

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193661

(P2017-193661A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 8 L	23/04	(2006.01)	C O 8 L	23/04	4 F O 7 1
C O 8 J	5/18	(2006.01)	C O 8 J	5/18	4 J O O 2
C O 8 F	10/02	(2006.01)	C O 8 F	10/02	4 J 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-85448 (P2016-85448)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成28年4月21日 (2016. 4. 21)		旭化成株式会社
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
		(74) 代理人	100079108
			弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	四方 和也
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン組成物及びフィルム

(57) 【要約】

【課題】比較的に小さなF Eの数が少なく、コシが強く、さらに断面における毛羽立ちの発生も少ないフィルムを与えることのできるポリエチレン組成物及び該ポリエチレン組成物からなるフィルムを安価に提供することを目的とする。

【解決手段】 下記要件(1)～(3)を満たすポリエチレン組成物；

要件(1)：J I S K 7 1 1 2における密度が、 940 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下であること、

要件(2)：クロス分別クロマトグラフィー測定により得られる溶出温度－溶出量曲線において2つ以上のピークを有すること、

要件(3)：前記2つ以上のピークのうち、最も低温側のピークをピーク P_{low} としたとき、該ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} が、50,000以上300,000以下であること、

要件(4)：フーリエ変換型赤外分光法で $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $4000\text{ }\mu\text{m}^2$ 未満の面積についての測定を前記ポリエチレン組成物表面の任意の10点について実施したとき、 1378 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{1,i}$ ($i=1\sim10$)と、 1369 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)との比 $W_i = r_{1,i} / r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)の標準偏差sが、0.2以下であること。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記要件 (1) ~ (3) を満たすポリエチレン組成物；

要件 (1) : J I S K 7 1 1 2 における密度が、 940 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下であること、

要件 (2) : クロス分別クロマトグラフィー測定により得られる溶出温度-溶出量曲線において 2 つ以上のピークを有すること、

要件 (3) : 前記 2 つ以上のピークのうち、最も低温側のピークをピーク P_{low} としたとき、該ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} が、 $50,000$ 以上 $300,000$ 以下であること、

要件 (4) : フーリエ変換型赤外分光法で $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $4000\text{ }\mu\text{m}^2$ 未満の面積についての測定を前記ポリエチレン組成物表面の任意の 10 点について実施したとき、 1378 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{1,i}$ ($i = 1 \sim 10$) と、 1369 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{2,i}$ ($i = 1 \sim 10$) との比 $W_i = r_{1,i} / r_{2,i}$ ($i = 1 \sim 10$) の標準偏差 s が、 0.2 以下であること。

【請求項 2】

前記ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} が、 71°C 以上 84°C 以下である、請求項 1 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 3】

前記ピーク P_{low} において溶出する成分の割合 w_{low} が、 0.5% 以上 20% 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 4】

前記ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} と数平均分子量 Mn_{low} の比 Mw_{low} / Mn_{low} が、 3.0 以上 9.0 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリエチレン組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリエチレン組成物を含む、フィルム。

【請求項 6】

保護フィルム用途である、請求項 5 に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレン組成物及びその組成物からなるフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンフィルムの用途の一つに、光学部材などの表面保護（マスキング）フィルムがある。保護フィルムには、薄膜部材のハンドリング向上又は／及び接着時のたるみによるシワの防止のために、コシがあることが求められる。また、フィルムにフィッシュアイ（以下、FE と略す）があると、被保護部材を傷つけてしまうおそれがあることから、FE が十分に少ないことも求められる。

【0003】

ポリエチレンフィルムは、フィルムの密度が高いほどフィルムにコシが生まれ、保護フィルムとしては好ましい。しかしながら、高密度ポリエチレンは一般に FE が非常に多く、単独で保護フィルムとして十分満足できる性能を持たせることは出来ていなかった。FE を減少させる方法としては、高密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンを混合させることで FE を減少させるものが公知である（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

なお、ここでいう FE とは、フィルム内に存在する小球状の異物、欠陥構造を意味する。FE の原因は様々ではあるが、ベースの樹脂との溶融混合が不十分なために発生するものや、ベース樹脂と粘度（分子量）の異なる成分、ゲル成分、酸化劣化樹脂、異樹脂、包

10

20

30

40

50

材の破片（紙、糸、繊維等）、塵埃等が原料樹脂製造工程、袋詰め・輸送工程、フィルム成形工程の何れかで混入することによって発生する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-242082号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1では、FEを十分に減少させるには、ポリエチレン組成物の内30～60%を高圧法低密度ポリエチレンにする必要がある。それだけの量の高圧法低密度ポリエチレンを混ぜると、フィルムにしたときのコシが失われ、薄膜部材をカバーする際に、全体のハンドリングが困難になるという問題が生じる。コシを生むために高密度ポリエチレンの割合を増やせばFEの量が増えてしまうというトレードオフの関係にある。また、工業的に高密度ポリエチレンに高圧法低密度ポリエチレンをと30～60%混ぜるためには、予め両者を混ぜ合わせるブレンド用ホッパーが必要になる。またブレンド方法としては、FEを低減させる観点からドライブレンドよりもメルトレンドの方が均一に分散されるため好ましいが、メルトレンドを余分に一度実施するためコスト増になるという問題もある。

【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、比較的に小さなFEの数が少なく、コシが強く、さらに断面における毛羽立ちの発生も少ないフィルムを与えることのできるポリエチレン組成物及び該ポリエチレン組成物からなるフィルムを安価に提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、FEが適度に少なく、フィルムのコシも兼ね備えたフィルムを開発するために鋭意研究を重ねた結果、高密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンのブレンド系において、下記に説明する要件を満たす高圧法低密度ポリエチレンを特定の条件で押出混練させることで、少量の添加であっても高密度ポリエチレンのFEを十分に低減させることを見出した。また、少量の添加であれば高密度ポリエチレンの造粒時にサイドフィーダーで練り込むことが可能となり、メルトレンドのための二次押出しが不要になるため、コスト削減につながる。

【0009】

すなわち、本発明は、以下に関する。

[1]

下記要件(1)～(3)を満たすポリエチレン組成物；

要件(1)：JIS K7112における密度が、 940 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下であること、

要件(2)：クロス分別クロマトグラフィー測定により得られる溶出温度－溶出量曲線において2つ以上のピークを有すること、

要件(3)：前記2つ以上のピークのうち、最も低温側のピークをピーク P_{low} としたとき、該ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} が、50,000以上300,000以下であること、

要件(4)：フーリエ変換型赤外分光法で $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $4000\text{ }\mu\text{m}^2$ 未満の面積についての測定を前記ポリエチレン組成物表面の任意の10点について実施したとき、 1378 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{1,i}$ ($i=1\sim10$)と、 1369 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)との比 $W_i=r_{1,i}/r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)の標準偏差 s が、0.2以下であること。

[2]

10

20

30

40

50

前記ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} が、 71°C 以上 84°C 以下である、〔１〕に記載のポリエチレン組成物。

〔３〕

前記ピーク P_{low} において溶出する成分の割合 w_{low} が、 0.5% 以上 20% 以下である、〔１〕又は〔２〕に記載のポリエチレン組成物。

〔４〕

前記ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} と数平均分子量 Mn_{low} の比 Mw_{low}/Mn_{low} が、 3.0 以上 9.0 以下である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のポリエチレン組成物。

〔５〕

〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のポリエチレン組成物を含む、フィルム。

〔６〕

保護フィルム用途である、〔５〕に記載のフィルム。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、比較的小さな FE の数が少なく、コシが強く、さらに断面における毛羽立ちの発生も少ないフィルムを与えることのできるポリエチレン組成物及び該ポリエチレン組成物からなるフィルムを安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】実施例３のクロス分別クロマトグラフィー測定により得られる溶出温度－溶出量曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【００１３】

〔ポリエチレン組成物〕

本実施形態のポリエチレン組成物は、下記要件（１）～（３）を満たす。

要件（１）： $JIS\ K7112$ における密度が、 940 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下であること、

要件（２）：クロス分別クロマトグラフィー（以下、「 CFC 」ともいう。）測定により得られる溶出温度－溶出量曲線において２つ以上のピークを有すること、

要件（３）：前記２つ以上のピークのうち、最も低温側のピークをピーク P_{low} としたとき、該ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} が、 $50,000$ 以上 $300,000$ 以下であること、

要件（４）：フーリエ変換型赤外分光法で $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $4000\text{ }\mu\text{m}^2$ 未満の面積についての測定を前記ポリエチレン組成物表面の任意の１０点について実施したとき、 1378 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{1,i}$ ($i=1\sim10$) と、 1369 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{2,i}$ ($i=1\sim10$) との比 $W_i=r_{1,i}/r_{2,i}$ ($i=1\sim10$) の標準偏差 s が、 0.2 以下であること。

以下、上記要件について説明する。

【００１４】

本実施形態のポリエチレン組成物は、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、及びその他特殊な超低密度ポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む。このなかでも、高密度ポリエチレンと高圧法低密度ポリエチレンからなる組成物が好ましい。このようなポリエチレン組成物は、 FE がより低減する傾向にある。本実施形態のポリエチレン組成物に含まれるポリエチレンは、エチレンの単独重合体であっても、エチレンと α -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0015】

また、ポリエチレンの製造方法は、特に制限されず、ポリエチレンは、一般に用いられている溶液法、高圧法、高圧バルク法、ガス法、スラリー法のいずれの製造方法で製造されたものであってもよい。本実施形態の高密度ポリエチレンの製造に使用される触媒は特に限定されず、メタロセン触媒、チーグラナッタ触媒、フィリップス触媒等を使用することが可能である。このなかでも、ブリードアウトしやすい低分子量成分を少なくすることのできるメタロセン触媒が好適に使用される。メタロセン触媒を得る方法及び重合方法は公知であり、例えば特開2015-89937号公報に記載されている。

【0016】

[要件(1)：密度]

本実施形態のポリエチレン組成物において、ポリエチレン組成物の密度は、 940 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下であり、好ましくは 945 kg/m^3 以上 975 kg/m^3 以下であり、より好ましくは 950 kg/m^3 以上 974 kg/m^3 以下であり、さらに好ましくは 954 kg/m^3 以上 973 kg/m^3 以下である。密度が 940 kg/m^3 以上であることにより、フィルムにしたときのコシがより向上する。

【0017】

ポリエチレン組成物の密度は、実施例に記載の方法により測定することができる。また、ポリエチレン組成物の密度は、用いるポリエチレンの種類及びその混合割合により制御することができる。

【0018】

[要件(2)：CFC測定により得られる溶出温度－溶出量曲線]

本実施形態のポリエチレン組成物は、CFC測定により得られる溶出温度－溶出量曲線において2つ以上のピークを有する。

【0019】

ここで「クロス分別クロマトグラフィー(CFC)」とは、結晶性分別を行う温度上昇溶出分別部(以下、「TREF部」ともいう。)と分子量分別を行うゲルパーミエーションクロマトグラフィー部(以下、「GPC部」ともいう。)とを組み合わせた装置であって、TREF部とGPC部とを直接接続することにより組成分布と分子量分布の相互関係の解析を行うことが可能な装置である。

【0020】

ポリエチレンの各温度での溶出量及び溶出積分量は、TREF部により、溶出温度－溶出量曲線を以下のように測定することで求めることができる。具体的には、まず、充填剤を含有したカラムを 140°C に昇温し、ポリエチレンをオルトジクロロベンゼンに溶かした試料溶液(例えば、濃度： 20 mg/20 ml)を導入して120分間保持する。

【0021】

次に、降温速度 0.5°C/分 で 40°C まで降温することで、試料を順次充填剤表面に析出させる。 40°C で20分間保持した後、カラムの温度を、昇温速度 20°C/分 で順次昇温する。初めに 40°C から 60°C まで 10°C 間隔で昇温し、 60°C から 69°C まで 3°C 間隔で昇温し、 69°C から 100°C まで 1°C 間隔で昇温し、 100°C から 120°C まで 10°C 間隔で昇温する。なお、各温度で21分間保持した後に昇温を行い、各温度で溶出した試料(ポリエチレン)の濃度を検出する。そして、試料(ポリエチレン)の溶出量(質量%)とその時のカラム内温度($^\circ\text{C}$)との値より、溶出温度－溶出量曲線を測定し、各温度での溶出量が得られる。

【0022】

[要件(3)：ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 $M_{w_{low}}$]

CFC測定により得られる溶出温度－溶出量曲線における2つ以上のピークのうち、最も低温側のピークを「ピーク P_{low} 」とし、該ピーク P_{low} のピークトップ温度を「ピークトップ温度 T_{low} 」とする。このとき、ピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 $M_{w_{low}}$ は、 $50,000$ 以上 $300,000$ 以下であり、好ましくは $100,000$ 以上 $200,000$ 以下である。

00以上295, 000以下であり、より好ましくは120, 000以上290, 000以下である。上記 Mw_{low} が300, 000以下であることにより、FEがより減少する。また、上記 Mw_{low} が50, 000以上であることによっても、FEがより減少する。

【0023】

ピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} は、上述したCFC測定により得られ、より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。また、ピーク P_{low} は組成物の中で最も結晶化度の低い成分から成るピークであり、該成分の重量平均分子量 Mw_{low} は該成分を重合する際に制御出来る。例えば該成分が高圧法低密度ポリエチレンから成る場合、 Mw_{low} は重合温度を下げる、もしくは重合圧力を上げることにより増大し、重合温度を上げる、もしくは重合圧力を下げることにより減少する傾向にある。

10

【0024】

[ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low}]

上記ピークトップ温度 T_{low} は、好ましくは71℃以上84℃以下であり、より好ましくは72℃以上83℃以下であり、さらに好ましくは73℃以上82℃以下であり、特に好ましくは74℃以上81℃以下である。ピークトップ温度 T_{low} が71℃以上であることにより、FEがより減少する傾向にある。ピークトップ温度 T_{low} が84℃以下であることによっても、FEがより減少する傾向にある。なお、ピーク P_{low} は、最も低結晶度側の成分に由来するピークであり、ピークトップ温度 T_{low} は、最も低結晶度側の成分の溶出温度である。

20

【0025】

ピークトップ温度 T_{low} は、上述したCFC測定により得られる溶出温度－溶出量曲線から得ることができ、より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。また、ピークトップ温度 T_{low} は低結晶度成分の密度（結晶度）を上げることにより増大し、下げることにより減少する傾向にある。

【0026】

[ピーク P_{low} において溶出する成分の割合 w_{low}]

ピーク P_{low} において溶出する成分の割合を「割合 w_{low} 」とする。このとき、割合 w_{low} は、好ましくは0.5%以上20%以下であり、より好ましくは1%以上18%以下であり、さらに好ましくは3%以上15%以下であり、よりさらに好ましくは4%以上14%以下であり、特に好ましくは5%以上13%以下である。溶出温度－溶出量曲線におけるピーク P_{low} において溶出する成分（低温側成分）とは、実質的にブレンド原料の低密度成分の量を表している。したがって、割合 w_{low} が上記範囲よりも多いということは、実質的に混合させるブレンド原料の低密度成分の量が多いということを意味する。少量のブレンドであれば、高密度ポリエチレンを造粒する際の押出機に高圧法低密度ポリエチレンを添加することで容易に添加できるため、好ましい。割合 w_{low} が20%以下であることにより、工業的にはブレンド原料を混合させるために専用の設備を省くことができるため好ましい。また、割合 w_{low} が0.5%以上であることにより、FEがより減少する傾向にある。

30

【0027】

なお、割合 w_{low} は、CFC測定により得られる溶出温度－溶出量曲線における全ピークの総面積を100%に対する、ピーク P_{low} の面積として求めることができ、より具体的には、実施例に記載の方法により求めることができる。なお、割合 w_{low} は、組成物中の低結晶度成分の割合を上げることにより増大し、下げることにより減少する傾向にある。

40

【0028】

[重量平均分子量 Mw_{low} と数平均分子量 Mn_{low} の比 Mw_{low}/Mn_{low}]

ピーク P_{low} のピークトップ温度 T_{low} で溶出する成分の重量平均分子量 Mw_{low} と数平均分子量 Mn_{low} の比を「比 Mw_{low}/Mn_{low} 」とする。比 Mw_{low}/Mn_{low} は、好ましくは3.0以上9.0以下であり、より好ましくは3.0以上8.8以下であり、さらに

50

好ましくは3.0以上8.5以下であり、特に好ましくは3.0以上8.1以下である。比 Mw_{low}/Mn_{low} が大きいということは、実質的に混合させるブレンド原料の分子量分布が広いことを意味する。比 Mw_{low}/Mn_{low} が9.0以下であることによりr、FEの原因となり得る高分子量成分がより少なくなり、FEがより減少する傾向にある。

【0029】

なお、比 Mw_{low}/Mn_{low} は、上述したCFC測定により得られ、より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。なお、ピーク P_{low} は組成物の中で最も結晶化度の低い成分から成るピークであり、該比 Mw_{low}/Mn_{low} は該成分を重合する際に制御出来る。例えば該成分が高压法低密度ポリエチレンから成る場合、該比 Mw_{low}/Mn_{low} は重合時の撹拌を強くすることにより増大し、撹拌を弱めることにより減少する傾向にある。

10

【0030】

[要件(4)：フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)]

フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)により、本実施形態のポリエチレン組成物の表面を任意の10点を測定したとき、 1378 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度をスペクトル強度 $r_{1,i}$ ($i=1\sim10$)とし、 1369 cm^{-1} に観測されるスペクトル強度をスペクトル強度 $r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)とする。このとき、比 $W_i=r_{1,i}/r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)の標準偏差sは、0.2以下であり、好ましくは0.18以下であり、より好ましくは0.15以下である。標準偏差sが0.2以下であることにより、組成物に局所的な組成の偏りが十分に少なく、物性が一様であり、フィルムにした際のFEも低減されたものとなる。

20

【0031】

ここで、赤外分光光度計としては、微小な面積について測定が可能な顕微赤外分光光度計を用いることが好ましい。また、1点当たりの測定面積は $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $4000\text{ }\mu\text{m}^2$ 未満とする。 1330 cm^{-1} と 1398 cm^{-1} の吸収高さ H_{1330} と H_{1398} を結んだ線をベースラインとして、目的の波数でのスペクトル強度を評価する。

【0032】

なお、標準偏差は以下の式で計算することができる。

【数1】

$$s = \sqrt{\frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (W_i - \bar{W})^2}$$

30

$\bar{W}$: Wの平均値

【0033】

なお、標準偏差sは、より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。なお、標準偏差sは、組成物の混練の強度を上げることにより増大し、下げることにより減少する傾向にある。

【0034】

[ポリエチレン組成物の製造方法]

40

本実施形態のポリエチレン組成物は、例えば以下の方法で溶融混練をすることで得られる。混練としては、1次混練と2次混練の2回の溶融混練を行うことが好ましい。

【0035】

1次混練は、低温域での強せん断の混練であることが好ましい。例えば、押出機の温度を $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (樹脂の融点+ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度)に設定し昇圧する。押出を開始した後、押出機の運転に支障が無い範囲で設定温度を下げていく。樹脂の実温度は溶融時の発熱のため一定の温度よりは低下しなくなるので、その温度を設定温度として押出・ペレタイズを実施する。可能な限り低温で混練することで、強いせん断応力が得られ、樹脂が効率よく分散する。分散が悪いようであれば、繰り返し1次混練を行ってもよい。ただし、押出を繰り返すと酸化・劣化した樹脂によるFEの増加が懸念される。

50

【0036】

2次混練は、高温域での高融点成分の混練であることが好ましい。例えば、押出機を240℃から280℃（樹脂の融点+120℃程度）に設定し昇圧する。押出時に、組成物に0.1～1質量部程度のポリエチレンワックスを添加する。このポリエチレンワックスは、原料の高圧法低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンを製造する際に副生されるものが相溶性の観点で好ましく、分子量が1000程度のものが好ましい。ポリエチレンワックスを添加して高温で混練することで、原料樹脂中に存在する高融点の成分を均一に拡散させることが出来る。この際、分散が悪いようであれば、繰り返し2次混練を行ってもよい。

【0037】

上記混練作業における溶融押出機としては、一軸押出機、二軸押出機、ベント押出機、タンデム押出機等を使用することができる。

【0038】

〔フィルム〕

本実施形態のフィルムは、上記ポリエチレン組成物を含む。上記ポリエチレン組成物を用いて得られるフィルムは、比較的小さなFEの数が非常に低減され、フィルムのコシも兼ね備えており、さらに断面に毛羽立ちの発生も少ないものとなる。当該フィルムの用途は、特に限定されないが、例えば、保護フィルム用途において好適に用いることができる。

【0039】

〔フィルムの成膜方法〕

本実施形態のポリエチレン組成物を種々の方法でフィルム成形することによってフィルムを得ることが出来る。成型方法としては、例えば、空冷インフレーション法、水冷インフレーション法、Tダイ法などが適している。

【0040】

〔添加剤〕

本実施形態のポリエチレン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、有機あるいは無機フィラー、有機系あるいは無機系顔料、造核剤、架橋剤などの公知の添加剤を添加することができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例を示して本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0042】

〔評価方法〕

実施例及び比較例に用いた組成物の諸物性は、下記の方法により測定した。

【0043】

〔密度〕

密度は、JIS K 7112に準拠して、密度勾配管法により測定した。

【0044】

〔クロス分別クロマトグラフィー（CFC）測定〕

Polymer ChAR社製Automated 3D analyzer CFC-2を用いてCFC測定を実施した。カラムはステンレススチールマイクロボールカラム（3/8" o. d x 150 mm）を用い、溶離液はオージクロロベンゼン（高速液体クロマトグラフ用）を用いた。

【0045】

充填剤を含有したカラムを140℃に昇温し、ポリエチレンをオ尔特ジクロロベンゼンに溶かした試料溶液を導入して120分間保持した。次に、カラムの温度を、降温速度0.5℃/分で40℃まで降温した後、20分間保持した。この工程で試料が充填剤表面に析出した。

10

20

30

40

50

【0046】

カラムの温度は以下の様に調整した。まず、50℃まで昇温速度20℃/分で昇温し、50℃で21分間保持した。続いて60℃まで昇温し、60℃で保持した。同様に保持温度を変えて昇温を続けたが、60℃から75℃までは5℃間隔で昇温・保持し、75℃から90℃までは3℃間隔で昇温・保持し、90℃から110℃までは1℃間隔で昇温・保持し、110℃から120℃までは5℃間隔で昇温・保持することとした。各昇温速度20℃/分で昇温し、各保持温度で21分間保持した後に溶出した試料（ポリエチレン）の濃度を検出した。

【0047】

上記条件における測定により、溶出温度－溶出量曲線、各温度での溶出量、溶出積分量、及び各温度で溶出した試料についての重量平均分子量（ M_w ）を得た。

10

【0048】

（フィルムの成形）

山口製作所製Tダイ成膜機を用い、シリンダー温度200℃、ダイス温度200℃、押出し量5kg/hとし、厚さ40μmのフィルムを成形した。

【0049】

（大FEの低減）

上記Tダイを用いて成形したフィルムの0.3mm以上のFEの数を目視評価した。FEとしては、組成物以外の異物に由来するものや、酸化により生じた着色物は計測対象から除外した。なお、実施例のポリエチレン組成物を構成する各成分（高密度ポリエチレン（A）及び低密度ポリエチレン（B））を単独で成膜し、当該膜に認められる0.3mm以上のFEの数をカウントした。そして、高密度ポリエチレン（A）単独膜又は低密度ポリエチレン（B）単独膜のうち、FEの数が最も多い方を基準（1）とした。次いで、実施例のポリエチレン組成物により得られた膜中の0.3mm以上のFEの数をカウントし、上記基準に対するFEの数の割合を求め、下記の様に評価した。

20

◎：0.5以下

○：0.5超過0.7以下

△：0.7超過1.0以下

×：1.0超過

【0050】

（小FEの低減）

上記Tダイを用いて成形したフィルムの0.1mm以上0.3mm未満のFEの数を目視評価した。FEとしては、組成物以外の異物に由来するものや、酸化により生じた着色したものは計測対象から除外した。なお、実施例のポリエチレン組成物を構成する各成分（高密度ポリエチレン（A）及び低密度ポリエチレン（B））を単独で成膜し、当該膜に認められる0.1mm以上0.3mm未満のFEの数をカウントした。そして、高密度ポリエチレン（A）単独膜又は低密度ポリエチレン（B）単独膜のうち、FEの数が最も多い方を基準（1）とした。次いで、実施例のポリエチレン組成物により得られた膜中の0.1mm以上0.3mm未満のFEの数をカウントし、上記基準に対するFEの数の割合を求め、下記の様に評価した。

40

◎：0.5以下

○：0.5超過0.7以下

△：0.7超過1.0以下

×：1.0超過

【0051】

（弾性率）

上記Tダイ成形フィルムを用いて、JIS K 7127に準拠して引張割線弾性率（規定ひずみ2%）を測定した。縦方向、横方向の引張割線弾性率の平均値をコシの指標とし、以下の評価基準で評価した。

◎：400MPa以上：

50

○：300以上400MPa未満

△：200以上300MPa未満

×：200MPa未満

【0052】

(フィルム切断面の状態)

上記Tダイ成形フィルムの耳のトリム面を目視観察し、切断面がカット良好で毛羽立ちが無い場合には○とし、毛羽がやや認められる場合は△、毛羽が多量に認められる場合は×とした。

【0053】

(FT-IR測定)

日本分光製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4000及びその付属機赤外顕微鏡IRT-3000を用いて、上記Tダイ成形フィルムの顕微FT-IR測定を行った。測定面積は $3600\mu\text{m}^2$ とした。それぞれのサンプルについて任意の10カ所の測定を行い、 1378cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{1,i}$ ($i=1\sim10$)と 1369cm^{-1} に観測されるスペクトル強度 $r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)の比 $W_i=r_{1,i}/r_{2,i}$ ($i=1\sim10$)の標準偏差sを求めた。

【0054】

[実施例及び比較例において使用した成分の調製]

・高密度ポリエチレン(A)

<チーグラナッタ触媒(a)の調製>

十分に窒素置換された200mLのステンレス製オートクレーブに式： $\text{AlMg}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液40mL(アルミニウムとマグネシウムの総量として37.8mmol相当)を仕込み、25℃で攪拌しながらメチルヒドロポリシロキサン2.27g(37.8mmol)を含有するヘキサン40mLを30分かけて滴下した。滴下後、80℃に昇温し、3時間攪拌しながら反応させることにより、チタン化合物と接触させる有機マグネシウム化合物を得た。

【0055】

十分に窒素置換された8Lのステンレス製オートクレーブにヘキサン2400mLを仕込み、-5℃で攪拌しながら、式 $\text{AlMg}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液1300mL(マグネシウム521mmol相当)と0.5mol/Lの四塩化チタンのヘキサン溶液1300mLとを、2時間かけて同時に滴下した。滴下後、さらに10℃で1時間攪拌しながら熟成させた後、上澄み液を除去し、ヘキサン3000mLでの洗浄を4回行うことにより、チーグラナッタ触媒を調製した。

【0056】

<高密度ポリエチレン樹脂(A-1)の調製>

容積230Lの重合器で重合反応をおこなった。重合温度は86℃、重合圧力は1.0MPaとした。この重合器に合成したチーグラナッタ触媒(a)を0.3g/hrの速度で、トリイソブチルアルミニウムを24mmol/hr、ノルマルヘキサンは48L/hrの速度で導入した。これにエチレン、水素、及び4mol%のブテン-1の混合ガスを導入して重合した。

【0057】

重合は、エチレン、水素混合ガスを脱圧して、窒素ガスで加圧、脱圧を3回繰り返した後、メタノールを溶媒であるノルマルヘキサンの0.5質量%導入することで重合を停止した。その後、エチレン単独重合体を300メッシュの金網で濾過し、95℃の熱風乾燥器で3時間乾燥した。得られた高密度ポリエチレン樹脂パウダーは、日本製鋼株式会社製押出機(スクリー径65mm、 $L/D=28$ 、L：押出機の原料供給口から排出口までの距離(m)、D：押出機の内径(m)。以下、同じ。)を用い、200℃にて押出して造粒し、高密度ポリエチレン樹脂(A-1)を得た。160℃以上200℃以下で造粒実施することで、相分離を防ぎ、かつ、高せん断下で混練することで分散性を上げることが

10

20

30

40

50

出来る。得られた樹脂の物性を表 1 に示す。

【0058】

<高密度ポリエチレン樹脂 (A-2) の調製>

ブテン-1 を使用しない以外は A-1 と同様に重合を行い、高密度ポリエチレン樹脂 (A-2) を得た。得られた樹脂の物性を表 1 に示す。

【0059】

<高密度ポリエチレン樹脂 (A-3) の調製>

重合温度を 83℃ とし、ブテン-1 の使用量を 7.5 mol % とした以外は高密度ポリエチレン樹脂 (A-1) と同様に重合を行い、高密度ポリエチレン樹脂 (A-3) を得た。得られた樹脂の物性を表 1 に示す。

【0060】

<メタロセン担持触媒 (b) の調製>

シリカ P-10 [富士シリシア社 (日本国) 製] (商標) を、窒素雰囲気下、400℃ で 5 時間焼成し、脱水した。エトキシジエチルアルミニウムを表面水酸基と反応させてエタンガスを発生させ、ガスビュレットを用いて、発生したエタンガスの量を測定した。発生したエタンガスの量に基づいて脱水シリカの表面水酸基の初期量を求めたところ、1.3 mmol / g-SiO₂ であった。容量 1.8 L のオートクレーブにおいて、この脱水シリカ 40 g をヘキサン 800 cc 中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを攪拌下 50℃ に保ちながら、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (濃度 1 mol / L) を 60 cc 加え、その後 2 時間攪拌し、トリエチルアルミニウムとシリカの表面水酸基とを反応させ、トリエチルアルミニウム処理されたシリカと上澄み液とを含み、該トリエチルアルミニウム処理されたシリカの全ての表面水酸基がつぶされている成分 (c) を得た。その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、上澄み液中の未反応のトリエチルアルミニウムを除去した。その後、ヘキサンを適量加え、トリエチルアルミニウム処理されたシリカのヘキサンスラリー 800 cc を得た。

【0061】

一方、[(N-tert-ブチルアミド) (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) ジメチルシラン] チタニウム-1, 3-ペンタジエン (以下、「チタニウム錯体」という) 200 mmol をアイソパー E [エクソンケミカル社 (米国) 製の炭化水素混合物の商品名] 1000 cc に溶解し、予めトリエチルアルミニウムとジブチルマグネシウムから合成した組成式 AlMg₆(C₂H₅)₃(n-C₄H₉)₁₂ の 1 mol / L ヘキサン溶液を 20 cc 加え、更にヘキサンを加えてチタニウム錯体濃度を 0.1 mol / L に調整し、成分 (d) を得た。

【0062】

また、ビス (水素化タロウアルキル) メチルアンモニウムートリス (ペンタフルオロフェニル) (4-ヒドロキシフェニル) ボレート (以下、「ボレート」と略称する) 5.7 g をトルエン 50 cc に添加して溶解し、ボレートの 100 mmol / L トルエン溶液を得た。このボレートのトルエン溶液にエトキシジエチルアルミニウムの 1 mol / L ヘキサン溶液 5 cc を室温で加え、さらにヘキサンを加えてトルエン溶液中のボレート濃度が 70 mmol / L となるようにした。その後、室温で 1 時間攪拌し、ボレートを含む反応混合物を得た。

【0063】

ボレートを含むこの反応混合物 46 cc を、上で得られた成分 (c) のスラリー 800 cc に 15~20℃ で攪拌しながら加え、ボレートを物理吸着によりシリカに担持した。こうして、ボレートを担持したシリカのスラリーが得られた。さらに上で得られた成分 (d) のうち 32 cc を加え、3 時間攪拌し、チタニウム錯体とボレートとを反応させた。こうしてシリカと上澄み液とを含み、触媒活性種が該シリカ上に形成されているメタロセン担持触媒 (b) を得た。

【0064】

10

20

30

40

50

<液体助触媒成分（e）の調製>

有機マグネシウム化合物として、 $\text{AlMg}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{12}$ で示される有機マグネシウム化合物を使用した。これと反応させるシロキサン化合物として、メチルヒドロポリシロキサン（25℃における粘度20センチストークス）を使用した。200ccのフラスコに、ヘキサン40ccと $\text{AlMg}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_{12}$ を、MgとAlの総量として37.8mmolを攪拌しながら添加し、25℃でメチルヒドロポリシロキサン2.27g（37.8mmol）を含有するヘキサン40ccを攪拌しながら添加し、その後80℃に温度を上げて3時間、攪拌下に反応させることにより、液体助触媒成分（e）を調製した。

【0065】

<高密度ポリエチレン樹脂（A-4）の調製>

上記により得られたメタロセン担持触媒（b）と液体助触媒成分（e）を、触媒移送ラインに連鎖移動剤として必要量の水素を供給することで水素を接触させて重合反応器に導入し、溶媒として精製したヘキサン、モノマーとしてエチレンを用いた。全圧1.0MPa、反応温度は80℃として、エチレン、水素の混合ガス（ガス組成は、水素とエチレン＋水素のモル比を0.5%で調節）に重合反応を行い、高密度ポリエチレン樹脂を得た。重合により得られた高密度ポリエチレン樹脂パウダーは、日本製鋼株式会社製押出機（スクリー径65mm、L/D=28）を用い、200℃にて押出して造粒することで高密度ポリエチレン樹脂（A-4）を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0066】

<高密度ポリエチレン樹脂（A-5）の調製>

水素のモル比を、エチレンと水素の合計100mol%に対して、0.6mol%とし、モノマーとしてブテン-1を0.06mol%加えた以外は高密度ポリエチレン樹脂（A-4）と同様に重合を行い、高密度ポリエチレン樹脂（A-5）を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0067】

【表1】

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
密度 (kg/m^3)	959	965	950	966	960
MFR (g/10min)	12	5	7	12	27

【0068】

・低密度ポリエチレンの重合

<低密度ポリエチレン樹脂（B-1）～（B-10）の調製>

表2に示す条件で、開始剤に過酸化物を用い高圧法低密度ポリエチレン樹脂（B-1）～（B-10）を重合した。得られた樹脂の物性を表2に示す。

【表 2】

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
リアクター	オートクレーブ	チューブラー	オートクレーブ	チューブラー	チューブラー	チューブラー	チューブラー	オートクレーブ	オートクレーブ	オートクレーブ
圧力 (MPa)	168	240	191	265	255	201	255	260	264	264
温度 (°C)	260	300	180	300	300	305	305	189	122	122
密度 (kg/m ³)	923	919	922	922	921	918	922	923	918	918
MFR (g/10min)	4	1	7	3	2	0.27	0.35	1.5	7	7

【0069】

[実施例 1～11]

高密度ポリエチレン（A）と低密度ポリエチレン（B）を表 3 に示す割合で混合し、日本製鋼株式会社製押出機を用い、溶融混練を行い、ペレタイズを行った。初期の温度設定は 170℃とし、予備運転をしながら徐々に温度を下げ、150℃で 1 次混練を実施した。

【0070】

得られたペレット 100 質量部に対し、高密度ポリエチレン（A）の製造時に副生されたポリエチレンワックスを 0.2 質量部と低密度ポリエチレン（B）の製造時に副生されたポリエチレンワックスを 0.2 質量部添加し、ブレンダー（容器寸法直径 770 mm、高さ 550 mm）に投入し、攪拌翼の回転数を 30 rpm として 5 分間混合させた。得られた混合物を 260℃に設定した日本製鋼株式会社製押出機に再度投入し、2 次混練を実施することでポリエチレン組成物（C-1）～（C-11）のペレットを得た。評価結果を表 3 に示す。

【0071】

【表 3】

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリエチレン組成物	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
高密度ポリエチレン(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1
低密度ポリエチレン(B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-2	B-3	B-4	B-5	B-7	B-8
(A)成分の割合(%)	90	90	90	90	90	95	88	95	88	70	60
密度	955	955	955	955	955	963	947	964	955	948	945
溶出温度—溶出量曲線のピークの数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mw _{low}	129667	101000	64700	57200	74800	101000	64700	57200	74800	113823	62743
S	0.075	0.030	0.095	0.088	0.029	0.11	0.054	0.081	0.029	0.034	0.07
T	74	75	82	75	74	75	82	75	74	77	78
w	8.5	7.7	8.2	8.0	7.7	3.5	9.8	4.0	9.6	25.6	35.1
Mw _{low} /Mn _{low}	8.1	6.9	4.2	3.8	3.7	6.9	4.2	3.8	3.7	5.5	6.5
大フィッシュアイの低減	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○
小フィッシュアイの低減	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	△	△
弾性率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○
フィルム切断面の状態	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎

【0072】

[比較例 1～3]

高密度ポリエチレン（A）と低密度ポリエチレン（B）を表 4 に示す割合で混合し、実施例 1～9 と同様に 1 次、2 次混練を実施しポリエチレン組成物（D-1）～（D-3）のペレットを得た。評価結果を表 4 に示す。

【0073】

[比較例4、5]

高密度ポリエチレン（A）と低密度ポリエチレン（B）を表4に示す割合で混合し、日本製鋼株式会社製押出機を用い200℃で溶融混練を行い、ペレタイズを行った。得られたポリエチレン組成物（D-4）、（D-5）のペレットを得た。評価結果を表4に示す。

【0074】

【表4】

	比較例				
	1	2	3	4	5
ポリエチレン組成物	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
高密度ポリエチレン(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
低密度ポリエチレン(B)	B-6	B-9	B-10	B-1	B-2
(A)成分の割合(%)	90	90	30	90	90
密度	955	955	934	955	955
溶出温度—溶出量曲線のピークの数	2	2	2	2	2
Mw _{low}	156052	199400	129667	129667	101000
S	0.065	0.098	0.041	0.35	0.28
T	76	69	70	74	75
w	8.0	7.6	59.2	6.9	9.7
Mw _{low} /Mn _{low}	5.8	9.2	9.6	8.1	6.9
大フィッシュアイの低減	△	○	○	◎	◎
小フィッシュアイの低減	×	×	×	△	×
弾性率	○	○	×	○	○
フィルム切断面の状態	×	△	○	○	○

【0075】

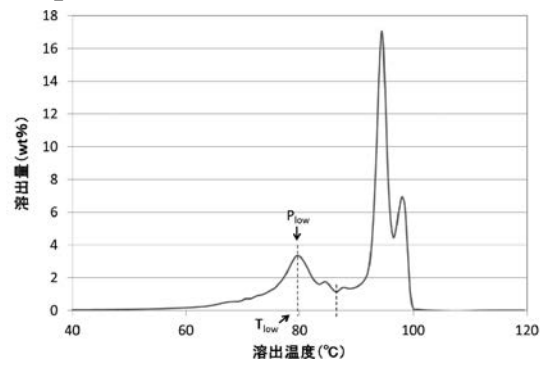
図1に実施例3のクロス分別クロマトグラフィー測定により得られる溶出温度—溶出量曲線を示すグラフを示す。ピークP_{low}及びピーク温度T_{low}を図3中に示した。図3に示されるとおり、ピークP_{low}において溶出する成分の割合w_{low}は、全ピーク面積に対するピークP_{low}の面積の割合として求められる。また、重複するピークは、ピークの谷から時間軸に下ろした垂線によって分割することで分割することができる。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明のポリエチレン組成物は、ブレンドのための二次押出が不要のため製造工程が削減される。また、フィルムにした際に十分なコシを持ち、フィッシュアイが少なく、フィルムの断面の毛羽立ちも抑えられるため、高い産業上の利用可能性を有する。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊澤 義昭

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 岡本 誠

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA15 AA16 AA18 BA01 BB06 BC01 BC11 BC12 BC13 BC17
4J002 BB02W BB02X BB03W BB03X BB04W BB04X FD010 FD050 FD070 FD090
FD100 FD140 FD170 GP00 GT00
4J100 AA02P AA04Q CA01 DA01 DA09 DA14 DA15 FA03 FA08 FA09
FA10 FA19 FA22 FA28 FA29 FA30 FA47 GC07 GC19 GC25
GC37 JA32