

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-264246

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 2 9 C 55/28		B 2 9 C 55/28
C 0 8 F 10/02		C 0 8 F 10/02
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18 C E S
// C 0 8 F 4/649		C 0 8 F 4/649
210/16		210/16

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-93258

(22)出願日 平成9年(1997)3月27日

(71)出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社
東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72)発明者 足助 哲也

神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日
本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内

(72)発明者 鷹 敏雄

神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日
本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内

(72)発明者 朱 亦展

神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日
本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内

(74)代理人 弁理士 菊地 精一

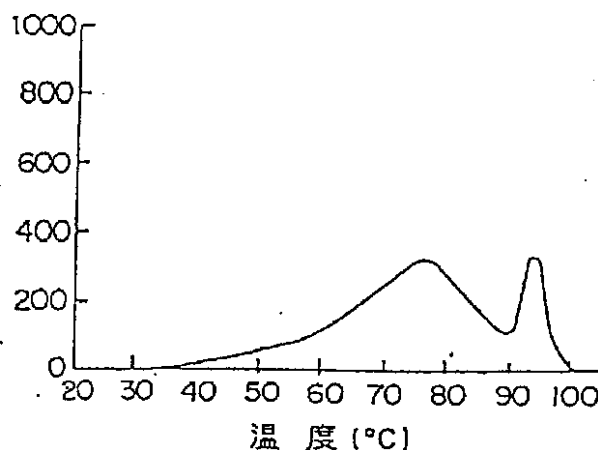
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インフレーションフィルムおよび該フィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 LLDPEやVLDPEの成形加工性の向上、溶融張力を高くしてインフレーション成形のバブルの安定化、並びに高い強度と縦・横方向の強度バランスに優れ、低温ヒートシール特性に優れたフィルムおよび該フィルムの製造方法の提供。

【解決手段】 ①d : 0.86 ~ 0.97 g / cm³、②MFR : 0.01 ~ 100 g / 10分、③Mw / Mn : 1.5 ~ 5.0、④Cb : 2.00以下の図1のようなTREF曲線を有するエチレン(共)重合体からなるフィルムであって、横方向の結晶ラメラに起因する長周期Lが175 ~ 215、TDの結晶ラメラの厚みが59 ~ 96、TDの非晶部の厚みが106 ~ 129、引裂強度が、MDで20 Kg f / cm以上、TDで60 Kg f / cm以上、ヒートシール温度が110以下、強度が0.6 Kg / mm幅以上であるインフレーションフィルム及びその製法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(イ)～(ニ)の要件を満足するエチレン(共)重合体からなるインフレーションフィルムであって、フィルム中の横方向(TD)に沿って形成された結晶ラメラに起因する長周期L(ラメラ間距離)が175～215オングストローム()、フィルム中のTDに沿って形成された結晶ラメラの厚みが59～96オングストローム()、フィルム中のTDに沿って形成された非晶部の厚みが106～129オングストローム()、フィルムの引裂強度が、縦方向(MD)で20Kg f/cm以上、TDで60Kg f/cm以上、フィルムのヒートシール温度が110以下、ヒートシール強度が0.6Kg/mm幅以上であることを特徴とするインフレーションフィルム。

- (イ)密度(d): 0.86～0.97g/cm³、
 (ロ)メルトフローレート(MFR): 0.01～100g/10分、
 (ハ)分子量分布(Mw/Mn): 1.5～5.0、
 (ニ)組成分布パラメーターCb: 2.00以下。

【請求項2】 下記(イ)～(ハ)の要件を満足するエチレン(共)重合体からなるインフレーションフィルムであって、フィルム中のTDに沿って形成された結晶ラメラに起因する長周期L(ラメラ間距離)が175～215オングストローム()、フィルム中のTDに沿って形成された結晶ラメラの厚みが59～96オングストローム()、フィルム中のTDに沿って形成された非晶部の厚みが106～129オングストローム()、フィルムの引裂強度が、縦方向(MD)で20Kg f/cm以上、TDで60Kg f/cm以上、フィルムのヒートシール温度が110以下、ヒートシール強度が

- 0.6Kg/15mm幅以上であることを特徴とするインフレーションフィルム。
 (イ)密度(d): 0.86～0.97g/cm³、
 (ロ)メルトフローレート(MFR): 0.01～100g/10分、
 (ハ)分子量分布(Mw/Mn): 1.5～5.0、
 (ニ)組成分布パラメーターCb: 1.08～2.00、

(ホ)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること、
 (ヘ)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度(d)及びメルトフローレート(MFR)が次の関係を満足すること、

- a) $d - 0.008 \log MFR > 0.93$ の場合 $X < 2.0$ 、
 b) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 、

【請求項3】 前記エチレン(共)重合体が、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族

の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと -オレフィンを(共)重合させて得られるエチレン(共)重合体である請求項1または2に記載のインフレーションフィルム。

【請求項4】 前記エチレン(共)重合体が、エチレンと1-ヘキセンを共重合させて得られるエチレン共重合体である請求項1～3のいずれかに記載のインフレーションフィルム。

【請求項5】 前記エチレン(共)重合体からなるインフレーションフィルムが120～180の範囲で成形してなる請求項1～4のいずれかに記載のインフレーションフィルム。

【請求項6】 下記(イ)～(ニ)の要件を満足するエチレン(共)重合体を用いて、引取速度を20～120m/分、ブローアップ比2～4、フロストライン100～700mmでインフレーションフィルム成形を行なうことを特徴とするインフレーションフィルムの成形方法。

- (イ)密度(d): 0.86～0.97g/cm³、
 (ロ)メルトフローレート(MFR): 0.01～100g/10分、
 (ハ)分子量分布(Mw/Mn): 1.5～5.0、
 (ニ)組成分布パラメーターCb: 2.00以下。

【請求項7】 下記(イ)～(ハ)の要件を満足するエチレン(共)重合体を用いて、引取速度を20～120m/分、ブローアップ比2～4、フロストライン100～700mmでインフレーションフィルム成形を行なうことを特徴とするインフレーションフィルムの成形方法。

- (イ)密度(d): 0.86～0.97g/cm³、
 (ロ)メルトフローレート(MFR): 0.01～100g/10分、
 (ハ)分子量分布(Mw/Mn): 1.5～5.0、
 (ニ)組成分布パラメーターCb: 1.08～2.00、

(ホ)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること、
 (ヘ)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度d及びMFR(メルトフローレート)が次の関係を満足すること、

- a) $d - 0.008 \log MFR > 0.93$ の場合 $X < 2.0$ 、
 b) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 。

【請求項8】 前記エチレン(共)重合体が、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと -オレフィンを(共)重合させて得られるエチレン(共)重合体である請求項6または7に記載の

インフレーションフィルムの製造方法。

【請求項9】 前記エチレン（共）重合体が、エチレンと1-ヘキセンを共重合させて得られるエチレン共重合体である請求項6～8のいずれかに記載のインフレーションフィルムの製造方法。

【請求項10】 前記エチレン（共）重合体からなるインフレーションフィルムが120～180の範囲で成形してなる請求項6～9のいずれかに記載のインフレーションフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種包装袋や包装材料として使用し得るインフレーションフィルムおよびそのフィルム製造方法に関し、特に高強度と縦横の強度バランスが良く低温ヒートシール性に優れたインフレーションフィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種包装袋や包装材料として使用し得るインフレーションフィルムとして高圧ラジカル法低密度ポリエチレン（LDPE）が汎用されている。しかしLDPEは、透明性等の光学的性質に優れたものの、耐衝撃性、引裂強度等の機械的性質に劣るという欠点を有している。一方、チーグラ系触媒等のイオン重合で得られる直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）は直鎖状の分子構造を有し、前記LDPEと比較すると耐衝撃性、引裂強度等の機械的性質に優れたという利点を有している。特に密度 0.94 g/cm^3 以下のLLDPEは、エチレンとモノマーである炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体からなり、前記HDPEと比較して柔軟性、耐衝撃性、耐クリープ性に優れ、またLDPEと比較して耐衝撃性、耐クリープ性に優れたため、包装材料、特にフィルム、ラミネーションなどの分野で広く用いられている。

【0003】しかしながら、フィルム材料としてのLLDPEは、LDPEと比較して溶融時における流動性が悪く、成形加工性に劣るという問題を有している。すなわち、LLDPEは、流動時のニュートン性が極めて高く、高せん断速度領域において、せん断応力が大きく、かつ成形時にメルトフラクチャーを生じ易いため高速成形性に劣るとともに、成形加工時に流動のための所要エネルギーが大きいという問題がある。また、LLDPEは、溶融伸張変形時の抵抗力、すなわち、溶融張力（メルトテンション）が極めて小さく、このためインフレーション成形時にバブルを安定的に膨張することができないという欠点を有している。このような問題点を解決するためにLLDPEに10～30重量%のLDPEを配合してフィルム成形が行なわれている。しかしながら、LLDPEにLDPEを配合すると流動性あるいはメルトテンションは多少改善されるものの、流動方向へ

の結晶配向が著しく進行することおよび両ポリエチレン分子の混和性、分散性の低下により、LLDPEが本来有している機械的強度や、縦・横方向の強度バランスが得られないという新たな問題点が生じる。また、自動製袋機等に使用するフィルムでは、より高速化が要求され、一層の低温ヒートシール特性に優れたフィルムが要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、高い強度と縦・横方向の強度バランスに優れ、低温ヒートシール特性に優れたフィルムおよび該フィルムの製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) 下記(イ)～(二)の要件を満足するエチレン（共）重合体からなるインフレーションフィルムであって、フィルム中の横方向（TD）に沿って形成された結晶ラメラに起因する長周期L（ラメラ間距離）が175～215オングストローム（ \AA ）、フィルム中のTDに沿って形成された結晶ラメラの厚みが59～96オングストローム（ \AA ）、フィルム中のTDに沿って形成された非晶部の厚みが106～129オングストローム（ \AA ）、

フィルムの引裂強度が、縦方向（MD）で20Kgf/cm以上、TDで60Kgf/cm以上、フィルムのヒートシール温度が110以下、ヒートシール強度が0.6Kg/mm幅以上であるインフレーションフィルム、

(イ) 密度（d）： $0.86 \sim 0.97\text{ g/cm}^3$ 、
(ロ) メルトフローレート（MFR）： $0.01 \sim 100\text{ g/10分}$ 、

(ハ) 分子量分布（Mw/Mn）： $1.5 \sim 5.0$ 、
(ニ) 組成分布パラメーターCb： 2.00 以下。

(2) 下記(イ)～(ハ)の要件を満足するエチレン（共）重合体からなるインフレーションフィルムであって、フィルム中のTDに沿って形成された結晶ラメラに起因する長周期L（ラメラ間距離）が175～215オングストローム（ \AA ）、フィルム中のTDに沿って形成された結晶ラメラの厚みが59～96オングストローム（ \AA ）、フィルム中のTDに沿って形成された非晶部の厚みが106～129オングストローム（ \AA ）、フィルムの引裂強度が、縦方向（MD）で20Kgf/cm以上、TDで60Kgf/cm以上、フィルムのヒートシール温度が110以下、ヒートシール強度が0.6Kg/15mm幅以上であることを特徴とするインフレーションフィルム、

(イ) 密度（d）： $0.86 \sim 0.97\text{ g/cm}^3$ 、
(ロ) メルトフローレート（MFR）： $0.01 \sim 100\text{ g/10分}$ 、

(ハ) 分子量分布（Mw/Mn）： $1.5 \sim 5.0$ 、

(ニ)組成分布パラメーターC b : 1.08 ~ 2.00、

(ホ)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること、

(ヘ)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度(d)及びメルトフローレート(MFR)が次の関係を満足すること、

a) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 2.0$ 、

b) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 、

(3)前記エチレン(共)重合体が、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと-オレフィンを(共)重合させて得られるエチレン(共)重合体である(1)または(2)に記載のインフレーションフィルム、

(4)前記エチレン(共)重合体が、エチレンと1-ヘキセンを共重合させて得られるエチレン共重合体である(1)~(3)のいずれかに記載のインフレーションフィルム、

(5)前記エチレン(共)重合体からなるインフレーションフィルムが120~180の範囲で成形してなる(1)~(4)のいずれかに記載のインフレーションフィルム、

【0006】(6)下記(イ)~(ニ)の要件を満足するエチレン(共)重合体を用いて、引取速度を20~120m/分、ブローアップ比2~4、フロストライン100~700mmでインフレーションフィルム成形を行なうインフレーションフィルムの成形方法、

(イ)密度(d): 0.86 ~ 0.97 g/cm³、
 (ロ)メルトフローレート(MFR): 0.01~100g/10分、

(ハ)分子量分布(Mw/Mn): 1.5~5.0、

(ニ)組成分布パラメーターC b : 2.00以下。

(7)下記(イ)~(ヘ)の要件を満足するエチレン(共)重合体を用いて、引取速度を20~120m/分、ブローアップ比2~4、フロストライン100~700mmでインフレーションフィルム成形を行なうインフレーションフィルムの成形方法、

(イ)密度(d): 0.86 ~ 0.97 g/cm³、
 (ロ)メルトフローレート(MFR): 0.01~100g/10分、

(ハ)分子量分布(Mw/Mn): 1.5~5.0、

(ニ)組成分布パラメーターC b : 1.08 ~ 2.00、

(ホ)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること、

(ヘ)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB

B)可溶分量X(wt%)と密度d及びMFR(メルトフローレート)が次の関係を満足すること、

a) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 2.0$ 、

b) $d - 0.008 \log MFR < 0.93$ の場合
 $X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log MFR)^2 + 2.0$ 。

(8)前記エチレン(共)重合体が、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと-オレフィンを(共)重合させて得られるエチレン(共)重合体である(6)または(7)に記載のインフレーションフィルムの製造方法、

(9)前記エチレン(共)重合体が、エチレンと1-ヘキセンを共重合させて得られるエチレン共重合体である(6)~(8)のいずれかに記載のインフレーションフィルムの製造方法、及び

(10)前記エチレン(共)重合体からなるインフレーションフィルムが120~180の範囲で成形してなる(6)~(9)のいずれかに記載のインフレーションフィルムの製造方法を開発することにより上記の課題を解決した。

【0007】以下本発明を更に詳述する。本発明のエチレン(共)重合体とは、エチレン単独重合体またはエチレン・-オレフィン共重合体であって、エチレンまたはエチレンと炭素数3~20の-オレフィンとの(共)重合させることにより得られる下記(イ)~(ニ)の要件、

(イ)密度が0.86 ~ 0.97 g/cm³

(ロ)メルトフローレート0.01~100g/10分

(ハ)分子量分布(Mw/Mn)が1.5~5.0

(ニ)組成分布パラメーターC b が2.00以下

を満足するエチレン(共)重合体である。

【0008】上記本発明のエチレン(共)重合体の-オレフィンとは、炭素数が3~20、好ましくは3~12のものであり、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられ、とりわけ1-ヘキセンとの共重合体は、低温ヒートシール性、機械的強度、光学特性等のバランスが良好であり、最も好ましいものである。また、これらの-オレフィンの含有量は、合計で通常30モル%以下、好ましくは3~20モル%以下の範囲で選択されることが望ましい。

【0009】また本発明のエチレン(共)重合体の(イ)密度は0.86~0.97 g/cm³、好ましくは0.89~0.95 g/cm³、さらに好ましくは0.9 ~ 0.94 g/cm³の範囲であり、(ロ)メルトフローレート(以下MFRと称す)は0.01~100g/分、好ましくは0.1~50g/分、さらに好ま

しくは0.5~40g/10分の範囲である。密度が0.86g/cm³未満のものは柔らかすぎて、剛性、耐熱性が不良となり、抗ブロッキング性が劣るものとなる。また0.97g/cm³を超えると硬すぎて、引裂強度、衝撃強度等が低くなる。MFRが0.01g/10分未満では加工性が不良となり、100g/10分を越えると強度が弱いものとなる。

【0010】本発明のエチレン(共)重合体の(八)Mw/Mnは、1.5~5.0の範囲、好ましくは1.6~4.5、さらに好ましくは1.7~4.0の範囲である。上記Mw/Mnが1.5未満では成形加工性が劣り、5.0を超えるものは耐衝撃性が劣る。一般にエチレン(共)重合体の分子量分布(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求め、それらの比(Mw/Mn)を算出することにより求めることができる。

【0011】本発明のエチレン(共)重合体の(二)組成分布パラメーター(Cb)は2.00以下であり、組成分布パラメーター(Cb)が2.00より大きいとブロッキングしやすく、ヒートシール性も不良となり、また低分子量あるいは高分岐度成分の樹脂表面へのにじみ出しが多く衛生上の問題が生じる。

【0012】本発明のエチレン(共)重合体の(二)組成分布パラメーター(Cb)の測定法は下記の通りである。すなわち、酸化防止剤を加えたオルソジクロロベンゼン(ODCB)に試料を濃度が0.2重量%となるように135で加熱溶解した後、けい藻土(セライト545)を充填したカラムに移送した後、0.1/minの冷却速度で25まで冷却し、共重合体試料をセライト表面に沈着する。次に、この試料が沈着されているカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を5きざみに120まで段階的に昇温して行く。すると各温度に対応した溶出成分を含んだ溶液が採取される。この溶液にメタノールを加え、試料を沈澱後、ろ過、乾燥し、各温度における溶出試料を得る。各試料の、重量分率および分岐度(炭素数1000個あたりの分岐数)を測定する。分岐度は¹³C-NMRで測定し求める。

【0013】このような方法で30から90で採取した各フラクションについては次のような、分岐度の補正を行う。すなわち、溶出温度に対して測定した分岐度をプロットし、相関関係を最小自乗法で直線に近似し、検量線を作成する。この近似の相関係数は十分大きい。この検量線により求めた値を各フラクションの分岐度とする。なお、溶出温度95以上で採取したフラクションについては溶出温度と分岐度に必ずしも直線関係が成立しないのでこの補正は行わない。

【0014】次にそれぞれのフラクションの重量分率w_iを、溶出温度5当たりの分岐度b_iの変化量(b_i

- b_i-1)で割って相対濃度c_iを求め、分岐度に対して相対濃度をプロットし、組成分布曲線を得る。この組成分布曲線を一定の幅で分割し、次式より組成分布パラメーターCbを算出する。

【0015】

$$\text{【数1】 } Cb = \left[\frac{C_j b_j^2}{c_j b_j} \right] \times \left[\frac{c_j}{c_j b_j} \right]$$

【0016】ここで、c_jとb_jはそれぞれj番目の区分の相対濃度と分岐度である。組成分布パラメーターCbは試料の組成が均一である場合に1.0となり、組成分布が広がるに従って値が大きくなる。

【0017】なお、エチレン-オレフィン共重合体の組成分布を表現する方法は多くの提案がなされている。例えば特開昭60-88016号では、試料を溶剤分別して得た各分別試料の分岐数に対して、累積重量分率が特定の分布(対数正規分布)をすると仮定して数値処理を行い、重量平均分岐度(Cw)と数平均分岐度(Cn)の比を求めている。この近似計算は、試料の分岐数と累積重量分率が対数正規分布からずれると精度が下がり、市販のLLDPEについて測定を行うと相関係数R²はかなり低く、値の精度は充分でない。また、このCw/Cnの測定法および数値処理法は、本発明のCbのそれと異なるが、あえて数値の比較を行えば、Cw/Cnの値は、Cbよりかなり大きくなる。

【0018】本発明のエチレン(共)重合体は、前記(イ)~(二)のパラメータを満足することにより、本発明の目的とするインフレーションフィルムとして良好な性能を発揮するが、より好ましくは、下記(イ)~(ハ)の要件

(イ)密度が0.86~0.96g/cm³

(ロ)メルトフローレート0.01~100g/10分

(ハ)分子量分布(Mw/Mn)が1.5~5.0

(ニ)組成分布パラメーターCbが1.08~2.00

(ホ)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在すること

(ヘ)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度d及びMFR(メルトフローレート)が次の関係を満足すること

a) d - 0.008 logMFR < 0.93の場合

X < 2.0

b) d - 0.008 logMFR < 0.93の場合

X < 9.8 × 10³ × (0.9300 - d + 0.008 logMFR)² + 2.0を満足するエチレン(共)重合体を使用することが望ましい。

【0019】本発明のこの特殊なエチレン(共)重合体は、前記エチレン(共)重合体の(イ)~(ハ)の要件にさらに(ニ)~(ヘ)の要件を満足するものである。該特殊なエチレン(共)重合体の(二)組成分布パラメーターCbは、1.08~2.00の範囲であり、好ましくは1.10~1.80、より好ましくは1.15~

1.70の範囲であることが望ましい。

【0020】また、(ホ)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが実質的に複数個存在し、この複数のピークは望ましくは85から100の間に存在することが特に望ましい。このピークが存在するエチレン(共)重合体の場合には一般メタロセン系触媒で得られるものより製品の耐熱性が向上する。

【0021】上記本発明のエチレン(共)重合体は図1に示されるような連続昇温溶出分別法(TREF)により求めた溶出温度-溶出量曲線において実質的にピークが複数個の特殊な新規エチレン(共)重合体であり、図2に示されるような一般メタロセン系触媒、すなわち、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む少なくとも1種の触媒下の存在下で得られるエチレン(共)重合体である連続昇温溶出分別法(TREF)により求めた溶出温度-溶出量曲線において実質的にピークを1個有するエチレン(共)重合体とは明確に区別される。

【0022】本発明に関わるTREFの測定方法は下記の通りである。試料を酸化防止剤(例えば、ブチルヒドロキシトルエン)を加えたODCBに試料濃度が0.05重量%となるように加え、135で加熱溶解する。この試料溶液5mlを、ガラスビーズを充填したカラムに注入し、0.1/分の冷却速度で25まで冷却し、試料をガラスビーズ表面に沈着する。次に、このカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を50/hrの一定速度で昇温しながら、試料を順次溶出させる。この際、溶剤中に溶出する試料の濃度は、メチレンの非対称伸縮振動の波数 2925 cm^{-1} に対する吸収を赤外検出機で測定することにより連続的に検出される。この値から、溶液中のエチレン-オレフィン共重合体の濃度を定量分析し、溶出温度と溶出速度の関係を求める。TREF分析によれば、極少量の試料で、温度変化に対する溶出速度の変化を連続的に分析出来るため、分別法では検出できない比較的細かいピークの検出が可能である。

【0023】本発明のエチレン(共)重合体の(ヘ)25におけるオルソジクロロベンゼン(ODCB)可溶分量X(wt%)と密度dおよびMFR(メルトフローレート)の関係は、dおよびMFRの値が、 $d - 0.008 \log \text{MFR} < 0.93$ の場合は、Xは2重量%未満、好ましくは1重量%未満、 $d - 0.008 \log \text{MFR} < 0.93$ の場合は、

$$X < 9.8 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 2.0$$

好ましくは、

$$X < 7.4 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 1.0$$

より好ましくは、

$$X < 5.6 \times 10^3 \times (0.9300 - d + 0.008 \log \text{MFR})^2 + 0.5$$

の関係を満足していることが望ましい。

【0024】上記25におけるODCB可溶分量は、下記の方法により測定する。試料0.5gを20mlのODCBにて135で2時間加熱し、試料を完全に溶解した後、25まで冷却する。この溶液を25で一晩放置後、テフロン製フィルターでろ過した液を採取する。このろ液のメチレンの非対称伸縮振動の波数 2925 cm^{-1} 付近の吸収ピーク面積を求め、予め作成した検量線により試料濃度を算出する。この値より、25におけるODCB可溶分量が求まる。

【0025】25におけるODCB可溶分は、エチレン-オレフィン共重合体に含まれる高分岐度成分および低分子量成分であり、衛生性の問題や成形品内面のブロッキングの原因となる為、この含有量は少ないことが望ましい。ODCB可溶分量は、モノマーの含有量および分子量に影響される。従ってこれらの指標である密度およびMFRとODCB可溶分量が上記の関係を満たすことは、共重合体全体に含まれるオレフィンの偏在が少ないことを示す。

【0026】上記本発明のエチレン(共)重合体は、前記特定のパラメーターを満足すれば触媒、製造方法等に特に限定されるものではないが、好ましくは少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンまたはエチレンと炭素数3~20のオレフィンを(共)重合させて得られるエチレン(共)重合体であることが望ましい。

【0027】本発明のエチレン(共)重合体は、特に以下のa1~a4の化合物を混合して得られる触媒で重合することにより得ることができる。

a1: 一般式 $\text{Me}^1 \text{R}^p \text{R}^q (\text{OR}^3)_r \text{X}^{1}_{4-p-q-r}$ で表される化合物(式中 Me^1 はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、 R^1 および R^3 はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基、 R^2 は、2,4-ペンタジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体、 X^1 はハロゲン原子を示し、p、qおよびrはそれぞれ0~4、0~4、0~4、0~4の範囲を満たす数である)

a2: 一般式 $\text{Me}^2 \text{R}^m (\text{OR}^5)_n \text{X}^2_{z-m-n}$ で表される化合物(式中 Me^2 は周期律表第I~III族元素、 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基、 X^2 はハロゲン原子または水素原子(ただし、 X^2 が水素原子の場合 Me^2 は周期律表第IV族元素の場合に限る)を示し、zは Me^2 の価数を示し、mおよびnはそれぞれ0~z、0~zの範囲を満たす整数であり、かつ、0~zである)

a3: 共役二重結合を持つ有機環状化合物

a4 : Al - O - Al 結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物および/またはホウ素化合物。

【0028】以下、更に詳説する。上記触媒成分a1の一般式 $Me^1 R^p R^q (OR^3)_r X^{1-4-p-q-r}$ で表される化合物の式中、 Me^1 はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、これらの遷移金属の種類は限定されるものではなく、複数をを用いることもできるが、共重合体の耐候性の優れたジルコニウムが含まれることが特に好ましい。 R^1 および R^3 はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基で、好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは1~8である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。 R^2 は、2、4 - ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体を示す。 X^1 はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子を示す。 p および q はそれぞれ、 $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ 、 $0 \leq p+q+r \leq 4$ の条件を満たす数である。

【0029】上記触媒成分a1の一般式で示される化合物の例としては、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、トリプロポキシモノクロロジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタン、テトラブトキシハフニウムなどが挙げられ、特にテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどの $Zr(OR)_4$ 化合物が好ましく、これらを2種以上混合して用いても差し支えない。また、前記2、4 - ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体の具体例としたは、テトラ(2, 4 - ペンタンジオナト)ジルコニウム、トリ(2, 4 - ペンタンジオナト)クロライドジルコニウム、ジ(2, 4 - ペンタンジオナト)ジクロライドジルコニウム、(2, 4 - ペンタンジオナト)トリクロライドジルコニウム、ジ(2, 4 - ペンタンジオナト)ジエトキサイドジルコニウム、ジ(2, 4 - ペンタンジオナト)ジ- n - プロポキシサイドジルコニウム、ジ(2, 4 - ペンタンジオナト)ジベンジルジルコニウム、ジ(2, 4 - ペンタンジオナト)ジネオフィルジルコニウム、テトラ(ジベンゾイルメタナト)ジルコニウム、ジ(ジベンゾイルメタナト)ジエトキサイドジルコニウム、ジ(ジベンゾイルメタナト)ジ- n - プロ

ジ- n - ブトキシサイドジルコニウム、ジ(ベンゾイルアセトナト)ジエトキサイドジルコニウム、ジ(ベンゾイルアセトナト)ジ- n - プロポキシサイドジルコニウム、ジ(ベンゾイルアセトナト)ジ- n - ブトキシサイドジルコニウム等があげられる。

【0030】上記触媒成分a2の一般式 $Me^2 R^4_m (OR^5)_n X^{2-z-m-n}$ で表される化合物の式中 Me^2 は周期律表第I~III族元素を示し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムなどである。 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素数1~24の炭化水素基、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは1~8であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらは分岐があってもよい。 X^2 はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子または水素原子を示すものである。ただし、 X^2 が水素原子の場合は Me^2 はホウ素、アルミニウムなどに例示される周期律表第IV族元素の場合に限るものである。また、 z は Me^2 の価数を示し、 m および n はそれぞれ、 $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m+n \leq z$ である。

【0031】上記触媒成分a2の一般式で示される化合物の例としては、メチルリチウム、エチルリチウムなどの有機リチウム化合物；ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライドなどの有機マグネシウム化合物；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などの有機亜鉛化合物；トリメチルボロン、トリエチルボロンなどの有機ボロン化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムハイドロライドなどの有機アルミニウム化合物等の誘導体が挙げられる。

【0032】上記触媒成分a3の共役二重結合を持つ有機環状化合物は、環状でそれぞれが共役する二重結合を2個以上、好ましくは2~4個、更に好ましくは2~3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4~24、好ましくは4~12である環状炭化水素化合物；前記環状炭化水素化合物が部分的に1~6個の炭化水素残基(典型的には、炭素数1~12のアルキル基またはアラルキル基)で置換された環状炭化水素化合物；それぞれが共役する二重結合を2個以上、好ましくは2~4

個、更に好ましくは2～3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物；前記環状炭化水素基が部分的に1～6個の炭化水素残基またはアルカリ金属塩（ナトリウムまたはリチウム塩）で置換された有機ケイ素化合物が含まれる。特に好ましくは分子中のいずれかにシクロペンタジエン構造をもつものが望ましい。

【0033】上記の環状炭化水素化合物の好適な化合物としては、シクロペンタジエン、インデン、アズレンまたはこれらのアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシまたはアリールオキシ誘導体などが挙げられる。また、これらの化合物がアルキレン基（その炭素数は通常2～8、好ましくは2～3）を介して結合（架橋）した化合物も好適に用いられる。

【0034】環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物は、下記一般式で表示することができる。 $A_L Si R_{4-L}$ ここで、Aはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基で例示される前記環状水素基を示し、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジル基などのアラルキル基で示され、炭素数1～24、好ましくは1～12の炭化水素残基または水素を示し、Lは1～4、好ましくは1～3である。

【0035】上記成分a3の有機環状炭化水素化合物の具体例として、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、1,3-ジメチルシクロペンタジエン、インデン、4-メチル-1-インデン、4,7-ジメチルインデン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、アズレン、フルオレン、メチルフルオレンのような炭素数5～24のシクロポリエンまたは置換シクロポリエンが挙げられ、また環状炭化水素基を有するケイ素化合物の具体例としては、モノシクロペンタジエニルシラン、ビスシクロペンタジエニルシラン、トリスシクロペンタジエニルシラン、モノインデニルシラン、ビスインデニルシラン、トリスインデニルシランなどが挙げられる。

【0036】触媒成分a4のAl-O-Al結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物とは、アルキルアルミニウム化合物と水とを反応させることにより、通常アルミノキサンの称される変性有機アルミニウムオキシ化合物が得られ、分子中に通常1～100個、好ましくは1～50個のAl-O-Al結合を含有する。また、変性有機アルミニウムオキシ化合物は線状でも環状でもよい。

【0037】変性有機アルミニウムオキシ化合物製造の

ため、有機アルミニウムと水との反応は通常活性炭化水素中で行われる。該活性炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素が好ましい。水と有機アルミニウム化合物との反応比（水/Alモル比）は通常0.25/1～1.2/1、好ましくは0.5/1～1/1であることが望ましい。

【0038】また触媒成分a4のホウ素化合物としては、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリエチルアルミニウム（トリエチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルアニリニウム（ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（3,5-ジフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

【0039】上記触媒はa1～a4を混合接触させて使用することもできるが、好ましくは無機担体および/または粒子状ポリマー担体（a5）に担持させて使用することが望ましい。該無機物担体としては、炭素質物、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩またはこれらの混合物が、また粒子状ポリマー担体としては熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。該無機物担体に用いることができる好適な金属としては、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等またはこれらの混合物が挙げられ、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 等が挙げられる。これらの中でも SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。また、粒子状ポリマー担体としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用でき、具体的には、粒子状のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリノルボルネン、各種天然高分子およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0040】上記無機物担体および/または粒子状ポリマー担体は、このまま使用することもできるが、好ましくは予備処理としてこれらの担体を有機アルミニウム化合物やAl-O-Al結合を含む変性有機アルミニウム化合物などに接触処理させた後に成分a5として用いることもできる。

【0041】上記本発明のエチレン（共）重合体は分子量分布および組成分布が比較的狭いため、機械的強度が強く、ヒートシール性、抗ブロッキング性に優れ、しかも耐熱性の良い重合体であり、重合時の触媒成分を実質

的に塩素等のハロゲンを含まないものとする、得られる重合体にもこれらハロゲンが含まれず、したがって化学的安定性、衛生性が優れ、特に食品包装材、医療用包装材等に好適なものである。

【0042】本発明に使用するエチレン(共)重合体は、前記触媒の存在下、実質的に溶媒の存在しない気相重合法、スラリー重合法、溶液重合法等で製造すれば得られ、実質的に酸素、水等を断った状態で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等に例示される不活性化炭化水素溶媒の存在下または不存在下で製造される。重合条件は特に限定されないが、重合温度は通常15~350、好ましくは20~200、更に好ましくは50~110であり、重合圧力は低中圧法の場合通常常圧~70kg/cm²G、好ましくは常圧~20kg/cm²Gであり、高圧法の場合通常1500kg/cm²G以下が望ましい。重合時間は低中圧法の場合通常3分~10時間、好ましくは5分~5時間程度が望ましい。高圧法の場合、通常1分~30分、好ましくは2分~20分程度が望ましい。また、重合は一段重合法はもちろん、水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度、触媒等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段重合法など特に限定されるものではない。

【0043】本発明のフィルムは、上記新規なエチレン(共)重合体からなるインフレーションフィルムであって、該フィルム中のTDに沿って形成される結晶ラメラにする起因する長周期L(ラメラ間距離)175~215()、より好ましくは180~210()、更に好ましくは185~205()の範囲である。フィルム中のTD方向に沿って形成された結晶ラメラの厚みが59~96()、より好ましくは64~86()、更に好ましくは69~86()の範囲である。フィルム中のTD方向に沿って形成された非晶部の厚みが106~129()、より好ましくは111~124

Xc = dcLcS / (dcLcS + daLaS) 式(1)

式(1)より

Lc = XcdaL / ((1-Xc)dc + Xcda) 式(2)

で計算される。ここで長周期L = Lc + La、結晶化度Xcはそれぞれ小角と広角X線回折で測定される。dc = 1.0、da = 0.86はそれぞれ結晶と非晶の密度である。

【0045】上述のように、本発明のインフレーションフィルムは、従来のLLDPEに比較して結晶ラメラ間距離が小さく、ラメラ間を結ぶタイ分子(tie molecules)の密度が高くなり、縦・横の強度バランスもよくなるものと考察している。更に、結晶厚み(サイズ)が小さくなることにより目的とする低温ヒートシール性の良好なフィルムの提供を可能とするもので

* ()、更に好ましくは116~119()の範囲である。この範囲であれば強度が高く、フィルムのMDの引裂強度が20Kgf/cm以上、TDの引裂強度が60Kgf/cm以上の強度バランスのよいフィルムができ、かつ低温ヒートシール性に優れ、フィルムのヒートシール温度が、110以下、ヒートシール強度を0.6Kg/15mm幅以上であるフィルムを得ることが可能である。上記のエチレン(共)重合体を用いて、長周期Lが175()以下のものを生成するためには、急冷却が必要となり、既存のインフレーション成形装置で製造方法することは難しく、とりわけ生産速度が極端に低下し実用的でない。長周期Lが215()以上では結晶ラメラ間に挿入されるタイ分子の数が減少し強度が弱くなる。

【0044】結晶ラメラの厚みが59()以下ではフィルムの弾性率が低下し腰がなくなる。また、抗ブロッキング性が低下し、フィルムチューブの開口性が低下する。結晶ラメラの厚みが96()以上では、低温ヒートシール性が低下する(ヒートシール温度が高くなる)。非晶部の厚みが106()以下では耐衝撃強度が低下し、非晶部の厚みが129()以上では、引張伸び(伸度)が大きくなり、袋等の包装材料として実用的でない。本発明の長周期Lは、一般に用いられている小角X線回折装置(リガク社製)を用いて測定することができる。長周期Lは上記装置を用い、出力40Kv、40mA、測定時間0.01°/minの条件で2θが0.15°~1.0°まで5回測定した(一試料の所要時間は約7時間である)。長周期Lは以下の式で計算される。

長周期L = λ / 2 sin θ、(θ = 長周期回折ピークに対応する角度、λ = 0.154nmで、X線の波長である)

結晶ラメラの厚さは、結晶ラメラの厚さをLc、非晶部の厚さをLa、断面積Sとすると結晶、非晶の2相構造を仮定した場合の結晶化度Xcは次式で表される(図3参照)。

ある。また、本発明のフィルムの特徴は抗酸化剤、熱安定剤等の添加剤を必要とせずに成形することが可能であり、不純物のないフィルムが提供でき、医薬、包装等の分野に活用がされるが、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて高圧ラジカル重合による低密度ポリエチレンなどの他の合成樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、抗ブロッキング剤、防曇剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、分散剤などの公知の添加剤を添加することができる。本発明のインフレーションフィルムは、一般的にはその扱い易さから厚さが10~200μm、好ましくは30~100μmの範囲で選択される。

【0046】本発明におけるインフレーション成形とは、一般には120～250、好ましくは120～180の範囲の温度で、押出機によりサーキュラダイを通して押し出し、空冷式エアリングより吹き出す空気に接触させて急冷し、固化させてピンチロールで引き取った後、枠に巻き取ることにより行なわれる。特に抗酸化剤・安定剤等の添加剤を使用しない場合には、120～180の温度範囲の低温成形することが望ましい。該成形条件としては、フィルムの引取速度20～120m/分とし、ブローアップ比は2.0～4.0、好ましくは2.2～3.0の範囲で選択される。ブローアップ比が2.0未満ではフィルム中のTDに沿って形成される結晶ラメラにする起因する長周期L(ラメラ間距離)175～215()の範囲に制御することが難しい。特にフィルム中のTDに沿って形成される結晶ラメラにする起因する長周期L(ラメラ間距離)が215()以上となり、優れた強度、縦・横の強度バランスを発現することができない。一方、ブローアップ比が4.0を超えると成形時にパブルの振動が大きくなり、成形安定性が失われる。

【0047】また、インフレーション成形時のフロストライン高さは100mm～700mm、好ましくは300mm～600mmの範囲である。フロストライン高さが、100mm未満では強い風量の冷却エアが必要となり、成形時のパブルの振動が大きくなり、成形安定性が失われる。フロストライン高さが700mmを超えると弱い風量の冷却エアでパブルを徐冷されるため、フィルム中のTD方向に沿って形成された結晶ラメラに起因する長周期Lを175～215()の範囲にすることが困難となる。特に徐冷する時は長周期Lが215()以上の粒径となり、優れた強度を発現することができない。

【0048】上記抗酸化剤、熱安定剤などの添加剤を使用しない低温成形においては、120～180、好ましくは140～170、より好ましくは150～160の温度範囲で成形することが望ましい。該成形温度120以下ではメルトフラクチャーやサージング(押出変動)が発生する。一方180以上では抗酸化剤・熱安定剤等の添加剤を使用しないと酸化劣化等を主因とするゲル、フィッシュアイが発生する。

【0049】

【実施例】

(本発明のエチレン共重合体の製造)

(固体触媒の調製)窒素下で電磁誘導攪拌機付き触媒調

製器(No.1)に精製トルエンを加え、ついでジプロポキシジクロロジルコニウム($Zr(OPr)_2 \cdot Cl_2$)28gおよびメチルシクロペンタジエン48gを加え、0に系を保持しながらトリデシアルミニウムを45gを滴下し、滴下終了後、反応系を50に保持して16時間攪拌した。この溶液をA液とする。次に窒素下で別の攪拌器付き触媒調製器(No.2)に精製トルエンを加え、前記A溶液と、ついでメチルアルミノキサン6.4molのトルエン溶液を添加し反応させた。これをB液とする。次に窒素下で攪拌器付き調製器(No.1)に精製トルエンを加え、ついであらかじめ400で所定時間焼成処理したシリカ(富士デビソン社製、グレード#952、表面積300m²/g)1400gを加えた後、前記B溶液の全量を添加し、室温で攪拌した。ついで窒素ブローにて溶媒を除去して流動性の良い固体触媒粉末を得た。これを触媒Cとする。

【0050】(試料の重合)連続式の流動床気相法重合装置を用い、重合温度70、全圧20kgf/cm²Gでエチレンと1-ブテンあるいは1-ヘキセンの共重合を行った。前記触媒Cを連続的に供給して重合を行ない、系内のガス組成を一定に保つため、各ガスを連続的に供給しながら重合を行った。

【0051】(樹脂成分)

(A)エチレン・1-ヘキセン共重合体

密度=0.912g/cm³、MFR=0.7g/10分

分子量分布(Mw/Mn)=2.6

組成分布パラメーターCb=1.23

d-0.008logMFR=0.913

30 ODCB可溶分(%)=2.8<9.8×10³×(0.9300-d+0.008logMFR)²+2.0

TREFFピーク温度=69.7、92.1

(B)市販のエチレン-1-ヘキセン共重合体(気相法:UCC法)

密度0.917g/cm³、MFR=0.8g/10分

【0052】上記樹脂を使用して空冷式インフレーション成形法により下記及び表1に示す条件でフィルムを成形した。

成形条件

40 プラコー製押出機:スクリー径55mm、ダイス:70mm、成形温度:170、フィルム幅:300mm、厚み:30μm

【0053】

【表1】

実施例	樹脂	成形条件			
	エチレン共重合体	引取速度 (m/min)	ブロー比	ノストライ (mm)	成形温度 °C
1	A	20	2.5	300	160
2	A	30	3.5	500	160
比較例					
1	A	10	2.5	300	160
2	A	130	2.5	300	160
3	A	30	1.5	300	160
4	A	30	4.5	300	160
5	A	30	2.5	90	160
6	A	30	2.5	800	160
7	B	20	2.5	300	160
8	B	30	3.5	500	160
9	A	20	2.5	300	110
10	A	20	2.5	300	190

【0054】得られたフィルムの長周期L、結晶ラメラの厚み、非晶分の厚み、引裂強度、ヒートシール温度等を測定した結果を表2に示した。

(試験法)長周期L、結晶ラメラの厚み及び非晶分の厚み：小角X線回折装置(リガク社製)

引裂強度：JIS P8116

低温ヒートシール性：テスター産業(株)製ヒートシーラーを用い、適宜選択された数点の温度で圧力2Kg/

30 cm²、シール時間1秒間でヒートシールした。このフィルムを試験片の幅15mmとし、剥離試験速度300 mm/minで剥離試験を行った。この際の試験片の剥離強度が500gとなる温度を内挿により求めた値で表した。この温度が低い方が低温ヒートシール性に優れるものである。

【0055】

【表2】

実例	物 性						
	長周期L TD : Å	結晶ラメラ 厚みTD : Å	非晶部 厚みTD : Å	引裂強度		ヒートシール	
				MD kg/cm	TD kg/cm	温度 ℃	強度 kg/15mm 幅
1	184	68	116	90	120	105	1.0
2	178	65	113	100	130	105	1.0
比較例							
1	265	98	167	10	80	125	0.8
2	120	44	76	10	120	98	0.4
3	265	98	167	10	80	125	0.8
4	成形不能	---	---	---	---	---	---
5	成形不能	---	---	---	---	---	---
6	265	98	167	10	80	125	0.8
7	270	109	161	18	70	115	0.7
8	264	98	166	19	68	115	0.7
9	成形不能: メルトフラクチャー			---	---	---	---
10	成形不能: メルトフラクチャー			---	---	---	---

【0056】

【発明の効果】本発明のインフレーションフィルムは、特定の新規エチレン（共）重合体を使用し、フィルム中の結晶ラメラに起因する長周期L、結晶ラメラの厚み、非晶部の厚みを制御することにより、高い強度と縦・横方向の強度バランスに優れ、低温ヒートシール性に優れたフィルムおよび該フィルムの製造方法を提供することができたものである。

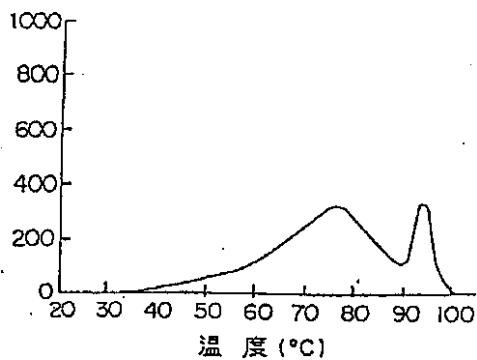
*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用するエチレン（共）重合体のTREF曲線。

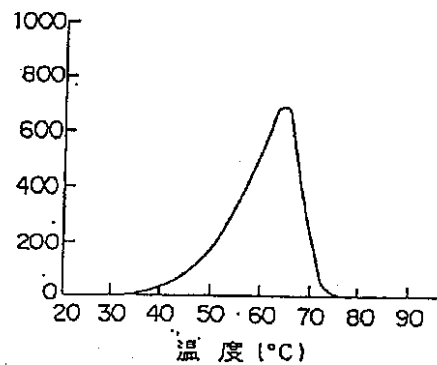
【図2】従来のメタロセン触媒を使用したエチレン系重合体のTREF曲線の一例。

【図3】本発明フィルムの結晶、非晶の2相構造模式図。

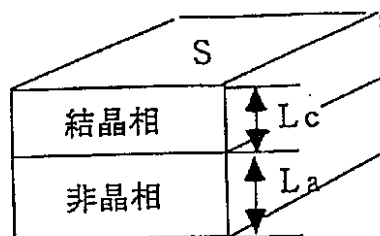
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 2 9 K 23:00		
B 2 9 L 7:00		
C 0 8 L 23:04		

(72) 発明者 茂木 義博
神奈川県川崎市川崎区夜光2-3-2 日
本ポリオレフィン株式会社川崎研究所内