は、ASTM D - 1709に従って試験することにより得た。フィルムの光学特性例えば曇り度を、ASTM D - 1003を用いて測定し、光沢をASTM 2457を用いて測定した。

【0019】

この発明のポリマー組成物の特徴

本発明のコンポーネントA及びコンポーネントBのポリマーの特徴は、それらの組成分布(CD)である。当業者に周知のように、コポリマーの組成分布は、コポリマー分子間のコモノマーの分布の均一性に関係している。メタロセン触媒は、コモノマーを、それらが生成するポリマー分子間で非常に均一に組み込むことが知られている。従って、単一のメタロセン成分を有する触媒システムから生成されたコポリマーは、狭い組成分布を有して、これらのポリマー分子の殆どはおおよそ同じコモノマー含量を有し、各分子内で、このコモノマーは、ランダムに分布する。他方、チーグラ-ナッタ触媒は、一般に、かなり広い組成分布を有するコポリマーを生成する。コモノマー組み込みは、ポリマー分子間で広く変化する。

40

【0020】

組成分布幅インデックス

50

組成分布の測定値は、「組成分布幅インデックス」(「C D B I」)である。C D B I は、メジアン全モノマー含有量の50%(即ち、各側において25%)以内のモノマー含有量を有するコポリマー分子の重量パーセントとして規定される。コポリマーのC D B I は、コポリマー試料の個々の画分を分離するための周知の技術を用いて容易に測定される。一つのかかる技術は、Wild等、J.Poly.Sci., Poly.Phys.Ed., vol.20, p.441(1982)及び米国特許第5,008,204号(これらを、米国特許プラクティスの目的のために参考として本明細書中に援用する)に記載されたような温度上昇溶出画分(T R E F)である。

【0021】

C D B Iを測定するために、このコポリマーについての溶解度分布曲線を先ず生成する。これは、上記のT R E F技術から得られるデータを用いて達成することができる。この溶解度分布曲線は、温度の関数として溶解度を増すコポリマーの重量画分のプロットである。これを、重量画分対組成分布の曲線に変換する。組成と溶出温度との相関を単純化する目的のために、15,000未満の重量画分を無視する。これらの低重量画分は、一般に、本発明の樹脂の取るに足らない部分を表している。この説明及び添付の請求の範囲では、このC D B I測定におけるC D B I中の15,000未満の重量画分を無視する取り決めを維持している。

10

【0022】

重量画分対組成分布曲線から、C D B Iを、試料の何重量パーセントがメジアンモノマー含有量の各側で25%以内のモノマー含有量を有するかを確立することにより決定する。コポリマーのC D B Iの測定の更なる詳細は、当業者に公知である。例えば、1993年2月18日に公開されたP C T特許出願W O 93 / 03093を参照されたい。本発明のポリマーブレンド成分は、一般に、50~98%の範囲のC D B Iを有し、通常は、60~98%の範囲の、最も典型的には、65~95%の範囲のC D B Iを有する。用いるプロセスの運転条件を変えた他の触媒システムを用いて、一層高いC D B I又は一層低いC D B Iを得ることができる。

20

【0023】

本発明のコンポーネントAのC D B Iは、50~80%の範囲に、好ましくは55~75%の範囲に、一層好ましくは50~70%の範囲にある。

【0024】

本発明のコンポーネントBのC D B Iは、75~95%の範囲に、好ましくは75~90%の範囲に、一層好ましくは80~90%の範囲にある。

30

【0025】

多分散性(分子量分布)

M W D(又は、多分散性)は、周知のポリマーの特性である。M W Dは、一般に、重量平均分子量(M w)の数平均分子量(M n)に対する比として説明されている。この比M w / M nは、当分野で周知のゲル浸透クロマトグラフィー技術によって直接測定することができる。

【0026】

当業者は、ポリマー試料のM W Dを測定するための幾つかの方法があることを認めよう。この特許明細書の目的のためには、ポリマーの分子量分布を、商標ウルTRASチロゲル及び屈折率検出器を備えたウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定することができる。この実施においては、この装置の操作温度を145に設定し、溶出溶媒はトリクロロベンゼンであり、校正標準は、正確に分子量の知られた16のポリスチレン(分子量500~520万に及ぶ)及びポリエチレン標準商標「N B S 1475」を含んだ。

40

【0027】

この発明のポリマーコンポーネントAのM W Dは、「狭い」と呼ばれる。この特許明細書の目的のためには、「狭い」M W Dは、3未満の、好ましくは1.5~3.0の範囲の、一層好ましくは2.5~3.0の範囲のM w / M nを意味する。

【0028】

50

この発明のポリマーコンポーネントBのMWDは、「比較的広い」と呼ばれる(即ち、上記のコンポーネントAのMWDと比べて)。BコンポーネントのMWDは、3.5 ~ 15の範囲に、好ましくは3.5 ~ 10の範囲に、好ましくは3.5 ~ 7.5の範囲に、一層好ましくは3.5 ~ 5.0の範囲にある。

【0029】

緩和スペクトルインデックス

緩和スペクトルインデックス(RSI)の測定は、US 5,798,427に記載されており、米国特許プラクティスの目的のために本明細書中に援用する。

【0030】

本発明の具体例のポリマーコンポーネントAのRSI(メルトインデックスにつき標準化)は、1.0 ~ 4.0の範囲に、好ましくは1.5 ~ 3.0の、一層好ましくは2.0 ~ 3.0の範囲に、最も好ましくは2.5 ~ 3.0の範囲になろう。

10

【0031】

本発明の具体例のポリマーコンポーネントBのRSI(メルトインデックスにつき標準化)は、6.0 ~ 14.0の範囲に、好ましくは7.0 ~ 12.0の、一層好ましくは8.0 ~ 11.0の範囲になろう。

【0032】

固有粘度対 $\log I_2$

レオロジー的に活性な長鎖分枝(LCB)を有するポリマーを特性決定する他の方法論は、固有粘度[]対 \log メルトインデックス(MI)プロットに見られるポリマー型識別能力を利用することである。この経験的な特性決定技術は、The Journal of Applied Polymer Science, Vol.13, p341-351(1969)中の論文に公開されたものである。

20

【0033】

この[]対 \log MIプロットは、直鎖のポリマーと、LCBコンテンツを有するもの(例えば、HP-LDPE)とを分離ラインに分類することが示されている。これらの効果を、メルトインデックスにつき標準化して、ポリマー型をレオロジー的に活性なLCBのレベルに基づいて識別する特性決定インデックスを与えることができる。

【0034】

G因子(G)(ブランディング因子)

ASTM D-1238により190 で測定した \log メルトインデックス(MI)の、135 でデカリン中で測定した固有粘度[]に対するプロットは、広範囲の直鎖ポリエチレンについて(かなりのLCBコンテンツを有する一連のHP-LDPEを表すものに対して)、分枝を見る更なる手法を提供する。インデックス G_v (G因子)は、 \log MI対[]プロットから、次のように導かれる：

30

【数1】

$$G_v = [\eta]_{BR,MI} / [\eta]_{LN,MI} \quad (I)$$

(式中、 $[\eta]_{BR,MI}$ は、メルトインデックスMIの試料の実験的に測定した固有粘度である)。 $[\eta]_{LN,MI}$ は、直鎖PEについての[]の \log MIに対する関係から定義される、計算された固有粘度である(即ち、 $[\eta]_{LN,MI} = -0.699 * \log MI + 1.851$)。 G_v を計算するために、我々は、試料の固有粘度及びメルトインデックスを測定し、次いで、測定されたMIについて、直鎖の[]が如何ほどであるかを計算する。次いで、我々は、測定された $[\eta]_{BR,MI}$ を直鎖の $[\eta]_{LN,MI}$ の値を用いて除して G_v を与える(固有粘度及び分子量(粘度平均)パラメーターからの G' の計算に類似)。

40

【0035】

このG因子パラメーター G_v は、レオロジー的に活性なLCBの存在に敏感である。それ故、G因子は、LCBを反映する(樹脂の加工性に重要であり、分子量分布には比較的鈍感である。 M_w / M_n により反映される)。

50

【0036】

コンポーネントAについてのこのブランチング因子は、0.95～1.0の範囲にある。コンポーネントBについてのこのブランチング因子は、0.7～0.8の範囲にあり、好ましくは0.72～0.78の範囲にある。

【0037】

メルトインデックス

この発明のポリマー(コンポーネントA及びコンポーネントBの両方)のメルトインデックス(MI)は、一般に、0.1～1000 dg/分の、好ましくは0.2～300 dg/分の、一層好ましくは0.3～200 dg/分の、最も好ましくは0.5～100 dg/分の範囲にある。MI(I₂)は、ASTM D-1238、条件Eに従って、190 で測定し、I₂₁は、ASTM D-1238、条件Fに従って、190 で測定する)そしてメルトフローレシオ(MFR)は、I₂₁/I₂である。

10

【0038】

密度

この発明のコンポーネントA及び/又はコンポーネントBの意図される密度は、0.86～0.97 g/cm³の、好ましくは0.88～0.96 g/cm³の、一層好ましくは0.90～0.95 g/cm³の、一層好ましくは0.90～0.93 g/cm³の、最も好ましくは0.910～0.925 g/cm³の範囲にある。

【0039】

他の具体例において、コンポーネントAは、コンポーネントAポリマーのブレンドよりなるものであってよく、該ポリマーは、所望の成分を所望の割合で、慣用のブレンド技術及び装置例えばスクリュース式押出機、バンバリーミキサーなどを用いてブレンドすることにより調製することができる。或は、これらのブレンドは、直接的重合により、ブレンド成分の分離なしで、例えば2種以上の触媒を一つの反応器内で用いて作成することができ、又は単一触媒と一繋がり若しくは平行する2つ以上の反応機を用いて作成することができる。

20

【0040】

この発明のポリマーブレンドのBコンポーネントは、種々のポリマーのブレンドからなるものであってよく、各ポリマーは、Bコンポーネントを生成する全体的ブレンドが上記のMWD及びCDを有する限りにおいて、次の一つ以上において異なっている：分子量、MWD、モノマーの種類及び含量、密度、MI及びCD。

30

【0041】

この発明のブレンド、フィルム及び製品

この発明の具体例のポリマーブレンドは、ここでは「A-Bブレンド」と呼ぶが、特に望ましい光学特性を有する製品を形成するために用いることができる。

【0042】

例えば、一具体例において、A-Bブレンドを用いて、フィルムを形成することができ、更に、該フィルムによりバッグ又はポーチが当分野で公知のヒートシール技術により形成される。ここに記載の製品は、この発明のA-Bブレンドから形成される。ポリマーのA-Bブレンドは、当分野で周知の方法によりフィルムを形成することができる。例えば、これらのポリマーを熔融状態でフラットダイを通して押出してから冷却することができる。或は、これらのポリマーを、熔融状態で環状ダイを通して押出してから吹いて冷却して管状フィルムを形成することができる。この管状フィルムは、軸方向に切り開いて平らなフィルムを形成することができる。この発明のフィルムは、非延伸、一軸延伸又は二軸延伸フィルムであってよい。本願の説明中で言及される光学特性は、吹込みフィルム(インフレーションフィルム)のものである。

40

【0043】

他の具体例において、この発明のフィルムは、単一層フィルムであっても多層フィルムであってもよい。多層フィルムは、A-Bポリマーブレンドから形成された少なくとも一層を含むことができる。これらのフィルムは又、他の材料例えば他のポリマー、ポリプロ

50

ピレン、ポリエステル、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンビニルアセテート、エチレンビニルアルコールなどから形成された少なくとも一つの追加の層をも有することができる。

【0044】

多層フィルムは、当分野で周知の方法により形成することができる。もしすべての層がポリマーであるならば、それらのポリマーは、同時押し出し用フィードブロック及びダイアセンブリを通して同時押し出しして、一緒に接着されているが組成の異なる2層以上を有するフィルムを生成することができる。多層フィルムは又、押し出しコーティングによって形成することもでき、該コーティングにより、基材は、熱溶融ポリマーと該ポリマーがダイを出たときに接触される。

10

【0045】

ブレンド割合

一具体例において、この発明のポリマーブレンドは、ポリマーコンポーネントAを、10～90重量パーセント、好ましくは40～85パーセント、一層好ましくは50～80重量パーセント、尚一層好ましくは50～75重量パーセント含む。

【0046】

この発明の一具体例において、ポリマーブレンドは、ポリマーコンポーネントBを、90～10重量パーセント、好ましくは15～60重量パーセント、一層好ましくは50～20重量パーセント、尚一層好ましくは50～25重量パーセント含む。これらのA-Bブレンドの全重量パーセンテージは、全ポリエチレン含量の100パーセントの全体にあてはまる。

20

【0047】

他の具体例において、このブレンドには、当分野で公知の様々な慣用の添加剤例えば抗酸化剤、UV安定剤、顔料、充填剤、滑剤、ブロック添加剤などを混合することもできる。

【0048】

実施例

代表的な利点を含む本発明の一層良好な理解を与えるために、下記の実施例を与える。

【0049】

コンポーネントAは、メタロセン触媒ビス(1,3-メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いて気相重合反応で生成されるmPEであり、コンポーネントBは、メタロセン触媒ジメチルシリル-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドを用いて気相重合反応で合成されるmPEである。典型的な気相重合方法並びにビス(1,3-メチル-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド及びジメチルシリル-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドの両者の製法は、2000年1月20日に公開されたPCT公開番号WO00/02930(参考として本明細書中に援用する)に記載された通りである。

30

【0050】

例I(実施例)

粒状コンポーネントB、メルトインデックス(MI)公称1.0、0.920g/cm³の密度のポリエチレン(mPE)とコンポーネントA、MI公称1.0、0.917g/cm³の密度のポリエチレンのブレンドをこの実施例で用いる。ブレンドを、それぞれ、30/70、50/50及び70/30重量パーセントのコンポーネントB/コンポーネントAで作成する(各成分の重量パーセントは、総重量ポリエチレン含量に基づくものである)。これらのブレンド並びに未ブレンドのコンポーネントA及びコンポーネントBの各々を、各1500ppmのIrganox(登録商標)1076及びIrgafos(登録商標)168(両方共、ニューヨーク、Tarrytown在、Ciba-Geigy社製)及び1000ppmのDynamar(登録商標)FX-9613(ミネソタ、Oakdale在、Dyneon Corp製)と配合する。これらのフィルムを、3.5インチ(8.89cm)グロスター吹込みフィルムラインにて、90ミルダイギャップ及びPolycool(登録商標)エアリングを用いて製

40

50

造した。加工条件とフィルム特性は、表 1 に示してある。コンポーネント A の R S I、2 . 2、ブランチング因子 0 . 9 5、コンポーネント B の R S I 1 1 . 5、ブランチング因子 0 . 7 5。

【 0 0 5 1 】

モーター負荷(アンペア)により測定した加工性及び頭部圧力は、コンポーネント A のパーセンテージが増大するにつれて漸進的に一層困難に(高く)なる。

【 0 0 5 2 】

これらのブレンドについてのフィルムの物理的特性、特に、引張り強さ、モジュラス及び落槍衝撃は、組成に伴って予想される直線的傾向に従う。それ故、非直線的なのは、驚くべきで且つ予想外であるが、引裂き、曇り度及び光沢である。

10

【 0 0 5 3 】

表 1 のデータから分かるように、コンポーネント B / コンポーネント A の 7 0 / 3 0 ブレンドのエルメンドルフ引裂強さ(MD)(g / ミル)は、個々のコンポーネントの算術平均よりほぼ 1 0 % 大きい(かかる算術平均は、当業者に予想される値である)。同ブレンドの曇り度も、予想されるものより 1 0 % 低い(良い)が、5 0 / 5 0 ブレンドは、予想されるものより 4 2 % 低く、3 0 / 7 0 ブレンドでは、曇り度は、予想されるものより 3 2 % 低い(低い)。

【 0 0 5 4 】

例 I I (比較例)

市販の Z - N L L D P E (コネチカット、Danbury在、ユニオンカーバイド社製 H S - 7 0 2 8)(M I 公称 1 . 0、密度 0 . 9 1 8 g / c m³、C D B I 2 6 %、M W D 4 . 2 5 ± 2 0 %、R S I 4 . 0 ~ 5 . 0)をコンポーネント B とブレンドする。これらのフィルムを、3 インチダイ(7 . 6 2 c m)及び 9 0 ミルダイギャップを有する 1 . 5 インチスターリング押出機で製造する。厚み公称 1 . 0 ミルのフィルムを、ブローアップ比(B U R) 2 . 0 で且つダイ出力速度 3 . 0 l b . / 時 / ダイインチで製造する。加工条件及びフィルム特性を表 2 に示す。注目すべきは、エルメンドルフ引裂強さ(両ブレンド(3 0 / 7 0 及び 7 0 / 3 0)とも M D)が、算術平均から予想されるものよりかなり低いことである。曇り度は、算術平均より幾分か低い。

20

【 0 0 5 5 】

例 I I I (比較例)

下記のブレンドを、下記のポリエチレン H S - 7 0 2 8 (上記)、D Y N H - 1 (ユニオンカーバイド社製)(H P - L D P E、M I 1 . 8、密度 0 . 9 2 0 g / c m³、C D B I 典型的には 7 5 % より高い、R S I 2 7 . 3 及び M W D 6 ± 1 5 %)コンポーネント A 及びコンポーネント B を用いて製造する。

30

【 0 0 5 6 】

フィルムを、3 インチ(7 . 6 2 c m)ダイ及び 9 0 ミルダイギャップ及び二重リップ A d d e x (登録商標)エアリングを有する 1 / 2 インチスターリング押出機で製造する。公称 1 . 0 ミル(0 . 0 2 5 4 m m)のフィルムを、2 . 0 のブローアップ比(B U R)及び 3 l b / 時 / ダイインチの出力速度で製造する。加工性及びフィルム特性を表 3 に示す。

【 0 0 5 7 】

表 3 において、7 0 / 3 0 コンポーネント A / コンポーネント B ブレンドの M D エルメンドルフ引裂強さは、算術平均より 3 6 % 大きく、7 0 / 3 0 コンポーネント A / コンポーネント B の曇り度は、予想されるものより 2 8 % 優れている(低い)が、3 0 / 7 0 ブレンドの曇り度は、予想されるものより 1 2 . 5 % 優れている(低い)。この一連の試験における絶対的曇り度値は、予想されたものより遥かに低く且つ予期されなかったものであるということに注意されたい。

40

【 0 0 5 8 】

表 4 においては、H S - 7 0 2 8 (Z - N L L D P E)及びコンポーネント B を製造したが、7 0 / 3 0 H S - 7 0 2 8 / コンポーネント B ブレンドの曇り度は、予想されるものより 2 1 % 低く、同じ成分の 3 0 / 7 0 ブレンドは、予想される量よりも 1 1 % 優れて

50

いる(低い)。しかしながら、このブレンドの落槍衝撃は、算術平均より貧弱なものである。

【 0 0 5 9 】

表 5 においては、H P - L D P E (D Y N H - 1) を、コンポーネント B と共に押出している。曇り度値は、予想される平均より僅かに改良されているが、落槍衝撃と M D エルメンドルフ引裂強さは共に悪くなっている。表 4 と表 5 のデータは、実施例 I I I と同じ押出機及び同じ条件で生成されたものであることに注意されたい。

【 0 0 6 0 】

本発明は、特定の具体例に言及することにより、記載して説明してきたが、この発明が、必ずしもここで説明しなかった変形に役立つということを当業者は認めるであろう。例えば、請求しているフィルムに添加剤を含ませること又は樹脂をブレンドして他のポリマーを有する請求しているフィルムを形成することは、この発明の範囲を超えない。加えて、他の具体例において、本発明のブレンドを照射することができる。この発明のポリマーブレンドは又、フィルムに加えて、当分野で公知の任意の様々な最終用途(成形品及びパイプを含む)において利用することもできる。この理由により、資料は、本発明の真の範囲を決定する目的のために、専ら、添付の請求の範囲に対してなされるべきである。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

表 1

コンポーネントB/コンポーネントAブレンドの加工条件とフィルム特性

ブレンド #	1 コンポーネント B 100%	2 コンポーネント B/ コンポーネント A 70/30	3 コンポーネント B/ コンポーネント A 50/50	4 コンポーネント B/ コンポーネントA 30/70	5 コンポーネント A 100%
MI (I ₂) g/10 分	1.03	1.02	1.01	1.02	1.06
MFR (I ₂₁ /I ₂)	39.2	28.3	23.7	19.5	16.8
密度 g/cc	0.9188	0.9194	0.9191	0.9188	0.9183
フィルム押出し					
熔融温度, °F (°C)	402 (206)	404 (207)	408 (209)	411 (211)	416 (213)
熔融圧力, psi (kPa)	2700 (18616)	3130 (21581)	3390 (23373)	3530 (24338)	3810 (26269)
スクリー速度, RPM	26	25	25	25	25
駆動アンペア	110	125	135	143	150
出力速度, lb/hr (Kg/hr)	154.2 (69.9)	150.6 (68.3)	151.8 (68.9)	150.6 (68.3)	151.8 (68.9)
ダイ出力速度, lb/hr/in ダイ	8.2	8.0	8.1	8.0	6.1
フローアップ比	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
FLH ¹ , in (cm)	21 (53)	23 (58)	22 (56)	22 (56)	23 (58)
ゲージ, mil	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NRSI	11.5	6.8	5.0	3.8	2.2
フィルム特性					
引張り強さ, psi (kPa) MD	5500 (37921)	5900 (40679)	6000 (41369)	6200 (42747)	7200 (49642)
引張り強さ, psi (kPa) TD	5600 (38610)	5800 (39990)	6800 (46884)	6600 (45505)	7000 (48263)
破断点伸び, % MD	500	540	570	530	620
破断点伸び, % TD	680	660	680	700	660
降伏点張力, psi (kPa) MD	-----	-----	-----	-----	-----
降伏点張力, psi (kPa) TD	1500 (10342)	1600 (11032)	1700 (11721)	1600 (11032)	1700 (11721)
降伏点伸び, % MD	-----	-----	-----	-----	-----
降伏点伸び, % TD	26	30	53	43	70
割線モジュラス, psi (kPa) MD	32400 (223390)	32000 (220632)	31000 (213737)	30400 (209601)	28000 (193053)
割線モジュラス, psi (kPa) TD	36700 (253038)	33200 (228906)	32400 (223390)	32500 (224080)	27800 (191674)
エルメンドルフ引裂強さ, g/mil MD	185	240	220	230	300
エルメンドルフ引裂強さ, g/mil TD	600	620	550	520	380
衝撃引張, ft-lb/in ³ , MD	1450	1600	1700	1800	1700
衝撃引張, ft-lb/in ³ , TD	1850	1700	2000	2200	2000
落槍衝撃, g	360	400	480	560	590
破壊抵抗, in-lb/mil	26	25	24	23	22
曇り度, %	9.7	8.3	5.1	5.8	8.2
光沢 (45 度)	53	64	70	72	61
3.5 インチ (8.9 cm) グロスター吹込みフィルム, 6 in. (15.2 cm) ダイ, 90 mil ダイギャップ					

¹ フロストラインの高さ

【 0 0 6 2 】

【 表 2 】

表 2

コンポーネント B/Z-N LLDPE (HS-7028) ブレンドの加工条件とフィルム特性

	1	2	3	4
ブレンド組成	Z-N 100%	Z-N/ コンポーネント B 70/30	Z-N/ コンポーネント B 30/70	コンポーネント B 100%
MI (I ₂) g/10分	0.98	1.00	1.04	1.14
MFR (I ₂ /I ₂)	27.1	29.6	34.4	37.5
密度 g/cc	0.9171	0.9170	0.9210	0.9214
フィルム押出し				
溶融温度, °F (°C)	400 (204)	395 (202)	395 (202)	395 (202)
溶融圧力, psi (kPa)	2000 (13790)	1950 (13445)	1500 (10342)	1300 (8963)
スクリュウ速度, RPM	62	62	63	63
駆動アンペア	11.3	10.8	10	9.5
ダイ出力速度, lb/hr/in ダイ	3.0	3.0	3.0	3.0
フローアップ比	2.0	2.0	2.0	2.0
FLH, in	4.5	4.5	4.5	4.5
ゲージ, mil	1.0	1.0	1.0	1.0
NRSI				
フィルム特性				
引張り強さ, psi (kPa) MD	6820 (47022)	6980 (48125)	6333 (43664)	6900 (47574)
引張り強さ, psi (kPa) TD	4970 (34267)	5260 (36266)	5400 (37232)	5362 (36970)
破断点伸び, % MD	450	405	380	380
破断点伸び, % TD	770	680	750	730
降伏点張力, psi MD	-----	-----	-----	-----
降伏点張力, psi (kPa) TD	1438 (9915)	1510 (10411)	1510 (10411)	1520 (10480)
降伏点伸び, % MD	-----	-----	-----	-----
降伏点伸び, % TD	12	11	11	11
割線モジュラス, psi (kPa) MD	30800 (212359)	35500 (244764)	32400 (223390)	33700 (232353)
割線モジュラス, psi (kPa) TD	38300 (264069)	39200 (270274)	39400 (271653)	40200 (277169)
エルメンデルフ引裂強さ, g/mil MD	582	318	138	61
エルメンデルフ引裂強さ, g/mil TD	841	1148	1047	852
落楯衝撃, g	78	93	127	142
曇り度, %	8.7	8.3	9.1	12.0
光沢 (45度)	60.1	61.7	53.6	47.7
1.5 インチ (3.8 cm) オールドスターリングライン, 3 インチ (7.62 cm) ダイ, 90 mil ダイキャップ				

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

表 3

ブレンドの加工性及びフィルム特性

A	コンポーネント A	コンポーネント A	コンポーネント A		コンポーネント B	
B		コンポーネント B	コンポーネント B	コンポーネント A		HP-LDPE
ブレンド組成 A:B	100/0	70/30	30/70	0/100	100/0	0/100
フィルム押出し						
溶融温度 °F (°C)	406 (208)	405 (207)	403 (206)	402 (206)	406 (208)	383 (195)
頭部圧力, psi	2270	2050	1600	1380	2270	800
モーター負荷, amp	13	11.9	10.2	9.2	13	6.4
フィルム特性						
MD エルメンドルフ 引裂強さ (g/mil)	198	238	145	118	198	386
落楯衝撃 (g)	443	383	257	209	443	50
曇り度 (%)	4.3	4.5	6.8	9.1	4.3	12.8

10

【 0 0 6 4 】

20

【 表 4 】

表 4

HS-7028 ブレンドの加工性及びフィルム特性

A	HS-7028	HS-7028	HS-7028		HS-7028	
B		コンポーネントB	コンポーネントB	コンポーネントB		HP-LDPE
ブレンド組成 A:B	100/0	70/30	30/70	0/100	100/0	0/100
フィルム押出し						
溶融温度 °F (°C)	407 (208)	407 (208)	406 (208)	402 (206)	407 (208)	383 (195)
頭部圧力, psi (kPa)	2050 (14134)	1900 (13100)	1550 (10687)	1380 (9515)	2050 (14134)	800 (5516)
モーター負荷, amp	11.2	10.6	10.1	9.2	11.2	6.4
フィルム特性						
MD エルメンドルフ引裂強さ (g/mil)	530	406	270	118	530	386
落楯衝撃 (g)	139	157	145	209	139	50
曇り度 (%)	11.0	8.3	7.8	9.1	11.0	12.9

30

【 0 0 6 5 】

40

【 表 5 】

表 5

HP-LDPE/コンポーネントBブレンドの加工性及びフィルム特性

A	HP-LDPE	HP-LDPE	HP-LDPE		HP-LDPE
B		コンポーネントB	コンポーネントB	コンポーネントB	
ブレンド組成 A:B	0/100	70/30	30/70	0/100	100/0
フィルム押出し					
溶融温度 °F (°C)	383 (195)	387 (197)	389 (198)	402 (206)	383 (195)
頭部圧力, psi (kPa)	800 (5516)	1220 (8411)	1550 (10687)	1380 (9515)	800 (5516)
モーター負荷, amp	6.4	6.9	8.3	9.2	6.4
フィルム特性					
MD エルメンドルフ引裂強さ (g/mil)	386	158	57	118	386
落楯衝撃 (g)	50	50	91	209	50
曇り度 (%)	12.9	10.2	9.8	9.1	12.9

10

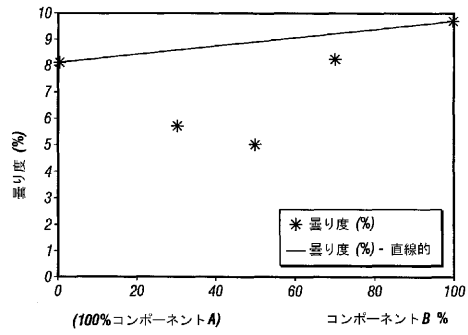
【図面の簡単な説明】

【図 1】 100%コンポーネントA及び100%コンポーネントBの両方並びにこれら2つの幾つかのブレンドの曇り度を説明する図である。100%コンポーネントAの曇り度から100%コンポーネントBの曇り度まで引いた線は、ブレンド範囲の直線的な予想される曇り度を表している。

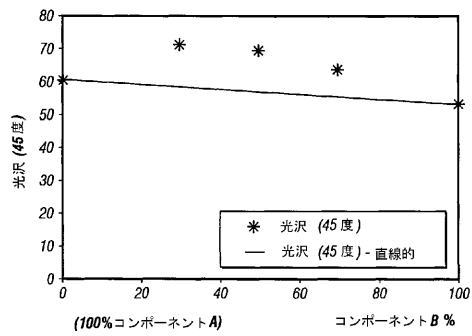
20

【図 2】 100%コンポーネントA及び100%コンポーネントBの両方並びにこれら2つの幾つかのブレンドの光沢(45度)を説明する図である。100%コンポーネントAの光沢から100%コンポーネントBの光沢まで引いた線は、ブレンド範囲の直線的な予想される光沢を表している。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特表平10-502395(JP,A)
特表平11-508932(JP,A)
特開平06-100614(JP,A)
特表平11-510546(JP,A)
特表平10-507471(JP,A)
特開平11-310612(JP,A)
特開平11-310617(JP,A)
国際公開第98/044011(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08L,C08F,C08J