

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534740

(P2005-534740A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テマコード (参考)
C08L 23/04	C08L 23/04	3E067
B29C 61/06	B29C 61/06	3E086
B32B 27/32	B32B 27/32	Z 4F100
B65D 65/02	B65D 65/02	E 4F210
B65D 71/08	B65D 71/08	A 4J002
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-523951 (P2004-523951)	(71) 出願人	500224380 ボレアリス テクノロジー オイ フィンランド国, 06101 ポルポー 、 ピー. オー. ボックス 330
(86) (22) 出願日	平成15年7月29日 (2003. 7. 29)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(85) 翻訳文提出日	平成17年1月26日 (2005. 1. 26)	(72) 発明者	マイレ, オレ, ヤン ノルウェー国, 3960 スタテーレ, ボレアリス エイエス (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/003223	(72) 発明者	スカー, メレテ ノルウェー国, 3960 スタテーレ, ラーラー ヨンセンスベイ 2
(87) 国際公開番号	W02004/011546	(72) 発明者	ダヴィクネス, ハンス, ゲオルグ ノルウェー国, スタテーレ, トリムス ベイ 8
(87) 国際公開日	平成16年2月5日 (2004. 2. 5)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	0217522. 2		
(32) 優先日	平成14年7月29日 (2002. 7. 29)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

(54) 【発明の名称】 シュリンクフィルム

(57) 【要約】

厚さ5 ~ 500 μmのポリエチレンフィルムを含むシュリンクフィルムにおいて、該ポリエチレンが、5 ~ 40の範囲における分子量分布及び少なくとも100 kDの重量平均分子量を有するエチレンホモポリマー - エチレンコポリマー混合物を含むことを特徴とするシュリンクフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

厚さ 5 ~ 500 μm のポリエチレンフィルムを含むシュリンクフィルムにおいて、該ポリエチレンが、5 ~ 40 の範囲の分子量分布及び少なくとも 100 kD の重量平均分子量を有するエチレンホモポリマー - エチレンコポリマー混合物を含むことを特徴とするシュリンクフィルム。

【請求項 2】

ホモポリマーが 960 ~ 980 kg/m^3 の密度を有するところの、請求項 1 に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 3】

コポリマーが 890 ~ 920 kg/m^3 の密度を有するところの、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

10

【請求項 4】

ホモポリマー - コポリマー混合物の密度が 920 ~ 945 kg/m^3 であるところの、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 5】

ホモポリマー - コポリマー混合物の重量平均分子量が 150 ~ 300 kD であるところの、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 6】

ホモポリマー - コポリマー混合物の重量平均分子量が少なくとも 230 kD であるところの、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

20

【請求項 7】

ホモポリマー - コポリマー混合物の分子量分布が 10 ~ 35 の範囲であるところの、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 8】

ホモポリマー - コポリマー混合物の分子量分布が 15 ~ 25 の範囲であるところの、請求項 7 に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 9】

前記混合物中のホモポリマー : コポリマーの比が、重量で 1 : 5 ~ 5 : 1 の範囲であるところの、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

30

【請求項 10】

前記混合物中のホモポリマー : コポリマーの比が重量で 60 : 40 ~ 40 : 60 の範囲であるところの、請求項 9 に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 11】

コポリマーがエチレン及び 1 - ブテン、又はエチレン及び 1 - ヘキセンを含むところの、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 12】

コポリマーがエチレン、1 - ブテン、及び 1 - ヘキセンのターポリマーを含むところの、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 13】

前記フィルムが 20 ~ 120 μm の厚さを有するところの、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

40

【請求項 14】

前記シュリンクフィルムが多層フィルムであるところの、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 15】

前記シュリンクフィルムが単層であるところの、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 16】

100 ~ 200 μm の厚さを有する、請求項 15 に記載のシュリンクフィルム。

50

【請求項 17】

前記フィルムが、熱を施与されると横方向に少なくとも15%の収縮を示すところの、請求項1～16のいずれか1項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 18】

前記多層フィルムが、少なくとも15重量%が前記エチレンホモポリマー-エチレンコポリマー混合物から形成されているところの層を含むところの、請求項14に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 19】

物にシュリンクフィルムを施与すること、及び前記フィルムに熱を施与することにより前記フィルムを収縮させることを含む、物を包装する方法において、前記フィルムが請求項1～18のいずれか1項に記載のシュリンクフィルムであることを特徴とする方法。

10

【請求項 20】

請求項1～18のいずれか1項に記載のシュリンクフィルムでシュリンク包装された物。

【請求項 21】

10～35の範囲の分子量分布及び少なくとも150kDの重量平均分子量を有するエチレンホモポリマー-エチレンコポリマー混合物を含むポリエチレン組成物を、シュリンクフィルムの製造において使用する方法。

【請求項 22】

5g/μm以上の落槍値(g)/フィルムの厚さ(μm)を有するポリオレフィンシュリンクフィルム。

20

【請求項 23】

エチレンホモポリマー/エチレンコポリマー混合物を含む、請求項22のシュリンクフィルム。

【請求項 24】

フィルムが単層であるところの、請求項22又は23のいずれか1項に記載のシュリンクフィルム。

【請求項 25】

落槍値(g)/フィルムの厚さ(μm)が6g/μm以上であるところの、請求項22～24のいずれか1項に記載のシュリンクフィルム。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンシュリンクフィルム及びその製造方法、及び包装材料としてのその使用に関する。

【0002】

シュリンクフィルムは、熱を施与すると一方向又は両方向に収縮するポリマーフィルムである。それらは大きな製品及び小さな製品(例えば産業用パレット、ボトル、雑誌、等)のための梱包材料及び包装材料として広く使用されており、一般的により厚いフィルムがより大きい物に、より薄いフィルムがより小さい物に使用されている。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

現在、シュリンクフィルム生産のために最も広く使用されている材料は低密度ポリエチレン(LDPE)、所望される性質のバランス(例えば堅さ)及びコストを達成するために任意的に他のポリマーと混合されていてもよい。フィルムをシュリンクさせる熱処理の間にシュリンクフィルムで包まれた物体へのLDPE層の融合の発生を減らすため、LDPEシュリンクフィルムは共押し出しされたポリプロピレン層をもまた含み得る。しかし、これらの一般的に使用されるLDPE又はLDPEに富んだシュリンクフィルムは様々な問題がある。特に、該シュリンクフィルムは多くの末端用途に対して不十分な機械的強度を有し、シュリンク過程の間のホール形成の発生は望ましくないほど高く、シュリンクフィルムの保持力は望ま

50

しくないほど低い。

【0004】

シュリンクフィルムは、押出された円筒をフィルムにブローし、望まれる配向をフィルム内に達成する、即ち冷却されたフィルムへ応力を形成するために施与された圧力の差で、環状のダイを通しての押出によって製造される。熱処理は応力緩和及びその結果収縮をもたらす。収縮の大部分は、フィルムが熱処理の間のその最も熱い状態（一般的に約120～130）にある間に起きる；しかしフィルムは冷却しながら、収縮し続ける。これらはそれぞれ熱収縮及び常温収縮と呼ばれ、ポリマーがシュリンクフィルムの基本材料として十分に機能するために、それは熱収縮段階、常温収縮段階、及びポスト収縮段階の様々な要求（溶融強さ、常温強さ、及び他の機械的特性に関する要求）を満足しなければならない。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

我々は、特に高い分子量分布（MWD）を有し、エチレンホモポリマー及びエチレンコポリマーを含む直線状低密度ポリエチレン（LLDPE）による、相対的に薄いシュリンクフィルムの場合、これらの要求が特に十分に満たされることを今見出した。（用語MWDはポリマーの重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）間の比（ M_w/M_n ）を指す）。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

このように1つの特徴から見ると本発明は、5～500 μm 、例えば20～120 μm 、好ましくは30～110 μm 、特に40～100 μm の厚さの低密度ポリエチレンフィルムを含むシュリンクフィルムであって、該低密度ポリエチレンが、5～40、好ましくは10～35の範囲における分子量分布、及び100kD、例えば150～300kD（より好ましくは200～280kD、及び特に230より大きい、例えば230～270kD）の重量平均分子量を有するエチレンホモポリマー-エチレンコポリマー混合物を含むことを特徴とするシュリンクフィルムを提供する。

20

【0007】

もう1つの特徴から見ると本発明は、5～40の範囲の分子量分布、及び少なくとも100kDの重量平均分子量を有するポリエチレン組成物のシュリンクフィルムの製造における使用を提供する。

30

【0008】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、該ホモポリマー成分は好ましくはコポリマー成分より高い密度及び低い重量平均分子量を有する。一般的に、ホモポリマー成分の密度は、960～980 kg/m^3 の範囲にあるべきであり、一方コポリマーの密度は890～920 kg/m^3 の範囲にあるべきである。ホモポリマー-コポリマーの混合物の全体の密度は、好ましくは920～945 kg/m^3 、例えば925～935 kg/m^3 の範囲、特に930 kg/m^3 である。

【0009】

混合物中のホモポリマー成分：コポリマー成分の比は、広く変動し得る。しかし好ましくは、（重量による）比は、1：10～10：1のホモポリマー：コポリマー、特に1：5～5：1、例えば1：3～3：1の間である。最も好ましい実施態様においては、混合物中に40～60%のホモポリマー：60～40%の共重合体があるべきである。特に好ましい比は、少し過剰のホモポリマーである。

40

【0010】

本発明のシュリンクフィルムは、もし所望されるならば、例えば上で挙げられたポリプロピレンの保護層及びホモポリマー-コポリマー混合物層を取り入れた多層フィルムであり得る。この層はホモポリマー-コポリマー混合物以外に他の成分、例えば着色剤、他のポリマー等をもまた含み得る。しかし一般的にそのような他の成分は、ホモポリマー-コポリマー混合物層中の40重量%以下、より好ましくは25重量%以下、特に10重量%以下しか構成しない。しかしより好ましくは、ホモポリマー-コポリマー混合物の層は、い

50

かなるさらなるポリマーをも5重量%以下しか含まず、理想的にはこの層は基本的にホモポリマーのコポリマーに対する混合物からなる。

【0011】

従って更なる特徴から見ると本発明は、ポリマーの含有量が少なくとも95重量%、好ましくは少なくとも99重量%であるところの熱収縮可能なポリエチレン層を含み、5~40の範囲の分子量分布及び少なくとも100kD(より好ましくは150~300kD、例えば200~280kD、及び特に230~270kD)の数平均分子量を有するエチレンホモポリマー-エチレンコポリマー混合物を含むシュリンクフィルムを提供する。

【0012】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、ホモポリマー-コポリマー混合物層の厚さ(即ちシュリンクしていないフィルムの厚さ)は、これが一層又は多層構造の一部を形成するかどうかによって依存して変わる。しかし、好ましい厚さは、特にホモポリマー/コポリマー混合物層が多層フィルムの一部を形成するときは、20~200 μ m、より好ましくは40~110 μ mである。従って本発明のフィルムは特に例えば1500kgまでの荷物を運搬するパレットを包装すること、又は例えば荷物毎に750kg未満、より好ましくは50kg未満の重量を有する相対的に小さい荷物を包装することに特に適する。そのような荷物の例は、雑誌、本、瓶、瓶のセット(例えば1セット中に2~12本を有する瓶のセット)等を含む。

10

【0013】

本発明のシュリンクフィルムは、フィルム収縮操作の間におけるその性能に関してだけでなく、収縮されたフィルム自身の機械的特性に関してでもまた特に良好な特性を有する。かくして、シュリンクフィルムは非常に低い熱収縮力及び非常に高い常温収縮力の特に有益な組み合わせを有する。該低い熱収縮力は収縮操作の間のホールの形成(慣用のシュリンクフィルムの主な問題点)を減少させるのに役立つ、高い常温収縮力は優れた保持特性を提供し、すなわちシュリンク包装された製品を安定化させるのに役立つ。さらに、収縮されたフィルムは特に非常に低温において慣用のシュリンクフィルムに対して改善された機械的特性(例えば落槍及び引張強さ)を有する。その結果、本発明のシュリンクフィルムは、輸送又は貯蔵の間に低温に曝される製品の梱包における使用に特に適している。収縮されたフィルムの優れた機械的特性は、少なくとも部分的にはポリマーがコポリマー-コポリマーの混合物であるよりむしろホモポリマー-コポリマー混合物であるという事実から生じると考えられる。シュリンク包装に関する、特性のこの組み合わせは予想外であり、かつ非常に有利である。

20

30

【0014】

ホモポリマー-コポリマー混合物のMWDは、シュリンクフィルムの所望される性質を達成することにおいて中心的なパラメーターである。5~40、好ましくは10~35の所望されるMWDは、ホモポリマー-コポリマー混合物の分子量の広い範囲を示す。好ましくはMWDは15~25の範囲である。そのようなMWDの値は、すべて本発明の範囲に該当すると考えられる種々の方法、例えば異なる分子量プロファイルを有する2以上のエチレンポリマーを混合することにより、多段階(例えば2以上の段階)のエチレン重合化を行い、そうすることにより異なる重合化段階等において異なる分子量プロファイルを有するポリエチレンを生成することにより達成されることができる。しかし特に好ましくはホモポリマー-コポリマー混合物は、好ましくは少なくとも1つはスラリーループ反応器であり、もう1つは気相反応器である、例えば国際特許出願国際公開92/12182号に記載されたような一連の種々の反応器を用いる多段階エチレン重合化により製造される。2段階の連続ループ反応器次に気相反応器が特に好ましい。エチレン重合化において使用される重合化触媒は所望される分子量プロファイルを有するポリエチレンを製造することのできる任意の触媒であり得るが、メタロセン、及びより特にチーグラ-ナッタ触媒が好まれ、特に不均一又は固定化された形におけるそのような触媒が好まれる。適切なエチレン重合化できるメタロセン及びチーグラ-ナッタ触媒は周知であり、例えば国際特許出願国際公開第98/46616号及び欧州特許出願公開第443374号において記載される。

40

50

【0015】

2段階重合化において2モードのポリマーとしてホモポリマー - コポリマー混合物が製造される場合、最初の段階の生成物は、好ましくは少なくとも 960 kg/m^3 （例えば $965 \sim 975 \text{ kg/m}^3$ ）の密度及び少なくとも 100 g/10分 の $\text{MFR}_{2.16}(190)$ （例えば $110 \sim 3000 \text{ g/10分}$ ）を有する低分子量を有し、2モードの生成物は好ましくは $920 \sim 945 \text{ kg/m}^3$ （例えば $923 \sim 935 \text{ kg/m}^3$ ）の密度、 $0.05 \sim 1.2 \text{ g/10分}$ の $\text{MFR}_{2.16}(190)$ （例えば $0.1 \sim 0.8 \text{ g/10分}$ ）、 $150000 \sim 300000 \text{ D}$ の重量平均分子量（好ましくは $200000 \sim 280000 \text{ D}$ 、より好ましくは $230000 \sim 270000 \text{ D}$ ）、及び $10 \sim 35$ の MWD （好ましくは $15 \sim 25$ ）を有する。

10

【0016】

240000 D の重量平均分子量、 0.2 g/10分 の $\text{MFR}_{2.16}(190)$ 、及び 22 の MWD を有するそのようなホモポリマー - コポリマー混合物は、スラリーループ反応器、続いて気相反応器を用いて、国際特許出願国際公開第99/41310号に記載される技術に従って製造され得る。

【0017】

そのような2段階重合化工程において、第1段階は、好ましくはエチレンホモ重合化であり、第2段階は共重合化である。

【0018】

コポリマーにおいて使用されるモノマーは、好ましくは $\text{C}_3 \sim 12$ オレフィン又は2以上の $\text{C}_3 \sim 12$ オレフィン、例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン及び1-デセンであり、1-ブテン及び1-ヘキセンが好ましい。本出願書類において使用される用語「コポリマー」はターポリマーもカバーすることが意図される。本発明における有益な好ましいターポリマーはエチレン/ブテン/ヘキセンターポリマーである。共重合化反応におけるモノマーの取り込みは、エチレンに対して好ましくは $2 \sim 10$ モル%、特に $4 \sim 8$ %である。

20

【0019】

ホモ重合化段階において、モノマーは添加されないが、エチレン源が、エチレンと共重合化可能な痕跡量の C_3 炭化水素を含み得、それは従ってエチレンホモポリマー中へ取り込まれうるということが理解される。それにもかかわらず産業界においては該ポリマー生成物はエチレンホモポリマーであると考えられる。

30

【0020】

ポリマー混合物を使用するフィルム形成のため、種々のポリマー成分がフィルムの押出及びブローの前に緊密に混合されることが重要である、なぜならそうでないと不均一性、例えばゲルがフィルムに現れるリスクがあるからである。従って特にホモポリマー - コポリマー混合物が混合により製造される場合、例えば2軸押出機、好ましくは逆回転押出機を用いて徹底的に成分を混合することが特に好ましい。

【0021】

本発明のホモポリマー - コポリマー混合物に取り込まれうる更なるポリマー物質の例は、エチレンホモ - 及びコ - ポリマー、高圧（HP）コポリマー（例えばエチルブチルアクリレート（EBA）、エチルメタクリレート（EMA）、及びエチルビニルアセテート（EVA）コポリマー）を含む。典型的には、これらは、ホモポリマー - コポリマー混合物層の約 40 %まで、より一般的には約 25 重量%まで、例えば $18 \sim 22$ 重量%まで含まれ得る。

40

【0022】

ポリマー、例えばLDPE、EMA、EVA、及びEBAの含有は、縦方向（MD）及び横方向（TD）のシュリンクフィルムの収縮挙動の釣り合いを取るために使用され得る。これらの中で、HPコポリマー、例えばEMA、EVA、及びEBAが好まれる、なぜなら弾性が改善され、衝撃強さが維持あるいは改善されるからである。

【0023】

50

本発明のシュリンクフィルムは、有利に多層フィルム、例えばラミネート又は共押し出しされた多層フィルムであり得る。これらの多層フィルムは慣用の技術により製造され得る。該層（線状低密度エチレンホモポリマー - エチレンコポリマー混合物層以外の層）は例えばLDPE、チーグラ - ナッタLLDPE、メタロセンLLDPE、エチレンコポリマー、ポリプロピレン及び不織構造（non-woven fabric）を含み得る。

【0024】

外部のポリプロピレン及び構造層（fabric layer）が、シュリンクフィルムにより梱包されているものへの融合又は害を防ぐために使用され得る。

【0025】

本発明のシュリンクフィルムは典型的には、環状ダイを通しての伸張、泡を形成することによる管状フィルムへのブロー、固化後に該泡がニップローラーの間でつぶされることにより製造される。このフィルムは次に切り取られ、切断あるいは所望されるように変えられる（例えばガセット化される）ことができる。慣用のシュリンクフィルム製造技術はこの点において使用され得る。典型的にはホモポリマー - コポリマー混合物層は160 ~ 240 の範囲の温度においてダイを通して押出され、10 ~ 50 の温度においてガス（一般的に空気）をブローすることにより冷却され、ダイの直径の2 ~ 8倍のフロストライン高さを提供する。つりあいの取れた収縮挙動を得るために、ブローアッププレシオは一般的に相対的に高いべきであり、例えば2 ~ 5の範囲であるべきである。

10

【0026】

本発明のシュリンクフィルムはもちろん物、例えば本、雑誌、瓶、等を梱包あるいは包むために使用され得、このことは、本発明のさらなる特徴を形成する。

20

【0027】

従ってさらなる特徴から見ると本発明は、シュリンクフィルムを物について施与すること、及びそこへ熱を施与することにより該フィルムを収縮させることを含む方法であって、該フィルムが本発明に従うシュリンクフィルムであることを特徴とする方法を提供する。

【0028】

更なる特徴から見ると、本発明は本発明に従うシュリンクフィルムでシュリンク包装された物体を提供する。

【0029】

本発明のシュリンクフィルムは、改善された機械的特性及びシュリンク特性の特定の組み合わせにおいて先行技術のシュリンクフィルムから区別される。フィルム形成工程の間に、高度のポリマー鎖の絡み合いが起きて、シュリンクフィルムにおける増加された強さ、及び改善された収縮特性を付与する高度に配向された構造をもたらす。従って本発明のフィルムは以下の有利な性質：収縮の間のホール形成を減らす低い溶融応力（低い熱収縮力）；高い常温収縮力、それにより包装された物の収縮されたフィルムによるよりよい保持をもたらす；より要求の高い製品（例えば鋭い刃の製品）がシュリンク包装されることを許す、及び/又はより薄いフィルムが使用されることを許す（その結果ポリマーラッピングの量が減らされることを許す）シュリンクフィルムの改善された機械的特質；及びつや消しの表面、を示す。フィルムのつや消しの表面はそのような性質を達成するための添加剤の使用を必要とすることなしにブロッキングを起こさない（non-blocking）低摩擦表面を提供し、フィルムをより扱いやすくし、シュリンクラッピングのフィルム供給工程の間にそれを開き易くする。従って該フィルムは自動化された工程においてより使用し易い。

30

40

【0030】

従って厚さが150 μm の単層シュリンクフィルムの場合、以下の性質が好ましい：

落槍：少なくとも650 g / 50 %

引裂抵抗：縦方向において少なくとも10 N

常温収縮力：少なくとも350 g、好ましくは縦方向横方向の両方において少なくとも400 g

熱収縮力：縦方向横方向の両方において8g未満。

【0031】

50

さらに本発明のすべてのシュリンクフィルムに対して、横方向における収縮は好ましくは少なくとも15%、例えば少なくとも20%であるべきである。

【0032】

本発明のシュリンクフィルムの落槍値は際立っており、シュリンクフィルムにおいてそのように高い落槍値はこれまで観察されることがなかった。かくして、いっそう更なる特徴から見ると、本発明はポリオレフィンシュリンクフィルム、例えば5以上、好ましくは5.5以上、特に6以上の落槍値(g)/フィルム厚さ(μm)を有するポリエチレンシュリンクフィルムを提供する。従って実施例のフィルム5は700/115 = 6.09 g/μmの落槍値(g)/フィルム厚さ(μm)を有する。

【0033】

この実施態様におけるシュリンクフィルムは好ましくはエチレンホモポリマー/コポリマー混合物、特にその分子量分布が5~40の範囲にあり、その重量平均分子量が少なくとも100kDであるところのものを含む。そのようなシュリンクフィルムは好ましくは単層である。

【0034】

我々は、単層の(unilamellar)形態(即ち多層又はラミネート形よりむしろ単層)においてホモポリマー-コポリマー混合物を用いて形成されるシュリンクフィルムが、小さいそして大きいもの及び物の集合をシュリンク包装するために使用され得ることをもまた見出した。したがって更なる特徴から見ると、本発明は、単層ポリエチレンシュリンクフィルムであって、該ポリエチレンが5~40の範囲の分子量分布、少なくとも100kD(より好ましくは200~280kD、及び特に230~270kD)の重量平均分子量を有するエチレンホモポリマー-エチレンコポリマー混合物を含むことを特徴とするシュリンクフィルムを提供する。そのようなフィルムは典型的には5~500μm、例えば100~200μmの厚さを有する。

【0035】

本発明は以下の非制限的な実施例を参照して今、さらに記載される。

【0036】

本出願書類において言及された様々な用語及び性質は以下のように定義される、又は決められる。

【0037】

分子量分布(MWD):これはMw/Mnとして定義され、ここでMwは重量平均分子量(ドルトンで表される)であり、Mnは数平均分子量(ドルトンで表される)である。これらはゲル浸透クロマトグラフィーにより決められる。

【0038】

MFR_{2.16}及びMFR_{2.16}はISO 1133に従って190において測定されたメルトフローレートである。

【0039】

密度はISO 1183に従って測定される。

【0040】

熱収縮力及び常温収縮力は以下の方法において縦方向(MD)及び横方向(TD)の両方において測定された。15mm幅及び200mmの長さの片がMD及びTDの両方においてフィルム試料から切り取られる。ジョーの間隔が100mmであり、かつ実際の力が零であるように、試料は引張セルのジョーにきつく搭載される。次に、力が測定される間、試料は1分間閉じられたチェンバーの中で250において熱空気に曝される。最大の力が記録され、熱収縮力を表す。引張力を記録することを続けている間に、熱い空気のチェンバーははずされる。最大の力が再び記録され、この2番目の最大値は常温収縮力を表す。

【0041】

収縮は以下の方法で、縦方向(MD)及び横方向(TD)の両方において測定される。10mm幅及び50mm長さ(Li)の片がMD及びTDの両方においてフィルム試料から

10

20

30

40

50

切り取られる。試料は予備加熱されたタルクベッドの上に置かれ、160 において加熱されたオープン中で循環する空気に2分間暴露される。熱暴露の後、試料の残された長さ (L_s) が測定される。

【0042】

MDにおける収縮の計算(縦方向/%)

【数1】

$$\frac{L_i MD - L_s MD}{L_i MD} \times 100$$

10

【0043】

TDにおける収縮の計算(横方向%)

【数2】

$$\frac{L_i TD - L_s TD}{L_i TD} \times 100$$

ここで、 $L_i MD$ = 初期の縦方向試料長さ

20

$L_s MD$ = 収縮後の縦方向試料長さ

$L_i TD$ = 初期の横方向試料長さ

$L_s TD$ = 収縮後の横方向試料長さ

【0044】

熱収縮力及び常温収縮力の計算(MD及びTD)

$$S = F / A$$

ここで S = 収縮応力 (p / mm^2)

F = 収縮応力 (p)

$A = t \times b$ (mm^2)

$b = 15 mm$

30

t = 同じ試料についての3つの測定からの平均厚さ (mm)

【0045】

耐衝撃力(落槍について測定される($g / 50\%$))

落槍はISO 7765-1、方法「A」を用いて測定される。38mmの直径半球形のヘッドを有する落槍が0.66mの高さから穴の上へ留められたフィルムの上に落とされる。もし試料が落ちたら、落槍の重さが減らされ、もし落ちなかったら重さは増加される。少なくとも20の試料が試験される。試料の50%の落下をもたらす重さが計算される。

【0046】

破壊抵抗(23、-20、及び-40におけるボール破壊において測定された(エネルギー/J))

40

該方法はASTM D 5748に従う。破壊特性(抵抗、破壊するためのエネルギー、侵入距離)が所定の速度(250mm/分)においてプローブ(直径19mm)の侵入に対するフィルムの耐性により測定された。

【0047】

引裂抵抗(エルメンダルフ引裂(N)として測定される)

引裂強さはISO 6383法を用いて測定される。引裂きをフィルム試料に渡って広げるために必要とされる力は振り子装置を用いて測定される。振り子は重力の下、弧を通して揺れ、プレカットされたスリットから試料を引裂く。試料は1つの辺上で振り子により、そして他の辺上で固定されたクランプにより固定される。引裂き強さは試料を引裂くために必要とされる力である。

50

【0048】

フィルム厚さのプロファイル（2 - シグマ / %）

実験室において、フィルム厚さのプロファイルが、オクタゴンプロセステクノロジー社（Octagon Process Technology）製の非接触式（静電容量式）測定（センサー）システム（non-touchable (capacitive) measuring (sensor) system）により測定される。この測定から、平均厚さ、最小 / 最大の厚さ、標準偏差及び2シグマとして表される計算された公差をもまた得ることができる。

【0049】

外部摩擦及び内部摩擦（摩擦係数（cof））

摩擦はISO 8295に従って測定される。定義によるとそれは互いに接触している2つの面の間の滑りに対する抵抗である。滑り運動が始まる瞬間に克服されなければならない静止摩擦、及び所定の速度で滑り運動の間に持続する運動摩擦は区別される。

10

【実施例1】

【0050】

シュリンクフィルム

厚さ150 μm の3枚のシュリンクフィルムが慣用のフィルム押出機を用いて単層のフィルムとしてブローフィルム押出により製造された。押出機は直径200 mm及びダイギャップ1 mmのダイを装備された。フィルムブローは、200 の押出温度、1 : 3のブローアップレシオ、及び900 mmのフロストライン高さにおいて行われた。フィルム1は0.3 g / 10分の $\text{MFR}_{2.16}$ （190 ）及び923 kg/m^3 の密度を有するLDPE（ボレアリスA / Sから入手可能なFA3220）を用いて製造された。フィルム2は、コモノマーとして1 - オクテンを有する溶液法において製造された、60重量%のLDPE（FA3220）及び40重量%のLLDPE混合物（1.0 g / 10分の $\text{MFR}_{2.16}$ （190 ）及び919 kg/m^3 の密度）から製造された。フィルム3は、931 kg/m^3 の密度、240 kDの M_w 、0.2 g / 10分の $\text{MFR}_{2.16}$ （190 ）、及びMWD2.2を有する、スラリーループ反応器、続いて気相反応器を使用して、国際特許出願国際公開第99 / 41310号の技術に従って製造された、本発明に従う広いMWDホモポリマー - コポリマー混合物を用いて製造された。

20

【0051】

フィルム3のポリマーは300 g / 10分の $\text{MFR}_{2.16}$ （190 ）及び970 kg/m^3 の密度を有する低分子量ホモポリマーフラクションを59%、及び<3 g / 10分の $\text{MFR}_{2.16}$ （190 ）及び<905 kg/m^3 の密度を有する高分子量コポリマーフラクションを41重量%含んでいた。3枚のフィルムの収縮及び機械的特性が測定され、結果は下の表1に述べられる。

30

【0052】

【表 1】

表1

	フィルム1	フィルム2	フィルム3*
フィルムの厚さ [μm]	150	150	150
押出温度 [$^{\circ}\text{C}$]	200	200	200
ブローアップレシオ (BUR) [1:x]	3	3	3
フロストライン高さ (FLH) [mm]	900	900	900
1%割線モジュラス縦方向 [MPa]	160	160	300
1%割線モジュラス横方向 [MPa]	170	160	330
160 $^{\circ}\text{C}$ の自由収縮縦方向 [%]	67	64	46
160 $^{\circ}\text{C}$ の自由収縮横方向 [%]	38	30	20
熱収縮力縦方向 [g]	19	11	5
熱収縮力横方向 [g]	5	2	1
常温収縮力縦方向 [g]	340	320	500
常温収縮力横方向 [g]	300	330	500
落槍指数 [g/50%]	590	640	950
引裂抵抗縦方向 [N]	3.4	8.5	20

* 本発明のフィルム

【実施例 2】

【0053】

シュリンクフィルム

厚さ 115 μm の 2 枚のシュリンクフィルムが慣用のフィルム押出機で共押しされたフィルムとしてブローフィルム押出により製造された。共押しラインは 3 つの押し機及び 200 mm のダイ直径及び 1.0 mm のダイギャップを有するダイが装備された。フィルムブローは 200 の温度において 1 : 3.8 のブローアップレシオ及び 900 mm のフロストライン高さで行われた。

【0054】

フィルム 4 は、フィルム 1 と同じ物質から成る 3 つすべての層で製造された。フィルム 5 は、フィルム 1 と同じ物質から成る外層、及びフィルム 3 と同じ物質からなる内層で製造された。フィルム 5 の層分布は 30 / 40 / 30 % (重量 / 重量 / 重量) であった。該 2 枚のフィルムの収縮及び機械的特性が測定され、結果は下の表 2 に記載される。

【0055】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	フィルム4	フィルム5*
フィルムの厚さ [μm]	115	115
押出温度 [$^{\circ}\text{C}$]	200	200
ブローアップレシオ (BUR) [1:x]	3.8	3.8
フロストライン高さ (FLH) [mm]	900	900
1%割線モジュラス縦方向 [MPa]	150	220
1%割線モジュラス横方向 [MPa]	160	250
160 $^{\circ}\text{C}$ の自由収縮縦方向 [%]	70	60
160 $^{\circ}\text{C}$ の自由収縮横方向 [%]	48	36
熱収縮力縦方向 [g]	18	5
熱収縮力横方向 [g]	6	2
常温収縮力縦方向 [g]	260	350
常温収縮力横方向 [g]	250	340
落槍指数 [g/50%]	570	700
引裂抵抗縦方向 [N]	3.2	11.8

*本発明のフィルム

10

20

30

【実施例 3】

【0056】

シュリンクフィルム

厚さ 50 μm の 3 枚のシュリンクフィルムが慣用のフィルム押出機で共押しされたフィルムとしてブローフィルム押出により製造された。共押しラインは 3 つの押し機及び 200 mm のダイ直径及び 1.0 mm のダイギャップを有するダイが装備された。フィルムブローは 200 の温度において 1 : 3 のブローアップレシオ及び 900 mm のフロストライン高さで行われた。

【0057】

フィルム 6 は、すべての層において同じ物質、即ち 0.7 g / 10 分の $\text{MFR}_{2.16}$ (190) 及び 927 kg / m^3 の密度を有する LDPE で、管型高压法 (tubular high pressure process) を用いて製造された。

40

【0058】

フィルム 7 は、フィルム 6 と同じ物質から成る表面層で製造され、コア層はフィルム 3 に使用された物質で製造された。このフィルムの層分布は 25 / 50 / 25 % (重量 / 重量 / 重量) であった。

【0059】

フィルム 8 はすべての層において同じ物質、即ちフィルム 3 に使用された物質で製造された。3 枚のフィルムの収縮及び機械的特性が測定され、下の表 3 に記載される。

50

【 0 0 6 0 】

【 表 3 】

表3

	フィルム6	フィルム7*	フィルム8*
フィルムの厚さ [μm]	50	50	50
押出温度 [$^{\circ}\text{C}$]	200	200	200
ブローアップレシオ (BUR) [1:x]	3	3	3
フロストライン高さ (FLH) [mm]	900	900	900
引張強さ縦方向 [MPa]	32	48	57
引張強さ横方向 [MPa]	27	38	44
1%割線モジュラス縦方向 [MPa]	205	250	290
1%割線モジュラス横方向 [MPa]	215	290	370
160 $^{\circ}\text{C}$ の自由収縮縦方向 [%]	78	76	74
160 $^{\circ}\text{C}$ の自由収縮横方向 [%]	26	18	16
熱収縮力縦方向 [KPa]	145	84	84
熱収縮力横方向 [KPa]	11	5	0
常温収縮力縦方向 [KPa]	1850	2070	2520
常温収縮力横方向 [KPa]	1400	1350	2010
落槍指数 [g/50%]	120	340	270
破壊、合計エネルギー [J]	3.3	6.0	4.6
引裂抵抗縦方向 [N]	2.4	1.5	1.5
ヘイズ [%]	6.8	9.9	86
光沢 [%]	105	104	6.6

*本発明のフィルム

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 03/03223
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/04 C08L23/08 C08F297/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 03902 A (CHUM PAK WING STEVE ;SEHANOBIISH KALYAN (US); DOW CHEMICAL CO (US);) 28 January 1999 (1999-01-28) page 25, line 26; example 2; tables 1,4,5	1
A	EP 0 404 368 A (UNIPLAST IND INC) 27 December 1990 (1990-12-27) the whole document	1-25
A	GB 2 097 324 A (DU PONT) 3 November 1982 (1982-11-03) the whole document	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 November 2003		Date of mailing of the international search report 02/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/GB 03/03223

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9903902	A	28-01-1999	AT 223445 T	15-09-2002
			AU 744972 B2	07-03-2002
			AU 8286298 A	10-02-1999
			BR 9810771 A	30-10-2001
			CN 1265119 T	30-08-2000
			DE 69807702 D1	10-10-2002
			DE 69807702 T2	02-01-2003
			EP 0996651 A1	03-05-2000
			ES 2178232 T3	16-12-2002
			JP 2001512147 T	21-08-2001
			NO 20000279 A	20-03-2000
			PL 338511 A1	06-11-2000
			TR 200000180 T2	21-06-2000
			WO 9903902 A1	28-01-1999
			US 6319989 B1	20-11-2001
			US 6451916 B1	17-09-2002
			ZA 9806434 A	20-01-2000
HU 0003291 A2	28-12-2000			
EP 0404368	A	27-12-1990	EP 0404368 A2	27-12-1990
			PT 94246 A	08-02-1991
GB 2097324	A	03-11-1982	BE 892927 A1	22-10-1982
			CA 1174423 A1	18-09-1984
			DE 3215120 A1	09-12-1982
			FR 2504537 A1	29-10-1982
			IT 1151736 B	24-12-1986
			JP 1688905 C	11-08-1992
			JP 3054048 B	19-08-1991
			JP 57181828 A	09-11-1982
			NL 8201675 A ,C	16-11-1982
			US 4597920 A	01-07-1986

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 10/02	C 0 8 F 10/02	4 J 1 0 0
// B 2 9 K 23:00	B 2 9 K 23:00	
B 2 9 K 105:02	B 2 9 K 105:02	

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW

(72) 発明者 ボルヴ, クイチル, ラーセン
ノルウェー国, スタテーレ, カルリアセン 2 3

(72) 発明者 ヨハンセン, ゲイル, モルテン
ノルウェー国, 3 9 6 0 スタテーレ, ポレアリス エイエス(番地なし)

Fターム(参考) 3E067 AA12 AA21 AA24 AC01 AC03 BA18A BB15A CA01 FB01
3E086 AD16 BA02 BA15 BB67
4F100 AK04A AK04B AK04C AK62A AK62B AK62C AK65A AK65B AK65C AL01A
AL01B AL01C AL05A AL05B AL05C BA03 BA10A BA10C GB15 JA03
JA03A JA03B JA03C JA07A JA07B JA07C JA13A JA13B JA13C YY00A
YY00B YY00C
4F210 AA04 AA04E AE01 AG01 AG08 AH54 AR12 RA03 RC02 RG02
RG05 RG09 RG43
4J002 BB03W BB05X BP02X GG02
4J100 AA02P AA04Q AA07Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q CA01 CA04
CA05 DA01 DA05 DA12 DA15 JA57