

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5284556号  
(P5284556)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月7日(2013.6.7)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 23/04 (2006.01)	C08L 23/04
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 CES
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00
C08J 9/00 (2006.01)	C08J 9/00 A

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-516000 (P2002-516000)
(86) (22) 出願日	平成13年6月27日 (2001.6.27)
(65) 公表番号	特表2004-505151 (P2004-505151A)
(43) 公表日	平成16年2月19日 (2004.2.19)
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/020428
(87) 国際公開番号	W02002/010274
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002.2.7)
審査請求日	平成20年6月23日 (2008.6.23)
(31) 優先権主張番号	09/627,501
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000.7.28)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者	507141712 ウエストレイク ロングビュー コーポレーション アメリカ合衆国, テキサス 77056, ヒューストン, ポスト オーク ブールバード 2801, スイート 600
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエチレン組成物及びそれから形成される、水の蒸気透過速度の改良されたフィルム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 密度 0.91 ~ 0.93 g/cc、メルトイインデックス 1 ~ 5 g/10min、TREFで測定した高温フラクションの重量% (%HT) 25 ~ 50 重量% 及び TREF 工程の間に収集された前記 HT フラクションの数平均分子量 (Mn) 45,000 ~ 52,000 g/mol を有する、エチレンの単独重合体及びエチレンと少なくとも 1 種又はそれ以上の他のオレフィンとの共重合体（共重合体中の合計单量体量当たり、少なくとも 50 重量% のエチレンを有する共重合体）よりなる群から選ばれるポリエチレン、並びに、

(b) 充填剤、  
を含んでなる組成物。

## 【請求項 2】

ポリエチレンの TREF で測定した高温フラクション重量% (%HT) が 30 ~ 45 重量% である請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

ポリエチレンがエチレンとヘキセンとの共重合体である請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

ポリエチレンが密度 0.916 g/cc、メルトイインデックス 2.6 g/10min、TREF で測定した高温フラクションの重量% (%HT) 39.2 % 及び TREF 工程の間に収集された前記 HT フラクションの Mn 45,000 g/mol を有する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

10

20

充填剤が、全組成物の重量に基づいて、20～80重量%の量で存在する請求項1に記載の組成物。

**【請求項6】**

充填剤が炭酸カルシウムである請求項1に記載の組成物。

**【請求項7】**

請求項1に記載の組成物から形成されるフィルム。

**【請求項8】**

請求項1に記載の組成物を含む製造物品。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

10

**発明の分野**

本発明は新規で有用なポリエチレン組成物及び、それから製造される、好ましくは増大した水の蒸気透過速度(MVTR)を有することを特徴とするフィルムに関する。

**【0002】**

20

**発明の背景**

固体粒子(例えば炭酸カルシウムなどの鉱物)で充填されたポリエチレンから製造される適切に処方されたフィルムが、適切な条件下に延伸されて、液体の水は遮断するが水の蒸気は拡散させる多孔質構造を創ることができることは公知である。このことは、衛生、工業及び医療などの市場では望ましい性質である。事実、被服の快適さについての主な検討課題は、熱生成と熱損失とのバランスを維持することである。衣類を通しての熱の損失は、直接的な乾熱(dry heat)の損失により、又は水分の蒸発により、生ずる。後者に関しては、被服の形成に使用された材料の水の蒸気透過速度は、一般にその材料の通気性と関係がある。通気性とはフィルム又は被服を通して水分/水の蒸気を拡散する能力である。この性質に加えて、被服の製造に使用される材料が液体に対しては不透過性であることを要求する多くの用途がある。そのような用途には、中でも、おむつの裏打ちシート、生理用ナプキン、医療用保護被服、外科切開用ドレープ材、経皮吸収貼付材、傷用絆創膏及び包帯、静脈部位ドレッシング(intravenous site dressings)、人工肛門部位ドレッシング、通気性家庭用包帯(breathable housewrap)、その他が含まれる。

**【0003】**

30

水の蒸気に対しては透過性であり、多孔質であっても液体に対しては不透過性となるよう意図されたフィルムについては、特許文献1及び特許文献2に記載されている。その開示によれば、多孔質フィルムは、ポリオレフィン樹脂、無機質充填剤及び可塑剤を混合し；その混合物からフィルムを形成し；そしてそのフィルムを一軸方向又は二軸方向に延伸することによって得られる。このタイプのフィルムはまた、特許文献3及び特許文献4にも開示されている。

**【0004】**

**【特許文献1】** 米国特許第4,626,252号

**【特許文献2】** 米国特許第5,073,316号

**【特許文献3】** 米国特許第5,998,505号

**【特許文献4】** PCT国際出願公開第WO 98/05501号

40

**【0005】**

**発明の概要**

従って、新規で改良されたポリエチレン組成物又はブレンドを提供することが本発明の目的である。

**【0006】**

特定のポリエチレン類及び充填剤からなる新規なポリエチレン組成物又はブレンドを提供することが本発明の更なる目的である。

**【0007】**

その新規な組成物から製造される新規なフィルムを提供することが本発明のさらなる目的であり、そのフィルムは改良された水の蒸気透過速度(MVTR)を有することを特徴とす

50

る。

#### 【0008】

これらの、そしてその他の本発明の目的及び利点は以下の詳細な記載及び請求項から当業者には、明らかであろう。

#### 【0009】

本発明に従えば、上記の目的及び更なる目的は、少なくとも1種またはそれ以上の特定のポリエチレン及び充填剤を組み合わせて、新規なポリエチレン組成物を提供することによって達成されるということが見出された。改良された水の蒸気透過速度(MVTR)を有することを特徴とするフィルムを提供するのに適した、新しくかつ新規なポリエチレン・組成物を提供する。この組成物及びフィルムは多くの用途において有用である。

10

#### 【0010】

より詳しくは、本発明に従えば、(a) 密度約0.91～約0.93 g/cc(グラム/立方センチメートル)、メルトイントックス(M.I.)約1～約5 g/10min(グラム/10分)、TREFで測定した高温フラクションの重量%(%HT)約25～約50重量%及びTREF工程の間に収集されたHTフラクションの数平均分子量(Mn)約35,000～約52,000 g/molを有するエチレン単独重合体又はエチレン共重合体、好ましくは約30～約45%の%HTを有し、組成物中に約20～約80重量%の量で存在するエチレン単独重合体又はエチレン共重合体並びに(b) 有効量で存在する充填剤を含んでなるポリエチレン組成物が提供され、この新規なポリエチレン組成物は増加したMVTRを有し、好ましくは充填剤は組成物中に約20～約80重量%の量で存在するポリエチレン組成物が提供される。

20

#### 【0011】

上記の新規な組成物に加えて、本発明はまた、その新規な組成物から形成され、水の蒸気透過速度が増大したことを特徴とするフィルムにも関する。

#### 【0012】

本発明は、さらに本発明の新規な組成物及び新規なフィルムを組み込んだ製品にも関する。そのような製品には、被服、おむつ、生理用ナプキン、医療用保護外被、外科切開用ドレープ材、経皮吸収貼付材、傷用絆創膏及び包帯、静脈部位ドレッシング、人工肛門部位ドレッシング並びに本発明の新規な熱可塑性組成物及びフィルムが組み込まれているその他のものが含まれる。

#### 【0013】

30

#### 発明の詳細な記述

本発明のポリエチレン組成物は、

(a) 密度約0.91～約0.93 g/cc(グラム/立方センチメートル)、メルトイントックス(M.I.)10分当たり約1～約5 g(g/10min)、TREFで測定した%HT約25～約50重量%及びTREF工程の間に収集されたHTフラクションのMn約35,000～約52,000 g/molを有し、好ましくは約30～約45%の%HTを有し、組成物中に好ましくは約20～約80重量%の量で存在するエチレン単独重合体又はエチレン共重合体；並びに、

(b) 有効量で存在する充填剤を含んでなるポリエチレン組成物が提供され、この新規なポリエチレン組成物は増加したMVTRを有し、好ましくは充填剤は組成物中に約20～約80重量%の量で存在する。

40

#### 【0014】

本発明の組成物のエチレン成分は、エチレンの単独重合体又はエチレンと少なくとも1種もしくはそれ以上の他のオレフィンとの共重合体である。好ましくは、オレフィンは-オレフィンである。これらオレフィンは炭素原子約2～約16を含むことができる。エチレンと少なくとも1種の他のオレフィンとの共重合体は、含まれる单量体の合計の少なくとも約50重量%のエチレン含有量を含む。ここで使用される典型的なオレフィンは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチルペンタ-1-エン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン等である。ここではまた、ポリエン、例えば1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、4-ビニルシクロヘキサ-1-エン、1,5-シクロオクタジエン、5-ビニリデン-

50

2-ノルボルネン及び5-ビニル-2-ノルボルネンもまた使用できる。

**【0015】**

本発明の組成物のエチレン単独重合体又は共重合体は、当業者には公知の任意の方法で製造することができる。本発明においてはエチレン単独重合体又は共重合体は以下の方法で製造した。

**【0016】**

本明細書で使用した重合方法は、速度減速チャンバーに載せた直径0.74mで高さ7mの垂直シリンダーからなる気相重合用流動床反応器で実施した。この反応器はその下部に流動グリッドを備え、そして流動グリッドの下の点で減速チャンバーの頂部を反応器の下部に接続するガス循環用外部ラインを備えている。循環ラインはガス循環用コンプレッサー及び熱交換器のような熱伝達手段を備えている。特に流動床を通るガス状反応混合物の主構成成分である、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン / 及び1-ヘキセンのようなオレフィン、並びに窒素を供給するラインが循環ラインに供給する。流動グリッド上に、反応器は、重量平均径約0.5mm～約1.4mmの粒子から構成される流動床を含む。エチレン、オレフィンコモノマー、水素、窒素及び他の少量成分を含むガス状反応混合物は、約280～約300psigの範囲の圧力下に、上昇流動スピード（以下、流動速度という）約1.6フィート / 秒～約2.0フィート / 秒で流動床を通過する。反応温度は一般に約30～約110の範囲である。

10

**【0017】**

使用するチグラー - ナッタ触媒はGrace Davison(Baltimore, Maryland)から書品名XPO-5021として入手した。触媒はシリカ上に担持したチタンベースの触媒であった。触媒はプレポリマー中に形成せしめるのではなく反応器に直接導入した。触媒の反応器への導入速度は所望の生産速度が達せられるように調節する。重合の間、助触媒をガス状反応混合物を循環するラインの熱伝達手段の下流に位置する点に連続的に導入する。助触媒の供給速度はトリアルキルアルミニウムのチタンに対するモル比(AI/Ti)として表し、助触媒供給速度（時間当たりのトリアルキルアルミニウムのモル数）の触媒又はプレポリマーの供給速度（時間当たりのチタンのモル数）に対する比として定義する。テトラヒドロフラン(THF)はガス状反応混合物循環用ラインに、n-ヘキサン又は1-ヘキサンの溶液として約1重量%の濃度で連続的に供給する。THFの供給速度は、THFのチタンに対するモル比(THF/Ti)のモル比で表し、THFの供給速度（時間当たりのTHFのモル数）の触媒供給速度（時間当たりのチタンのモル数）の比として定義する。

20

**【0018】**

本明細書に例示のエチレン-1-ヘキセン共重合体の製造においては、上述のプロセスに以下の特定の操作条件を使用した。反応圧力は296psig、反応温度は84、流動速度は1.9フィート / 秒、流動嵩密度は14.6、反応器床高11.5フィート、エチレン含量40モル%、H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>モル比0.421、1-ヘキセン/C<sub>2</sub>モル比0.105、TEAL(トリエチルアルミニウム)/Ti(チタン)モル比30.5、THF/Tiモル比5.8、触媒添加速度0.01ポンンド / 時、生産速度186ポンンド / 時、滞留時間4.2時間及び残留チタン0.4ppmであった。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体は密度0.916 g/cc、メルトイインデックス2.6 g/10分、重量% HT約39.2%及びMn約45,000 g/molのものとして特徴づけられた。

30

**【0019】**

本発明の新規な組成物の製造において有用な充填剤には、その組成物から製造されるフィルムが増大したMVTRを有することを特徴とするような組成物をもたらす、任意の充填剤を含む。使用される充填剤の量は、増大したMVTRを有するフィルムが製造されうる組成物を提供するために効果的な、すなわち十分な量である。好ましくは、充填剤は、組成物中に、その組成物の合計量当り、約20～約80重量%の量で存在する。

40

**【0020】**

ここでの使用に適した典型的な充填剤には、無機質充填剤、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリナイト、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、雲母、ガラス粉、ゼオライト、シリカクレー等

50

がある。ここでの使用には炭酸カルシウムが好ましく、必要に応じてそれは脂肪酸で被覆されていてもよい。代表的な炭酸カルシウムは、English China Clayにより登録商標SUPERCOAT炭酸カルシウムとして供給されるもので、平均(mean)粒径1μm(10μm上をカット)及び表面積7.2m<sup>2</sup>/g(BET法により測定)を有する97.6%炭酸カルシウム(表面処理前)として報告されている。

#### 【0021】

多くの目的のために、本発明のポリエチレン組成物にその他の慣用の添加剤を組み合わせることは望ましいことであろう。例えば酸化防止剤、熱及び光安定剤、染料、静電防止剤、滑剤、防腐剤、加工助剤、スリップ剤、粘着防止剤、顔料、難燃剤、発泡剤等を添加してもよい。1つより多くの添加剤が使用することができる。添加剤は任意の所望量で存在していてもよい。従って、使用する添加剤の量は、使用する個々のポリエチレン及び充填剤、並びに、その組成物及びフィルムについて予定される応用又は使用法に依存する。そのようなその他の添加剤を含む組成物は本発明の範囲内である。加工条件及びこの組成物の最終用途によって決まる適切な添加剤及びその量を選択することは、本開示を有する普通の当業者の技能範囲内である。10

#### 【0022】

特定のポリエチレン組成物及び充填剤を含む新規なポリエチレン組成物は、任意の慣用の方法を用いて容易に製造することができ、そして新規なフィルムは、得られるポリエチレン組成物から、この技術分野では公知の任意の手段を使用して形成することができる。例えばポリエチレン組成物は、トルクレオメーター、一軸押出機又は二軸押出機などの装置で製造することができる。得られる組成物からのフィルムの形成は、例えば米国特許第4,880,592号に記載されているように、溶融押出法によって、又は、例えば米国特許第4,427,614号に記載されているように圧縮成形によって、又はその他の任意の適當な方法によつて成し遂げることができる。20

#### 【0023】

本明細書における実施例の組成物の製造においては、ポリエチレン組成物及び充填剤はKobelco連続混合機、形式NEX-T60中で配合した。その混合機は、400°F、混合速度800rpm、製造速度200lbs/hourで運転した。ポリエチレン成分及び充填剤を、その混合機に供給し、充填剤50重量%を含むポリエチレン-充填剤組成物を製造した。さらに混合の間に、加工助剤Dynamar FX 9613(Dyneon, Oakdale, MN製)100ppm及び酸化防止剤Irganox B 215(Ciba Specialty Chemicals Corporation, Terrytown, NY製)150ppmをポリエチレン-充填剤組成物に加えた。使用した充填剤は、ここに記載されているSUPERCOAT炭酸カルシウムである。30

#### 【0024】

本発明の新規な組成物に加えて、本発明はまたその新規な組成物から形成され、水の蒸気透過速度の増大したことを特徴とするフィルムにも関する。更に、フィルムの物理的性質はフィラーの組み入れによって不利益な影響は受けない。

#### 【0025】

本発明のポリエチレン組成物は、この技術分野では公知の任意の技法によりフィルムに製造することができる。例えばフィルムは、この技術分野では周知のキャストフィルム法、インフィレーションフィルム法及び押出被覆法によってフィルムに製造することができ、最後の方法には基材上への押出が含まれる。そのような基材にはタイ層(tie-layer)も含むことができる。好ましい基材には織布及び不織布が含まれる。溶融キャスト及びインフィレーションにより製造されたフィルムは、接着剤を用いて基材に加熱接合、すなわち加熱シールすることができる。本開示を有する普通の当業者なら、そのようなフィルム及びそのようなフィルムを含む製品をそれほどの実験なしに製造することが可能である。40

#### 【0026】

後記する実施例中に示したように、長さ/直径24/1の2.5インチEgan押出機の供給ホッパーに組成物を導入することにより、本発明のポリエチレン組成物からインフィレーショングループが製造される。フィルムは、間隙0.088インチ(88ミル)及び二重エアーリッピング

プ (dual air lips) を有する 6 インチ Sano サーキュラーダイを用いて製造した。充填ボリエチレン組成物（樹脂と呼ぶ）を加工するのに用いた押出機の条件は次のとおりである。

### 【 0 0 2 7 】

【表 1】

バレル温度		
ゾーン1	°F	380
ゾーン2	°F	450
ゾーン3	°F	430
ゾーン4	°F	420
ゾーン5	°F	400
ダイ温度		
ゾーン1	°F	425
ゾーン2	°F	425
ゾーン3	°F	425
ゾーン4	°F	425

10

20

### 【 0 0 2 8 】

ポリエチレン組成物の加工において、一定に保たれるパラメーターは押出速度 (89 lb/hr = 4.7 lb/hr - ダイの円周において) 及び膨張比 2.4 : 1 であった。フィルムはインターデジテーション法 (interdigitation method) により延伸し、従って、厚さ  $1.3 \pm 0.1$  ミルで製造した。

### 【 0 0 2 9 】

インターデジテーションはこの技術分野では周知の延伸法であり、この方法によって充填フィルムは、引張応力下で噛み合った溝付きシリンダー、すなわちインターデジテーションディスクの間を通される。縦方向の延伸はフィルムをギア様の噛み合いシリンダーの組を通すことにより達成され、横方向の延伸はディスク様のローラーの組を通すことにより達成される。その溝、すなわちディスクと接触する各点がフィルムに局部応力 (localized stress) を作用させる。フィルムが延伸されるのはそれらの点においてである。得られる延伸フィルムは、非延伸フィルムの帯状部分から区分されている、延伸が生じた狭い平行な帯状部分からなっている。延伸の量は、溝付きシリンダーの組、すなわち噛み合ったディスクの組の間の噛み合わせの量によって決められる。この方法により延伸されたフィルムにおける細孔は延伸帯状部分に見出される。フィルムがインターデジテーション法により二軸延伸されるときは、斜交平行線型の延伸帯状部分が作成される。ここに示されているインターデジテーション法により室温で二軸延伸された実施例のフィルムは、Biax FiberFilm Corporation, Greenville, Wisconsin で製造された。インターデジテーション法についてのさらなる知見は、米国特許第 4,116,892 号及び PCT WO 00/23255 に見出すことができる。延伸比は、縦方向 1.1 倍 ( $1.1 \times$ )、続いて横方向 1.125 倍に一定に保持された。延伸比は、フィルム上に直径 1 インチの 1 つの円を描き、次いでこのフィルムを噛み合った溝付きシリンダーの組、すなわち噛み合ったディスクの組の間を通すことにより決定する。次に円の直径をその方向について再測定し、延伸比を求める。

30

40

### 【 0 0 3 0 】

さらに本発明は、本発明の新規な組成物及び新規なフィルムを組み込んだ製造物品にも関する。そのような製造物品には、これらに限定するものではないが、被服、おむつ、生

50

理用ナプキン、医療用保護外被、外科切開用ドレープ材、経皮吸収貼付材、傷用絆創膏及び包帯、静脈部位ドレッシング、人工肛門部位ドレッシングその他が含まれる。それら製品は任意の適宜な方法を利用して製造することができる。

#### 【0031】

本発明は、以下の実施例を参照することによりさらに容易に理解されるであろう。勿論、本発明には、一旦本発明が完全に開示されてしまえば当業者にとって明白となるであろう多くの形体が存在しており、従って、これらの実施例は詳説の目的でのみ提供されるものであって、決して本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないということは認められるであろう。

#### 【0032】

##### 実施例

以下の実施例において、ポリエチレン成分の分析特性、並びにポリエチレン成分及び充填剤の組成物から製造されたフィルムの物理特性の評価に下記に列挙する試験方法を用いた。

#### 【0033】

(a) 密度 - ASTM D4883 ; 単位はg/cc (グラム / 立方センチメートル) ; 円盤状試料 (plaques) はASTM D1928の手順Cに従って作製する。

(b) メルトイインデックス - ASTM D1238 (条件 190/2.6) : 単位はg/10min (グラム / 10分)

(c) 落槍衝撃 - ADTM D1709A : 単位はg (グラム)

(d) 引張 - ASTM D882 : 単位はg (グラム)

(e) 水の蒸気透過速度 (MVTR) はASTM試験法E96に従って測定する。この試験のための装置は、試験皿、環境Thermotron試験室及び天秤からなっている。試験皿は非腐食性で、且つ液体の水及び水蒸気に対して不透過性である。その皿の開口面積が試験面積を限定するので、この潜在的な誤差の源を排除するためにそのオーバーレイ材料が封止される。水のレベルは、水と試片との接触を避けるためその開口部の下3/4 inまで満たされ、且つ試験の間中その皿の底を覆っているようにする。Thermotron試験室、形式SM5.5Sは温度及び相対湿度を制御する。この作業の温度は、ASTM E-96Dとして指定されている標準試験条件である90°F (32°C) に選択した。相対湿度は50±2%に維持する。空気は連続的にフィルム表面上を200m/s (メートル / 秒) で循環させる。Mettler P1200天秤が、定常状態の間の重量変化について1% (0.01g) より小さい重量変化を検知する。試料は試験皿の上に保持し、重量測定する。次いで試料は2時間試験室中に置き、次に再度重量測定する。試料は合計24時間オープン中に戻し、24時間経過後の重量を再度2回測定する。各試料のMVTRは次式により計算する。

#### 【0034】

$$MVTR = (g) / (A)(T)$$

ここで、

g = 試験中の重量変化 (g)

A = 試験面積 ( $m^2$ )

T = 時間 = 1日

#### 【0035】

重量減少データをプロットし、直線の勾配がフィルムを通しての水の蒸気透過速度である。その線の勾配は、次に、試験した試料の面積で除されて正規化されたMVTRが得られる。

(f) 温度上昇溶離分別 (Temperature Rising Elution Fractionation) (TREF) 試験は、Polymics CAP-TREF装置 (Polymics, State College, PA製) を用いて実施した。分析を完全なものにするためには2回のTREF試験が必要であった。一回目は、高温 (HT) 部分の重量 % を生じさせるために分析TREF機能 (analytical TREF profile) を用いる。二回目は、HT部分収得のため部分収集TREF機能が用いられる。

#### 【0036】

TREF用の試料重合体溶液は、ポリエチレンをガラス瓶中で1,2,4-トリクロロベンゼン (

10

20

30

40

50

TCB)に、15 mL TCB中ポリエチレン約0.15gのレベルで溶解させることにより作成した。TREF及びゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)に用いられるTCBは、酸化防止剤としてTCB 4000mL中に2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノン(BHT)約2gを含んでいた。ポリエチレンは、その試料をReacti-Therm III 加熱/攪拌ブロック(Pierce, Rockford, IL製)中で、160 で4時間加熱することによりTCB中に溶解した。

#### 【0037】

結晶化支持体(the crystallization support)、CHROMOSORB P(Sigma, St. Louis, MO製)は、45~60メッシュの酸洗浄珪藻土である。CHROMOSORB P支持体もまた160 に加熱して、ポリエチレンが全てTCB中に完全に溶解した後その熱CHROMOSORB P支持体約8gをその重合体溶液に添加した。ポリエチレン、TCB及びCHROMOSORB P支持体を含む160 のそれらの試料は、次いで蓋をし、そしてそのガラス瓶は、次に150 に予熱されている結晶化炉[Despatch LAC(商品名)、Despatch Industries, Minneapolis, MN製]に移した。結晶化炉は、次いで、その試料が2 /hourの速度で30 の温度まで冷却される前に、150 で2時間その試料を平衡状態にさせるようにプログラムした。完全に30 まで冷やされる前に、その炉の高温を混乱させないために、十分な低速度で、冷水を熱交換器中にパイプ輸送した。

#### 【0038】

その重合体とTCBとを含むCHROMOSORB P支持体は、次いでTREFカートリッジ中に詰め、分析TREF機能を用いてPolymics CAP-TREF中で処理した。分析機能は、加熱速度200 /hour、流速20 ml/minで135 に加熱される前に、その試料を25 で5分間、流速10 ml/minに保持した。溶離剤は前記のTCBであった。高温フラクションの重量%(%HT)は、分析TREF試験の累積重量部分曲線から測定する、90 より高い温度で溶離する物質の割合として定義した。TREFの結果はwt%HTとして報告する。

#### 【0039】

二番目の分析TREF試験はポリエチレンの高温部分の収集のために必要とされた。試料の作成は上記の方法と同じであった。フラクション収集プロフィールは、カラム温度が90 に達したときに、その温度に10分間維持するようプログラムされている以外は、上記の分析機能と同様であった。90 等温維持後、溶媒流出口管路はビーカーに移して約90 より高い温度で溶融する物質を収集し、一方プログラムは、加熱速度200 /hour、流速20 ml/minで135 に温度勾配を付けることにより進行する。

#### 【0040】

HTフラクションは、国家規格及び技術協会(National Institute of Standards and Technology)の線状ポリエチレン規格SRM 1475(米国商務省(U.S. Department of Commerce), Gaithersburg, MD)の分析TREF溶離曲線に基づいて、90~120 の範囲にわたって収集した。これは概略で溶液180 mLに達した。ほぼ同量のアセトンを攪拌下、その溶離剤に添加した。その混合物は、次いで室温まで放冷され、次に沈殿した重合体が、0.45 μm ZE FLUOR PTFE膜フィルター(Pall Gelman Science, Ann Arbor, MI製)で減圧濾過装置を用いて濾別した。収集された重合体は過剰のアセトンで洗浄し、次いで安全剃刀の刃を用いてそのフィルターから削り落とすことにより収集された。

#### 【0041】

(g) 数平均分子量(Mn) : 数平均分子量(Mn)を測定するGPC分析は、Polymer Labs GPC 210装置(Polymer Laboratories, Amherst, MA製)を用い、溶媒としてTCBを用いたTREF分析の間に収集された単離HTポリエチレン部分について実施した。そのGPCの試料は、TCB約1mL中に単離HTポリエチレンフラクション約1mgを溶解させることにより作成した。この試料は、Pierce Reacti-Therm III 加熱/攪拌機を用いて、ガラス瓶中160 、4時間で溶解し、次いで160 に加熱したアルミニウムブロック中で、ガラスワールを詰めたピペットを用いて濾過した。

#### 【0042】

GPCカラム及び検出器は160 に保持した。自動試料採取器のカルーセル熱領域(carousel hot zone)は160 に保持し、一方、温領域は100 に保った。計測器は、Viscotek 21

10

20

30

40

50

OR粘度計 (Viscotek Corporation, Houston, TX製) 及びPolymer Labs屈折率検出器 (Polymer Laboratories, Amherst, MA製) の両方を使用する。射出ループは200  $\mu\text{L}$  であり、流速は1.0 mL/minであった。カラムセットは、Polymer Labs Mixed B 300  $\times$  7.5 mmカラム3本とPolymer Labs Mixed B 50  $\times$  7.5 mmカラム1本 (Polymer Laboratories, Amherst, MA製) とから構成された。装置は、7,500,000 ~ 7,000 g/molの範囲にある分子量分布の狭いポリスチレン (Polymer Laboratories, Amherst, MA製) の組み合わせを用いて検量した。GPCデータの収集及び分子量の計算は、TriSEC v3.0ソフトウェア (Viscotek Corporation, Houston, TX製) を用いて実施した。分子量の計算は、1967年刊行のJournal of Polymer Science、B編第5巻第753頁 (part B, volume 5, page 753) にBenoit等により記載された万国検量法 (Universal Calibration method) に基づいて行った。GPC分析の結果はg/molでの数平均分子量として報告する。

10

## 【0043】

## 例1~3

例1~3において、ポリエチレン - 充填剤組成物を本明細書に記載のようにして製造した。各組成物は50重量%のSUPERCOAT炭酸カルシウム充填剤を含むものであった。例1のポリエチレンは密度0.916 g/cc、メルトイインデックス2.6 g/10分、重量% HTフラクション約39.2%及びHTフラクションのMn約45,000 g/molを有するエチレン - 1 - ヘキセン共重合体である。例2においては、ポリエチレンは密度0.917 g/cc、メルトイインデックス2.3 g/10分、重量% HTフラクション約32.6%及びHTフラクションのMn約55,000 g/molを有するエチレン - オクテン - 1 コポリマーである。例3のポリエチレンは密度約0.917 g/cc、メルトイインデックス2.3 g/10分、重量% HTフラクション約30.9%及びHTフラクションのMn約55,000 g/molのエチレン - ヘキセン - 1 コポリマーであった。例1~3の各組成物は本明細書に示したようにしてプローンフィルムを製造した。次に例1~3の各フィルムは、本明細書に示したようにして、インターデジテーション法によって前述の操作条件を用いて延伸した。例1~3の延伸フィルムは次に評価して表Iに示す結果を得た。

20

## 【0044】

## 【表2】

表I : フィルムの性質

例No.	1	2	3
平均MVTR g/m <sup>2</sup> /day	1049	541	437
落槽衝撃 g	320	312	261
降伏時の引張荷重			
MD g	670	625	665
TD g	570	565	585
破断時の引張荷重			
MD g	1170	1050	1048
TD g	750	793	793

30

## 【0045】

上記データから本発明の特定の特性を有するポリエチレンを、特定割合の充填剤と一緒に、含むポリエチレン組成物の使用によって、ポリエチレン成分が要求された範囲外の性質を有するポリエチレン組成物から形成されたフィルムに比較して、改良された性質を有する延伸フィルムが製造される。表Iのデータを検討することによって、例1のフィルムは、例2及び例3のフィルムと比較して、著しく改良されたMVTRを有する。更に例1のフィルムの他の物性は例2及び例3のフィルムの物性に匹敵するものである。

40

## 【0046】

50

以上、本発明はその好適な態様を特に引用して詳細に記載してきたが、特にここに記載された様なこと以外の変性や修正が本発明の精神及び範囲内でもたらされうるということは理解されるであろう。さらに前記で引用された、全ての特許、特許出願、特許仮出願及び引用文献は、本発明の実施に直接関係のある何れの開示についても引用によりここに組み込むものとする。

以下に、本発明及びその関連態様を記載する。

態様 1 . (a) 密度0.91 ~ 0.93 g/cc、メルトイントインデックス 1 ~ 5 g/10min、TREFで測定した高温フラクションの重量 % ( %HT ) 25 ~ 50重量 % 及びTREF工程の間に収集された前記HTフラクションの数平均分子量 ( Mn ) 35,000 ~ 52,000 g/molを有する、エチレンの単独重合体及びエチレンと少なくとも 1 種又はそれ以上のその他のオレフィンとの共重合体 ( 共重合体中の合計単量体量当り、少なくとも50重量 % のエチレンを有する共重合体 ) よりなる群から選ばれるポリエチレン、並びに、

(b) 有効量で存在する充填剤、

を含んでなり、水の蒸気透過速度の改良されたフィルムを形成する組成物。

態様 2 . ポリエチレンのTREFで測定した高温フラクション重量 % ( %HT ) が30 ~ 45重量 % である態様 1 に記載の組成物。

態様 3 . ポリエチレンがエチレンとヘキセンとの共重合体である態様 1 に記載の組成物。

態様 4 . ポリエチレンが密度0.916 g/cc、メルトイントインデックス2.6g/10min、TREFで測定した高温フラクションの重量 % ( %HT ) 39.2 % 及びTREF工程の間に収集された前記HTフラクションのMn45,000 g/molを有する態様 1 に記載の組成物。

態様 5 . 充填剤が、全組成物の重量に基づいて、20 ~ 80重量 % の量で存在する態様 1 に記載の組成物。

態様 6 . 充填剤が炭酸カルシウムである態様 1 に記載の組成物。

態様 7 . 態様 1 に記載の組成物から形成されるフィルム。

態様 8 . 態様 1 に記載の組成物を含む製造物品。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知  
(74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志  
(72)発明者 ドーラー, キャスリン コーブス  
アメリカ合衆国, テキサス 75604, ロングビュー, キャッスルゲート ストリート 113  
(72)発明者 ヘイル, ウエスリー レイモンド  
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, ウッド コート 801  
(72)発明者 サンド, アービング ダニエル  
アメリカ合衆国, オハイオ 45140, ラブランド, ハンターウッド レーン 6258  
(72)発明者 エドマンド, マーク アラン  
アメリカ合衆国, テキサス 75604, ロングビュー, リージエンシー ドライブ 603  
(72)発明者 タント, マーティン レイ  
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ピトキン ドライブ 314  
(72)発明者 クローフォード, エメット ダドリー  
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, #2109, ジョン ビー. デニス  
ハイウェイ 2601  
(72)発明者 サビツキー, エドワード フィリップ  
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, イースト ラビーン ロード 137  
(72)発明者 パール, デニス ブラノン  
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, キオワ ストリート 5329

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平09-227731(JP, A)  
特開平11-315159(JP, A)  
特開平07-118431(JP, A)  
特開平11-240971(JP, A)  
特開昭63-276529(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 3/40  
C08J 5/00 - 5/24  
C08J 9/00 - 9/14