

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3805400号  
(P3805400)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl. F I  
C O 8 J 9/00 (2006.01) C O 8 J 9/00 C E S

請求項の数 19 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-67871	(73) 特許権者	598117698
(22) 出願日	平成7年3月27日(1995.3.27)		ティコナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシ ユレンクテル・ハフツング
(65) 公開番号	特開平7-309964		T i c o n a G m b H
(43) 公開日	平成7年11月28日(1995.11.28)		ドイツ連邦共和国デー65451ケルス ターバッハ、プロフェッサーシュタウデ インガーシュトラーセ
審査請求日	平成13年10月2日(2001.10.2)		
(31) 優先権主張番号	P4410559.2	(74) 代理人	100075812
(32) 優先日	平成6年3月26日(1994.3.26)		弁理士 吉武 賢次
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質重合体を含む延伸ポリオレフィンフィルム、その製造法およびその使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも1つの空胞含有層を含む延伸されたポリオレフィンフィルムであって、前記空胞含有層が、延伸後に空胞内で分離した粒子として存在する非晶質の空胞創始重合体を含有し、前記の非晶質の空胞創始重合体が多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体であり、かつ前記空胞含有層が、それぞれ空胞含有層の重量に対して、70～99重量%のポリオレフィン、および1～40重量%の前記多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体を含有することを特徴とする延伸されたポリオレフィンフィルム。

## 【請求項2】

空胞含有層および少なくとも1つの別の層からなり、前記空胞含有層が、延伸後に空胞内で分離した粒子として存在する非晶質の空胞創始重合体を含有する、請求項1に記載の延伸されたポリオレフィンフィルム。

## 【請求項3】

フィルムが、ASTM-D1003-77により測定して、95%未満の光透過度を有する、請求項1または2に記載のポリオレフィンフィルム。

## 【請求項4】

前記多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体のガラス温度 $T_g$ が70～300であるか、またはビカー軟化点 $T_v$ が70～200である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

## 【請求項5】

10

20

前記多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体の結晶化度が5%未満であり、平均分子量 $M_w$ が500~500,000である、請求項1~4のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項6】

前記多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体の屈折率が1.3~1.7であり、この屈折率が、ポリオレフィンの屈折率より最大0.1単位大きいか、または小さい、請求項1~5のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項7】

空胞内に存在する前記多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体の粒子径が0.2~10 $\mu$ mである、請求項1~6のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム

10

【請求項8】

空胞含有層が顔料をさらに含有する、請求項1~7のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項9】

ポリオレフィンフィルムの密度が最高で1.5g/cm<sup>3</sup>である、請求項1~8のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項10】

空胞含有層がフィルムの基層、中間層または上層を形成する、請求項1~9のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

20

【請求項11】

別の層が75~100重量%の - オレフィン重合体を含有する、請求項2~10のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項12】

別の層がフィルムの基層、中間層または上層を形成する、請求項2~11のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項13】

別の層が、空胞創始充填材として非晶質重合体を含有し、空胞を有する、請求項2~12のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項14】

別の層が顔料を含有する、請求項2~13のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

30

【請求項15】

基層の、中間層の、および/または上層のポリオレフィンが過酸化物機構により減成されている、請求項10~14のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項16】

フィルムが空胞含有層からなる、請求項1~9のいずれか1項に記載のポリオレフィンフィルム。

【請求項17】

多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体を含有する非透明性延伸ポリオレフィンフィルムの製造法であって、前記フィルムを形成する重合体および/または重合体ブレンドを押出機中で圧縮および加熱し、次いで溶融物をシートダイを通して、前記多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体のガラス温度よりも高い温度で押し出し、その様にして得られたフィルムを1本またはそれより多いローラー上に引き取り、次いでそのフィルムを延伸するものであり、かつ前記フィルムは少なくとも1つの空胞含有層を含み、前記空胞含有層が、それぞれ空胞含有層の重量に対して、70~99重量%のポリオレフィン、および1~40重量%の多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体を含有するものであることを特徴とする非透明性延伸ポリオレフィンフィルムの製造法。

40

【請求項18】

50

フィルムを、前記フィルムが空胞を含有する様に延伸する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

ガラス温度  $T_g$  が  $70 \sim 300$  であるか、またはビカー軟化点  $T_v$  が  $70 \sim 200$  である多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体の、延伸ポリオレフィンフィルム中の空胞創始充填材としての使用であって、前記延伸ポリオレフィンフィルムが少なくとも 1 つの空胞含有層を含み、前記空胞含有層が、それぞれ空胞含有層の重量に対して、 $70 \sim 99$  重量%のポリオレフィン、および  $1 \sim 40$  重量%の多環式オレフィンの非晶質単独重合体または共重合体を含有するものである使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 つの空胞 (vacuole) 含有層を有する延伸ポリオレフィンフィルムに関する。本発明は、そのポリオレフィンフィルムの製造法およびその使用にも関する。

【0002】

ポリオレフィンフィルムは、多くの異なった用途に使用されているが、大まかに言って 2 つの群、すなわち透明および不透明型のフィルムに分けられる。透明フィルムは、無論、できるだけ低い不透明性を示すのに対し、不透明型は、このパラメータの意味のある測定が不可能な程高い不透明性を示す。したがって不透明型フィルムの場合には、光の透過度を測定する。光の透過度に応じて、半透明および不透明または白色フィルムを区別する。

【0003】

不透明フィルムは、透明フィルムと比較して光の透過度が低下する様に、少なくとも 1 層に、顔料または空胞創始粒子 (vacuole-initiating particle) またはそれらの組合せを含む。

【0004】

顔料は、フィルムを延伸する際に実質的に空胞の形成につながらない粒子である。顔料の着色作用は、粒子自体により引き起こされる。用語「顔料」は、一般的に、粒子径が  $0.01$  から大きくても  $1 \mu\text{m}$  であり、フィルムに白色を与える。いわゆる「白色顔料」およびフィルムを着色する、または黒色にする「有色顔料」の両方を含む。

【0005】

不透明フィルムは、重合体マトリックスと相容性があり、フィルムを延伸した時に、空胞状の隙間を形成する空胞創始粒子を含有し、その空胞の大きさ、性質および数は、材料および固体粒子の大きさにより、および延伸条件、例えば延伸比や延伸温度、により異なる。空胞は、密度を下げ、空胞 / 重合体マトリックスの界面における光の散乱により得られる、特徴的な真珠の様な不透明外観をフィルムに与える。一般的に、空胞創始粒子の平均粒子径は  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  である。

【0006】

従来の空胞創始粒子は、ポリプロピレンと非相容性の無機および / または有機材料、例えば酸化物、硫酸塩、炭酸塩またはケイ酸塩、および非相容性の重合体、例えばポリエステルまたはポリアミド、である。用語「非相容性材料」または「非相容性重合体」とは、その材料または重合体が、フィルム中に、分離した粒子として、または分離した相として存在することを意味する。

【0007】

不透明フィルムの密度は、広い範囲内で変えることができ、充填材の性質および量により異なる。密度は、一般的に  $0.4 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$  である。

【0008】

その様な不透明フィルムは、下記の文献に詳細に記載されている。

【0009】

EP - A - 0,004,633 には、細かく分散した、粒子径  $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$  の固体の、特に無機の、粒子を含有し、プロピレン / エチレン共重合体からなる少なくとも 1 つの熱密封性層を有する、熱密封性で、不透明な、二軸延伸されたフィルムが記載されている。無機粒子に加えて、不透明な有機粒子、例えば融点がフィルムの製造中に生じる温度よ

10

20

30

40

50

り高い、架橋されたプラスチックからなる粒子、も不透明性を与えるのに適当である。先行技術と比較して、フィルムの密封性、光沢および刻印性が改良されるといわれている。記載されているフィルムには、その不透明性および密度が原料および製法により引き起こされる変動に敏感である、という欠点があるが、これらは、主として粒子の濃度を変えることにより補償される。しかし、粒子の濃度および粒度分布により、粒子の凝集が起こり、フィルムの光学特性が不均一になり、損なわれることがある。原則的に、これら不透明フィルムの不透明性は、一定粒子濃度では、フィルムの厚さにより異なる。さらに、フィルムの機械的特性はなお改良する必要がある。無機粒子を使用する場合、フィルムは、製造およびさらなる加工中に好ましくない白亜化を示す。

**【 0 0 1 0 】**

EP - A - 0, 0 8 3, 4 9 5 には、不透明で、ガラス状の外観を有し、表面光沢が 1 0 0 % を超え、空胞毎に少なくとも 1 個の球状固体を含有する、二軸延伸フィルムが記載されている。さらに、このフィルムは、コア層の両表面上に、細孔がない、透明な、フィルムの光学特性を決定する厚さを有する熱可塑性外側層を有する。固体粒子用の材料として、例えばナイロンが示されている。原則として、粒子の直径は 1  $\mu\text{m}$  より大きい。このフィルムの場合も、不透明性は主として固体粒子の量により、および二軸延伸の際の工程パラメータにより決定され、不透明性の変動に関する上記の欠点がある。

**【 0 0 1 1 】**

本発明の目的は、半透明性または不透明性を簡単な手段で設定することができ、広い範囲内で変えることができる、不透明性ポリオレフィンフィルムを提供することである。さらに、このフィルムは、白亜化せず、良好な機械的特性および均質な光学特性を示すべきである。特に、フィルムの高い剛性および高い光沢が望ましい。

**【 0 0 1 2 】**

この目的は、冒頭に述べた種類のポリオレフィンフィルムであって、その顕著な特徴は、空胞含有層が、延伸後に空胞中に分離した粒子として存在する、非晶質の、空胞創始重合体を含むことである。

**【 0 0 1 3 】**

本発明によるフィルムは、単層フィルムまたはサンドイッチフィルムである。単層の実施態様は、以下に記載する、サンドイッチフィルムの空胞含有層構造に類似した構造を有する。サンドイッチ型の実施態様は、少なくとも 2 つの層を含み、常に空胞含有層および少なくとも 1 つの別の層を含み、空胞含有層はサンドイッチフィルムの基層、中間層または上層を形成することができる。好ましい実施態様では、空胞含有層がフィルムの基層を形成し、少なくとも 1 つの上層を、好ましくは両側に上層を有し、所望により、空胞含有層基層と上層の間の片側または両側に、空胞を含まない、または空胞を含む、1 つ以上の中間層が存在することもできる。別の好ましい実施態様では、空胞含有層がサンドイッチフィルムの中間層を形成し、その中間層が空胞非含有層および上層の間に位置する。空胞含有中間層を有する別の実施態様は、5 層構造を有し、両側に空胞含有中間層を有する。別の実施態様では、空胞含有層が空胞含有または空胞非含有基層または中間層の上に上層を形成することができる。本発明の範囲内で、基層は、フィルム総厚の 5 0 % を超える部分を構成する層である。上層は、フィルムの最外層を形成する層である。

**【 0 0 1 4 】**

その意図する用途に応じて、非透明フィルムの具体的な実施態様は、半透明、不透明または白色 - 不透明でよい。本発明の範囲内で、非透明フィルムとは、そのフィルムの、ASTM - D 1 0 0 3 - 7 7 による光の透過率が 9 5 % 未満であるフィルムを指す。それらの光の透過率により、半透明、不透明および / または白色 - 不透明が区別される。それぞれ ASTM - D 1 0 0 3 - 7 7 により測定して、半透明フィルムは光の透過率が 9 5 ~ 7 0 % であり、不透明または白色 - 不透明フィルムは光の透過率が 6 9 ~ 0 % である。

**【 0 0 1 5 】**

本発明によるフィルムの空胞含有層は、ポリオレフィン、好ましくはプロピレン重合体、および非晶質の、空胞創始重合体、および所望により、他の添加剤を、それぞれ有効量で

10

20

30

40

50

含有する。一般的に、空胞含有層は、空胞含有層の重量に対して、少なくとも50重量%、好ましくは70~99重量%、特に80~98重量%、のプロピレン重合体を含有する。

**【0016】**

プロピレン重合体は、一般的に90~100重量%、好ましくは95~100重量%、特に98~100重量%、のプロピレンを含有し、融点が一般的に120以上、好ましくは150~170、であり、メルトインデックスが、230および21.6Nの力(DIN 53735)で、一般的に0.5g/10分~8g/10分、好ましくは2g/10分~5g/10分、である。アタクチック含有量が15重量%以下のアイソタクチックプロピレン単独重合体、エチレン含有量が10重量%以下であるエチレンおよびプロピレンの共重合体、 $\alpha$ -オレフィン含有量が10重量%以下であるプロピレンとC<sub>4</sub>~C<sub>8</sub>- $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレン含有量が10重量%以下で、ブチレン含有量が15重量%以下であるプロピレン、エチレンおよびブチレンのターポリマーが空胞含有層に好ましいプロピレン重合体であり、アイソタクチックプロピレン重合体が特に好ましい。上記の重量百分率は、特定の重合体に関する。

10

**【0017】**

さらに、該プロピレン単独重合体および/または共重合体および/またはターポリマーおよび他のポリオレフィン、特に2~6個の炭素原子を有するモノマー、の混合物であって、少なくとも50重量%、特に少なくとも75重量%、のプロピレン重合体を含有する混合物が適当である。重合体混合物における他の適当なポリオレフィン、ポリエチレン、特にHDPE、LDPEおよびLLDPEであり、これらのポリオレフィンの含有量は、それぞれの場合に、重合体混合物に対して15重量%を超えない。

20

**【0018】**

本発明により、空胞含有層、または単層実施態様の場合のフィルムは、非晶質空胞創始重合体を、空胞含有層またはフィルムの重量に対して、一般的に最高40重量%、好ましくは1~30重量%、特に2~20重量%、の量で含む。非晶質の重合体は、それ自体は重合体の固体であり、原料として粒子の性質を有していないが、それにも関わらず空胞創始充填材として作用することが分かった。フィルムを延伸-配向させる際に、層の重合体マトリックスと非晶質重合体の間で微小亀裂および微小隙間、いわゆる空胞が形成され、その区域で可視光線が屈折する。これによって、フィルムの外観が半透明または不透明になり、密度が低下し、そのフィルムは、特に食品分野におけるある種の包装目的に特に適したものになる。

30

**【0019】**

本発明の範囲内で、非晶質の重合体とは、分子鎖の不規則な配置にも関わらず、室温で固体である重合体を意味する。これらの重合体は、実質的に非結晶性であり、それらの結晶化度は、一般的に5%未満、好ましくは2%未満、または0%、である。ガラス温度T<sub>g</sub>が70~300、好ましくは80~250、特に100~200、であるか、またはビカー軟化点T<sub>v</sub>(VST/B/120)が70~200、好ましくは80~180、である非晶質重合体が特に適当である。一般的に、非晶質重合体は、平均分子量M<sub>w</sub>が500~500,000、好ましくは1,000~250,000、特に3,000~200,000、である。

40

**【0020】**

非晶質重合体の屈折率は、一般的に1.3~1.7、好ましくは1.4~1.6、である。この場合、非晶質重合体の屈折率が、空胞含有層のポリオレフィンの屈折率に対してある限定された関係にあるのが特に有利である。一般的に、非晶質重合体およびポリプロピレンの屈折率の差は0.1単位を超えず、好ましくは最大で0.05単位である。

**【0021】**

延伸したフィルム中で、非晶質重合体は、驚くべきことに、分離した粒子の形態で存在し、少なくとも部分的に配向により引きちぎられていれば、すなわち非晶質重合体の粒子の周囲に少なくとも初期の空胞状の隙間が形成されていれば、走査電子顕微鏡ではっきりと

50

見ることができる。延伸されたフィルムの中に存在する粒子の粒子径は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、特に $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、である。驚くべきことに、 $1 \mu\text{m}$ 以下の非常に小さい粒子径の場合にも、非晶質重合体粒子の周囲に空胞が形成される。

#### 【0022】

上記の特性パターンを有する非晶質重合体は、原則的に透明な、多数の重合体でよい。それらの例は、アタクチックポリスチレン ( $T_g = 95 \sim 105$ 、好ましくは $100$ )、ポリ- -メチルスチレン ( $T_g = 170 \sim 180$ 、好ましくは $175$ )、ポリカーボネート ( $T_v = 120 \sim 160$ 、好ましくは $140$ )、加熱ひずみを少なくした芳香族ポリカーボネート ( $T_v = 160 \sim 190$ 、好ましくは $142$ )、ポリアクリル酸エステル、特にポリメタクリル酸メチル ( $T_g = 115 \sim 130$ 、好ましくは $122$ )、多環式オレフィンの非晶質単独 - および共重合体 (組成および分子量に応じて  $T_g = 70 \sim 300$ )、ポリビニルカルバゾール ( $T_g = 180 \sim 220$ 、好ましくは $200$ )、アタクチックポリビニルシクロヘキサン ( $T_g = 130 \sim 150$ 、好ましくは $140$ )、ポリ塩化ビニル ( $T_g = 65 \sim 90$ 、好ましくは $80$ )、ポリアクリロニトリル ( $T_g = 100 \sim 110$ 、好ましくは $106$ )、天然および合成樹脂、特に不飽和炭化水素樹脂 ( $T_g = 70 \sim 200$ )、特殊な型のゴム、特にシクロラバー ( $T_g = 70 \sim 120$ )、および架橋されていない、僅かに架橋された、および架橋された非晶質重合体 (重合の相手および重合度に応じて、 $T_g = 70 \sim 200$ ) の分散物である。非晶質重合体は、それ自体公知であり、文献に記載されている。同様に公知であり、ここに参考として含める EP - A - 0, 407, 870, EP - A - 0, 503, 422 および DE - A - 4, 036, 264 に記載されているシクロオレフィン重合体が特に適当である。

10

20

#### 【0023】

別の実施態様では、空胞含有層は、非晶質重合体に加えて、さらに顔料を含有する。本発明の範囲内では、顔料は、延伸の際に空胞の形成を実質的に引き起こさない粒子を含んでなる。顔料の着色作用は、粒子自体によるものである。用語「顔料」は、一般的に粒子径が $0.01 \sim$ せいぜい $1 \mu\text{m}$ であり、フィルムに白色を与えるいわゆる「白色顔料」、およびフィルムに色または黒色を与える「有色顔料」の両方を含んでなる。一般的に、顔料の平均粒子径は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、である。この実施態様の空胞含有層は、顔料を、空胞含有層に対して、一般的に $1 \sim 25$ 重量%、特に $2 \sim 20$ 重量%、好ましくは $5 \sim 15$ 重量%、の量で含有する。

30

#### 【0024】

通常顔料は、例えばアルミナ、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム (カオリンクレー) およびケイ酸マグネシウム (タルク)、シリカおよび二酸化チタンの様な材料であるが、その中でも、白色顔料、例えば炭酸カルシウム、シリカ、二酸化チタンおよび硫酸バリウム、を使用するのが好ましい。

#### 【0025】

二酸化チタン粒子は少なくとも $95$ 重量%までがルチルからなり、好ましくは、耐光性を改良するために、紙や塗料における  $\text{TiO}_2$  白色顔料用の被覆として一般的に使用される様に、無機酸化物の被覆と共に使用される。特に適当な無機酸化物には、アルミニウム、ケイ素、亜鉛またはマグネシウムの酸化物、またはこれらの化合物の2種以上の混合物がある。これらの酸化物は、水溶性化合物、例えばアルカリ金属アルミン酸塩、特にアルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウムまたはシリカ、の水性分散液から沈殿させる。被覆を有する  $\text{TiO}_2$  粒子は、例えば EP - A - 0, 078, 633 および EP - A - 0, 044, 515 に記載されている。

40

#### 【0026】

所望により、この被覆は、極性または非極性基を有する有機化合物も含有する。好ましい有機化合物は、アルキル基中に $8 \sim 30$ 個の炭素原子を有するアルカノールおよび脂肪酸

50

、特に12～24個の炭素原子を有する、脂肪酸および第1級n-アルカノール、およびポリオルガノシロキサンおよび/またはポリオルガノヒドロジェンシロキサン、例えばポリジメチルシロキサンおよびポリメチルヒドロジェンシロキサン、である。

【0027】

TiO<sub>2</sub> 粒子上の被覆は、いずれの場合もTiO<sub>2</sub> 粒子100gに対して、1～12g、特に2～6g、の無機酸化物からなり、所望により0.5～3g、特に0.7～1.5g、の有機化合物がさらに存在する。TiO<sub>2</sub> 粒子はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびポリジメチルシロキサンで被覆してあるのが特に有利である。

【0028】

本発明によるフィルムの密度は、広い範囲内で変えることができ、とりわけ、加えた非晶質重合体および顔料の性質および量により異なる。密度は一般的にフィルムの個々の成分の計算密度より低く、言い換えればフィルムの密度は減少する。一般的にフィルムの密度は最高1.5g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4～1.3g/cm<sup>3</sup>、特に0.5～1.0g/cm<sup>3</sup>、である。

【0029】

本発明のサンドイッチ実施態様では、フィルムはさらに少なくとも1つの空胞含有層または空胞非含有層を含んでなるが、これはサンドイッチフィルムの基層、中間層または密封性または非密封性の上層でよい。原則的に、空胞含有層および他の層は同じ構造または異なった構造を有することができる。

【0030】

他の層は、それぞれの場合に他の層の重量に対して一般的に75～100重量%、特に90～99.5重量%、の、2～10個の炭素原子を有する - オレフィンの重合体、および所望によりそれぞれの場合に有効量の添加剤を含有する。

【0031】

その様な - オレフィン重合体の例は、

プロピレン単独重合体または

エチレンおよびプロピレンまたは

エチレンおよび1-ブチレンまたは

プロピレンおよび1-ブチレン

の共重合体または

エチレンおよびプロピレンおよび1-ブチレン

のターポリマーまたは

該単独重合体、共重合体およびターポリマーの2種類以上の混合物または

所望により該単独重合体、共重合体およびターポリマーの1種類以上と混合した、該単独重合体、共重合体およびターポリマーの2種類以上のブレンドであり、特に好ましいのは

、  
プロピレン単独重合体または

それぞれ共重合体の総重量に対して

エチレン含有量1～10重量%、好ましくは2.5～8重量%、の

ランダムエチレン/プロピレン共重合体、または

ブチレン含有量2～25重量%、好ましくは4～20重量%、の

ランダムプロピレン/1-ブチレン共重合体、または

それぞれターポリマーの総重量に対して

エチレン含有量1～10重量%、好ましくは2.5～8重量%、および

1-ブチレン含有量2～20重量%、好ましくは4～20重量%、の

ランダムエチレン/プロピレン/1-ブチレントーポリマー、または

それぞれ重合体ブレンドの総重量に対して、

エチレン含有量0.1～7重量%およびプロピレン含有量50～90重量%および1-ブチレン含有量10～40重量%であるエチレン/プロピレン/1-ブチレントーポリマー

およびプロピレン/1-ブチレン共重合体のブレンド

10

20

30

40

50

である。

【0032】

他の層（1層または複数層）に使用されるプロピレン単独重合体は、97～100重量%のプロピレンを含有し、一般的に融点が140 またはそれより高く、好ましくは150～170 であり、n-ヘプタン可溶分が、アイソタクチックホモポリプロピレンに対して6重量%以下であるアイソタクチックホモポリプロピレンが好ましい。単独重合体は、一般的にメルトインデックスが1.5g/10分～20g/10分、好ましくは2.0g/10分～15g/10分、である。上記の重量百分率は重合体に対して表示してある。

【0033】

他の層に使用される上記の共重合体およびターポリマーは、一般的にメルトインデックスが1.5～30g/10分～30g/10分、好ましくは3g/10分～15g/10分、である。融点は、一般的に120～140 である。上記の共重合体およびターポリマーのブレンドは、一般的にメルトインデックスが5～9g/10分で、融点が120～150 である。上記のメルトインデックスはすべて230 および21.6Nの力（DIN 53735）で測定する。共重合体および/またはターポリマーの他の層は、好ましくはフィルムの密封可能な実施態様の上層を形成する。

【0034】

原則的に、他の層はさらに、空胞含有層に関して上に記載した顔料を、この層の重量に対して相当する量で含有することができる。空胞を含む他の層の実施態様は、上記の空胞含有層と同様に、空胞創始充填材として非晶質重合体を含有する。

【0035】

他の有利な実施態様では、空胞含有層および/または他の層および/または基層および/または中間層および/または上層に使用されるプロピレン重合体は、有機過酸化物を加えることにより、部分的に減成することができる。重合体の減成程度の尺度は、いわゆる減成ファクターAであるが、これはDIN 53735によるポリプロピレンのメルトインデックスの、出発重合体に対する相対的な変化を示す。

$$A = \frac{MFI_2}{MFI_1}$$

MFI<sub>1</sub> = 有機過酸化物を加える前のプロピレン重合体のメルトインデックス

MFI<sub>2</sub> = 過酸化物により減成されたプロピレン重合体のメルトインデックス

【0036】

本発明に従い、使用するプロピレン重合体の減成ファクターAは3～15、好ましくは6～10、である。

【0037】

特に好ましい有機過酸化物は、過酸化ジアルキルであるが、ここで、アルキル基は、6個までの炭素原子を有する通常の飽和直鎖または分枝鎖低級アルキル基の1種である。特に、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-ヘキサンまたは過酸化ジ-t-ブチルが好ましい。

【0038】

フィルムの総厚は、広い範囲内で変えることができ、意図する用途により異なる。本発明のフィルムの好ましい実施態様は、総厚が5～200μmであり、10～100μm、および特に20～80μm、が好ましい。存在し得る中間層の厚さは、相互に独立して一般的に2～12μmであり、3～8μm、特に3～6μm、の中間層厚が好ましい。上記の値はそれぞれの場合に1つの中間層に関連する。上層の厚さは、他の層から独立して選択され、好ましくは0.1～10μm、特に0.3～5μm、好ましくは0.5～2μm、であり、両側に施された上層は、厚さおよび組成に関して等しくても異なってもよい。基層の厚さも同様に、フィルムの総厚および付け加えられた上層および中間層の厚さの差により決定され、したがって、総厚と同様に広い範囲内で変えることができる。

【0039】

10

20

30

40

50

本発明によるポリオレフィンフィルムの特性をさらに改良するために、単層フィルムおよびサンドイッチフィルムの空胞含有層、他の層、基層、中間層および/または上層の両方が、それぞれの場合に有効な量で、添加剤、所望により重合体と相容性がある低分子量炭化水素樹脂および/または帯電防止剤および/または粘着防止剤および/または潤滑剤および/または安定剤および/または中和剤ならびに粘着防止剤を含有してもよい。下記の説明における重量%で表す量的なデータはすべて、それぞれの場合に添加剤を加えることができた層に対して表示する。

#### 【0040】

例えば水蒸気透過性(WDD)を改良し、フィルムの剛性を改良するために、低分子量樹脂を加えるのが好ましい。非晶質の重合体でポリプロピレンと非相容性である上記の天然および合成樹脂と異なり、この樹脂は空胞を形成しない。これらの相容性がある炭化水素樹脂は、分子量が一般的に300~8,000、好ましくは400~5,000、より好ましくは500~2,000、である低分子量重合体である。この様に、これらの樹脂の分子量は、個々のフィルム層の主成分を形成するプロピレン重合体の分子量より著しく低く、一般的に分子量が100,000を超える。樹脂の含有量は、1~30重量%、好ましくは2~10重量%、である。樹脂の軟化点は、60~180 (ASTM E-28に対応するDIN 1995-U4により測定)、好ましくは100~160、である。数多くの低分子量樹脂の中で、炭化水素樹脂、特に石油樹脂、スチレン樹脂、シクロペンタジエン樹脂およびテルペン樹脂の形態の樹脂が好ましい(これらの樹脂は、“Ullmanns Encyklopaedie der techn. Chemie”第4版、12巻、525~555頁に記載されている)。適当な石油樹脂は、多くの文献、例えばここに参考として含めるEP-A-0,180,087に記載されている。

10

20

#### 【0041】

好ましい帯電防止剤には、アルカリ金属アルカンスルホン酸塩、ポリエーテル変性した、すなわちエトキシ化および/またはプロポキシ化したポリジオルガノシロキサン(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等)および/または実質的に直鎖および飽和の、-ヒドロキシ-(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)-アルキル基で置換された、10~20個の炭素原子を有する脂肪族基を含む脂肪族第三アミンがあるが、アルキル基に10~20個の、好ましくは12~18個の、炭素原子を有するN,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-アルキルアミンが特に適当である。帯電防止剤の有効量は、0.05~3

30

#### 【0042】

潤滑剤は、高級脂肪族酸アミド、高級脂肪族酸エステル、ワックスおよび金属セッケンならびにポリジメチルシロキサンである。潤滑剤の有効量は、0.1~3重量%である。高級脂肪族酸アミドを0.15~0.25重量%の量で基層および/または上層に加えるのが特に適当である。特に適当な脂肪族酸アミドはエルカ酸アミドである。ポリジメチルシロキサンは0.3~2.0重量%の範囲で加えるのが好ましく、特に粘度が10,000~1,000,000 mm<sup>2</sup>/sのポリジメチルシロキサンが好ましい。

#### 【0043】

使用する安定剤は、エチレン重合体、プロピレン重合体および他の-オレフィン重合体に対して安定化作用を有する通常の化合物でよい。安定剤の添加量は0.05~2重量%である。フェノール性安定剤、アルカリ金属/アルカリ土類金属のステアリン酸塩および/またはアルカリ金属/アルカリ土類金属の炭酸塩が特に適当である。分子量が500g/モルを超えるフェノール性安定剤を0.1~0.6重量%、特に0.15~0.3重量%の量で使用するのが好ましい。ペンタエリトールテトラキス-3-(3,5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートまたは1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンが特に有利である。

40

#### 【0044】

粘着防止剤は好ましくは上層に加える。適当な粘着防止剤は、無機添加剤、例えばシリカ

50

、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、リン酸カルシウム、等、および/または非相容性の有機重合体、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、等であり、ベンゾグアナミン/ホルムアルデヒド重合体、シリカおよび炭酸カルシウムが好ましい。粘着防止剤の有効量は、0.1~2重量%、好ましくは0.1~0.5重量%、である。平均粒子径は1~6 $\mu\text{m}$ 、特に2~5 $\mu\text{m}$ 、で、EP-A-0,236,945およびDE-A-3,801,535に記載されている様な球形粒子が特に好ましい。

#### 【0045】

中和剤は、平均粒子径が最大0.7 $\mu\text{m}$ 、絶対粒子径10 $\mu\text{m}$ 未満、比表面積が少なくとも40 $\text{mm}^2/\text{g}$ であるステアリン酸カルシウムおよび/または炭酸カルシウムが好ましい。一般的に、中和剤は0.02~0.1重量%の量で添加する。

10

#### 【0046】

本発明はさらに、それ自体公知の押出製法による、本発明のフィルムの製造法にも関する。この製法では、重合体または重合体ブレンドを押出機中で圧縮および加熱し、フィルムまたはフィルムの個々の層に対応する溶融物をシートダイを通して押出または共押しし、その様にして得られたフィルムを1本またはそれより多いローラー上に引き取って固化させ、次いでそのフィルムを延伸し、その延伸したフィルムを熱固定し、所望によりその処理すべき表面をコロナ処理または火炎処理する。

#### 【0047】

押し出したフィルムを冷却および固化させる引取りローラーは、10~90、好ましくは20~60、に維持するのが特に有利であることが分かっている。

20

#### 【0048】

こうして得られた初期のフィルムを、好ましくは押出方向に対して縦方向および横方向に引張ることにより、分子鎖が二軸延伸される。二軸延伸は、同時または逐次行なうことができるが、逐次二軸延伸で、最初に縦方向(機械方向)で、次いで横方向(機械方向と直角)に引き伸ばすのが特に有利である。延伸は、縦方向で好ましくは4:1~7:1に、横方向で好ましくは6:1~11:1に行なう。縦方向延伸は、所望の延伸率に応じて異なる速度で回転する2本のローラーを使用して行ない、横方向延伸は、対応するテンターフレームを使用して行なうのが有利である。

#### 【0049】

縦および横方向延伸を行なう温度は、広い範囲内で変えることができる。一般的に、縦方向延伸は90~150、好ましくは100~140、で、横方向延伸は140~190、好ましくは150~180、で行なう。

30

#### 【0050】

フィルムの二軸延伸に続いて、そのフィルムを110~130の温度に約0.5~10秒間保持することにより熱固定(熱処理)する。続いて、フィルムを通常の方法で巻取装置により巻き取る。

#### 【0051】

上記の様に、二軸延伸の後、フィルム的一方または両方の表面を、公知の方法の一つによりコロナまたは火炎処理することができる。極性化した火炎で火炎処理する場合、バーナー(陰極)と冷却ローラーの間に直流電圧を印加する(US-A-4,622,237参照)。印加電圧の程度は、500~3,000V、好ましくは1,500~2,000V、である。イオン化された原子は印加電圧により加速され、より高い運動エネルギーで重合体表面に衝突する。重合体内部の化学結合がより容易に壊れ、フリーラジカルの形成がより急速に進行する。この場合、重合体上の熱応力は、標準的な火炎処理の場合よりもはるかに低く、処理した側の密封特性が未処理側の密封特性よりも優れたフィルムが得られる。

40

#### 【0052】

コロナ処理の場合には、フィルムを、電極として作用する2個の導体素子の間を通過させ、スプレー放電またはコロナ放電が起こる様な高電圧、通常は交流電圧(約10,000

50

Vおよび10,000 Hz)を電極間に印加する。このスプレー放電またはコロナ放電によりフィルム表面上の空気がイオン化してフィルム表面の分子と反応し、実質的に非極性の重合体マトリックス中に極性部分が形成される。処理強度は通常の限度内であり、38~45 mN/mが好ましい。

【0053】

非晶質重合体は、純粋な顆粒として、または造粒した濃縮物(マスターバッチ)として、ポリオレフィン顆粒または粉体と予備混合し、次いで混合物を押し出し機に供給することにより、フィルム中に配合する。フィルムの不透明性および光沢も押し出し条件(温度、せん断力)により異なることが分かった。驚くべきことに、不透明性および光沢は、原料および延伸工程に関する条件は等しくして、押し出し機中の条件だけで変えることができる。これによ

10

【0054】

非晶質重合体は、フィルム製造で一般的な押し出し条件下で液化し、次いで、押し出しの際に、驚くべきことに、空胞含有層のポリオレフィンの粘度および選択された押し出し温度における非晶質重合体の粘度に応じて、大きな、または小さな粒子に分離し、凝集しないと考

20

【0055】

以下に実施態様の例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0056】

例1

共押し出しおよびそれに続く、縦方向および横方向における段階的な延伸により、対称的な構造を有する、総厚40 μmの不透明な3層フィルムを製造した。各上層は厚さが0.6 μmである。

30

**A基層(空胞含有層) :**

94.85重量% Solvay社により Reltex PHP 405 の商品名で製造された高アイソタクチックポリプロピレン

5.0重量% 加熱ひずみを少なくした、ビカー軟化点 $T_V = 160^\circ\text{C}$ である芳香族ポリカーボネート ( RApec HT、自然色、Bayer 社製)

0.15重量% N,N-ビス-エトキシアルキルアミン

40

**B上層:**

98.77重量%  $C_2$ 含有量4.5重量%のランダムエチレン/プロピレン共重合体

0.33重量% 粘着防止剤として平均粒子径2 μmの $SiO_2$

0.90重量% 粘度30,000 mm<sup>2</sup>/sのポリジメチルシロキサン

【0057】

## 個々の工程における製造条件：

押出し： 温度 A層： 280℃  
 B層： 280℃  
 引取りローラーの温度： 30℃

## 縦方向延伸

温度： 130℃  
 縦方向延伸比： 6.5

10

## 横方向延伸：

温度： 170℃  
 横方向延伸比： 8.5

固定： 温度： 140℃  
 収束： 15%

## 【0058】

この様にして製造されたフィルムは半透明である。

20

## 【0059】

## 例2

例1と比較して、基層中の非晶質重合体を変えた。ここでは、 $T_g$ が141であるポリカーボネート<sup>®</sup>Makrolon CD 2005を使用した。製造されたフィルムは不透明な外観を有する。

## 【0060】

## 例3

例2と比較して、基層中の非晶質重合体を変えた。ここでは、 $T_g$ が100であるアタクチックポリスチレンを使用した。縦方向延伸温度を20下げた。製造されたフィルムは不透明な外観を有する。

30

## 【0061】

## 例4

例3と比較して、基層中の非晶質重合体を変えた。ここでは、環状ゴム<sup>®</sup>Alpex 450 (Hoechst AG、 $T_g = 80$ )を使用した。縦方向延伸温度は例3と同様であった。製造されたフィルムは半透明 - 不透明な外観を有する。

## 【0062】

## 例5

例3と比較して、基層中の非晶質重合体を変えた。ここでは、 $T_g$ が174、平均分子量が34,000であるシクロオレフィン共重合体を使用した。縦方向延伸温度は例1と同様であった。製造されたフィルムは不透明 - 白色の外観を有し、紙の様な性質を有していた。

40

## 【0063】

## 例6

例5と比較して、押出温度だけを30下げた。この様にして製造されたフィルムは不透明 - 白色の外観を有していた。

## 【0064】

原料およびフィルムの特性試験には下記の測定方法を使用した。

## 【0065】

メルトインデックス

メルトインデックスは、DIN 53735に準じ、荷重21.6N、230で測定し

50

た。

【0066】

融点

DSC測定、融解曲線の極大、加熱速度20 /分。

【0067】

密度

密度はDIN 53479、方法Aにより測定する。

【0068】

光沢

光沢はDIN 67530により測定した。リフレクター値をフィルム表面に対する光学パラメータとして測定した。標準ASTM-D 523-78およびISO 2813に準じて、入射角度は60°または85°に設定した。設定した角度で平らな試験表面に光線が当たり、この表面により反射および/または散乱する。光電子受信機で受けた光線を比例する電気的な値として表示する。測定値には単位がなく、入射角度と共に表示しなければならない。

【0069】

不透明度および白色度

不透明度および白色度は、Zeiss, Oberkochen (独国)製の電気拡散反射光度計“ELREPH 0”標準光型C、2°ノーマルオブザーバーにより測定する。不透明度は、DIN 53146により測定する。白色度は、 $WG = RY + 3RZ - 3RX$ として定義される。WG = 白色度、RY、RZ、RX = Y、ZおよびX色測定フィルターを使用した時の反射ファクターに対応する。硫酸バリウム圧縮片(DIN 5033、パート9)を白色標準として使用する。詳細な説明は、例えばHansl Loos“Farbmessung”、Verlag Beruf und Schule, Itzehoe(1989)に記載されている。

【0070】

光の透過度

光透過度は、ASTM-D 1003-77に準じて測定する。

【0071】

平均分子量および分子量分布

平均分子量( $M_w$ 、 $M_n$ )および分子量の平均分布( $M_w / M_n$ )は、DIN 55672、パート1に準じ、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した。THFの代わりに、オルトジクロロベンゼンを溶出液として使用した。試験するオレフィン性重合体は室温で不溶なので、測定全体を高温(約135)で行なう。

【0072】

結晶化度

結晶化度はX線法により測定した。この場合、補正した、回折されたX線強度を非晶質および結晶質の相の画分に比例するものと設定した。

【0073】

ガラス温度

試料を、DSC(示差走査熱量測定)により試験した。加熱速度は20K/分であった。試料中の熱履歴を排除するために、試料を最初にDSC装置内でガラス温度 $T_g$ より高い温度に加熱し、急速に冷却し、次いで再び加熱した(2回目の加熱)。ガラス転移温度は、2回目の加熱に対するサーモグラムからの段の高さの半分とした。

【0074】

ビカー軟化点

ビカー軟化点VST/B/120は、ISO 306、DIN 53460により測定した。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘルベルト、パイフェル  
ドイツ連邦共和国マインツ、ツェリンガー、シュトラーゼ、26
- (72)発明者 ウースラ、ムールシャル  
ドイツ連邦共和国ニールシュタイン、イム、バッフスピンケル、11
- (72)発明者 ギュンター、シュレーグル  
ドイツ連邦共和国ケルクハイム、フィンケンウエーク、2
- (72)発明者 フランク、オーサン  
ドイツ連邦共和国ケルクハイム、ハッテルスハイマー、シュトラーゼ、27 - 29
- (72)発明者 トーマス、ドリース  
ドイツ連邦共和国シュバーベンハイム、シャンボレ ムジークニー シュトラーゼ、22

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開平05 - 078512 (JP, A)  
特開平05 - 202240 (JP, A)  
特開昭62 - 218428 (JP, A)  
特開平06 - 228351 (JP, A)  
特開平07 - 133363 (JP, A)  
特開平07 - 228719 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C08J 9/00