

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6642086号
(P6642086)

(45) 発行日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(24) 登録日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10	
CO8L 23/04	(2006.01)	CO8L 23/04	
CO8F 297/08	(2006.01)	CO8F 297/08	
CO8J 5/18	(2006.01)	CO8J 5/18	CES
B32B 27/32	(2006.01)	B32B 27/32	IO2

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-26916 (P2016-26916)	(73) 特許権者	596133485 日本ポリプロ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成28年2月16日(2016.2.16)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(65) 公開番号	特開2017-145299 (P2017-145299A)	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(43) 公開日	平成29年8月24日(2017.8.24)	(74) 代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
審査請求日	平成30年8月24日(2018.8.24)	(74) 代理人	100129713 弁理士 重森 一輝
		(74) 代理人	100137213 弁理士 安藤 健司
		(74) 代理人	100143823 弁理士 市川 英彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物及びフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a1)~(a3)の要件を満たすプロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)、高密度ポリエチレン(B)、低密度ポリエチレン(C)から成るポリプロピレン系樹脂組成物であって、また、各々の含有割合(重量比)は(A)/(B)/(C)=94~65/25~5/10~1(ただし、(A)+(B)+(C)=100)の範囲であることを特徴とする粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物(X)。

・プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)

プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)は、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)とからなる組成物であること。

(a1)プロピレン系重合体成分(A1)は、エチレン含有量が0~2重量%のプロピレン単独重合体またはプロピレン-エチレンランダム共重合体であること。

(a2)プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)は、エチレン含有量が30~60重量%であること。

(a3)プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)のメルトフローレート(MFR)(230、2.16kg荷重)が5.0~15.0g/10minであること。

・高密度ポリエチレン(B)

高密度ポリエチレン(B)は、メルトフローレート(MFR)(190、2.16kg荷重)が0.1~0.6g/10minであること。

・低密度ポリエチレン(C)

低密度ポリエチレン(C)は、高圧法ポリエチレンであって、メルトフローレート(MFR)(190、2.16kg荷重)が0.1~0.6g/10minであること。

・ポリプロピレン系樹脂組成物(X)

ポリプロピレン系樹脂組成物(X)のメルトフローレート(MFR)(230、2.16kg荷重)が3.5~12.0g/10minであること。

【請求項2】

請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物(X)から形成され、厚み30μmにおける内部ヘイズが4.0%以上であり、かつ、JIS B-0601に基づく表面粗度(Ra)が0.35~0.50であることを特徴とする単層フィルム。

【請求項3】

請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物(X)から形成された層を少なくとも1層備えることを特徴とする多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物及びフィルムに関するものである。さらに詳しくは、不規則な凹凸の存在により表面が荒れた状態のフィルムであり、かつ高ヘイズなため優れたマット感が得られるだけでなく、耐熱性にも優れ、フィッシュアイの様な外観不良を生起することなく、外的要因によるフィルム破壊に対しての高い耐性などに押しなべて優れる、包装用フィルムに好適な粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物およびフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン系材料は、その耐熱性や包装適性、更には経済性や環境問題適応性などにより包装材料として汎用されてきた。

一方で、包装フィルムも多様化が進み、包装フィルムそのものの意匠性が重要視されるようになってきた。その一つに、パンやその他食品用包装材としてポリプロピレンフィルムの持つ腰の強さ、耐熱性といった特徴を持ちながら、耐衝撃性にも優れ、マットな外観を有するフィルムの需要に応える要請も高くなっている。

【0003】

かかるフィルムを得る手段の一つとして、フィルム表面に対して艶消し印刷を行うことや、和紙の様な外観の材料をラミネートすることなどが挙げられる。しかし、環境保護や生産性向上の観点からは、包装材の軽量化や工程の簡素化は喫緊の課題であり、従来の包装材としての特性を損なうことがなく、フィルム単体でマットな外観を有することが好ましい。

【0004】

フィルム単体でマットな外観を有するためには、高ヘイズかつ粗面のフィルムとなることが重要である。

この様なフィルムを得る方法の例として、ポリプロピレン樹脂に対してシリカ、タルク、炭酸カルシウムといった無機微粒子を配合する方法がある。ただし、この方法にて十分なマット感を得るには相当量の無機微粒子の添加が必要となるため、外観欠点の抑制が困難であり、また、フィルム剛性を始めとする物性への多大な影響が避けられず、汎用的な包装用フィルムに対しては使用範囲が限定されてしまう。

【0005】

無機粒子に頼らずに樹脂の組成のみでマット感を得るためには、例えば、特定のポリプロピレン樹脂組成物を用いる方法(例えば、特許文献1、2を参照。)が提案されているが、高ヘイズと外観欠点抑制の両立には至っていない。

また、ポリプロピレン樹脂に対して高密度ポリエチレンを配合する方法(例えば、特許文献3を参照。)や、特定のプロピレン樹脂組成物に対して高密度ポリエチレンあるいは低密度ポリエチレンを配合する方法(例えば特許文献4を参照。)も提案されているが、

10

20

30

40

50

得られる組成物の粘度が高く、フィルム生産性に課題を残している。一方、フィルム生産性に適した粘度範囲となるようにポリプロピレン樹脂に対して高密度ポリエチレンを配合する方法（例えば、特許文献5を参照。）も提案されているが、十分な耐衝撃性は得るには至っていない。なお、これら発明では、外観欠点抑制と粗面化の両立が可能なフィルムを得ることは難しい。

高ヘイズで、かつ、表面凹凸の大きい粗面フィルムが得られれば、マット感の深みが増すため高級感が得られる。そのため、耐熱性があり、フィッシュアイが少なく、耐衝撃性を有する不透明な粗面フィルム用の樹脂材料の登場が長く待ち望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-184683号公報

【特許文献2】特開2011-252081号公報

【特許文献3】特開平7-233291号公報

【特許文献4】特開2003-213069号公報

【特許文献5】特開2011-194588号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、不規則な凹凸の存在により表面が荒れており、かつ、高ヘイズなために優れたマット感が得られるだけでなく、耐熱性に優れ、フィッシュアイの様な外観不良を生起することなく、外的要因によるフィルム破壊に対しての高い耐性などに押しなべて優れる、包装用フィルムに好適な粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物およびフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、前述の特性を併せ持つポリプロピレン系材料およびそのフィルムを開発すべく鋭意研究した。その結果、特定のポリプロピレン系樹脂を主成分とし、特定のポリエチレン樹脂を配合することで得られるポリプロピレン系樹脂組成物をもってして、上記目的を達成し得ることを見出し、これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明は、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)とからなるプロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)と、高密度ポリエチレン(B)と、低密度ポリエチレン(C)とを含有するプロピレン系樹脂組成物(X)を用いるものである。粗面フィルムとしての各種の性能がバランスよく向上されるために、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)のエチレン含有量およびMFRが各々特定の範囲で設定されたプロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)と、特定の範囲で設定された高密度ポリエチレン(B)および低密度ポリエチレン(C)とを含有することを、本発明の主要な特徴とするものである。

【0010】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、下記(a1)~(a3)の要件を満たすプロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)、高密度ポリエチレン(B)、低密度ポリエチレン(C)から成るポリプロピレン系樹脂組成物であって、また、各々の含有割合(重量比)は(A)/(B)/(C)=94~65/25~5/10~1(ただし、(A)+(B)+(C)=100)の範囲であることを特徴とする粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物(X)が提供される。

・プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)

プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)は、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)とからなる組成物であること。

(a1)プロピレン系重合体成分(A1)は、エチレン含有量が0~2重量%のプロピレ

10

20

30

40

50

ン単独重合体またはプロピレン - エチレンランダム共重合体であること。

(a 2) プロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) は、エチレン含有量が 3 0 ~ 6 0 重量%であること。

(a 3) プロピレン - エチレン系樹脂組成物 (A) のメルトフローレート (M F R) (2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重) (以下、M F R (A) と略称することがある。) が 5 . 0 ~ 1 5 . 0 g / 1 0 m i n であること。

・高密度ポリエチレン (B)

高密度ポリエチレン (B) は、メルトフローレート (M F R) (1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重) (以下、M F R (B) と略称することがある。) が 0 . 1 ~ 0 . 6 g / 1 0 m i n であること。

・低密度ポリエチレン (C)

低密度ポリエチレン (C) は、メルトフローレート (M F R) (1 9 0 、 2 . 1 6 k g 荷重) (以下、M F R (C) と略称することがある。) が 0 . 1 ~ 0 . 6 g / 1 0 m i n であること。

・ポリプロピレン系樹脂組成物 (X)

ポリプロピレン系樹脂組成物 (X) のメルトフローレート (M F R) (2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重) (以下、M F R (X) と略称することがある。) が 3 . 5 ~ 1 2 . 0 g / 1 0 m i n であること。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物 (X) から形成され、厚み 3 0 μ m における内部ヘイズが 4 . 0 % 以上であり、かつ、J I S B - 0 6 0 1 に基づく表面粗度 (R a) が 0 . 3 5 ~ 0 . 5 0 であることを特徴とする単層フィルムが提供される。

さらに、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 の発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物 (X) から形成された層を少なくとも 1 層備えることを特徴とする多層フィルムが提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) は、不規則な凹凸の存在により表面が荒れており、かつ、高ヘイズなために優れたマット感が得られるだけでなく、耐熱性に優れ、フィッシュアイの様な外観不良を生起することなく、外的要因によるフィルム破壊に対しての高い耐性などに押しなべて優れるという、従来には見られなかった格別の効果を発現するものである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下に、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物について詳細に説明する。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) は、高ヘイズで、かつ、不規則な凹凸の存在により表面が荒れた粗面フィルムに使用される樹脂組成物であって、前記 (a 1) ~ (a 3) の要件を満たすプロピレン - エチレン系樹脂組成物 (A) と特定の高密度ポリエチレン (B) と、特定の低密度ポリエチレン (C) とを含有することを特徴とする。

以下、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を構成する各成分について、詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

1 . プロピレン - エチレン系樹脂組成物 (A)

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) に用いるプロピレン - エチレン系樹脂組成物 (A) は、エチレン含有量 [E (A 1)] が 0 ~ 2 重量%のプロピレン単独重合体またはプロピレン - エチレンランダム共重合体であるプロピレン系重合体成分 (A 1) と、エチレン含有量 [E (A 2)] が 3 0 ~ 6 0 重量%であるプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) からなる組成物である。

【 0 0 1 5 】

(1) プロピレン系重合体成分(A1)のエチレン含有量

プロピレン系重合体成分(A1)のエチレン含有量[E(A1)]は、0~2重量%であることが必要である。

プロピレン系重合体成分(A1)のエチレン含有量[E(A1)]が2重量%以下であれば、フィルムの剛性や耐熱性を損なうことなく十分な結晶性を確保できる。

【0016】

また、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)は、プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)の透明性と耐衝撃性に寄与する成分である。この成分は、例えば、後述する本発明の好ましい実施態様である多段重合法の第2段階以降で、主にプロピレン-エチレンランダム共重合体として重合される。

10

ここで、本発明の趣旨を外れない限り、更に少量の他の-オレフィン、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどと共重合させてもよい。

【0017】

(2) 成分(A1)と成分(A2)の比率

プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)中のプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)の比率は、5~40重量%が好ましく、さらに10~35重量%が好ましい。言い換えると、プロピレン系重合体成分(A1)の比率は、60~95重量%が好ましく、さらに65~90重量%が好ましい。

成分(A2)の比率が40重量%以下の場合には、耐熱性の向上や、食品衛生性に悪影響を及ぼすことが危惧される低結晶成分量を抑制し易くなり、また、成分(A2)の比率が5重量%以上の場合には、ヘイズ値が高く、かつ十分な耐衝撃性を確保することができる。

20

【0018】

(3) プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)のエチレン含有量

プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)は、エチレン含有量[E(A2)]が30~60重量%であることが必要であり、35~55重量%であることがより好ましい。

プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)のエチレン含有量[E(A2)]が60重量%以下の場合には、共重合体成分(A2)のプロピレン系重合体成分(A1)に対する相溶性が確保され、フィルムに衝撃が加わった際のクラッキングの伝播を抑制できる。

30

また、[E(A2)]が30重量%以上の場合には、ヘイズ値が高いフィルムを得ることができる。

【0019】

(4) プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)のMFR

プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)の230、2.16kg荷重でのMFR[MFR(A)]は、5.0~15.0g/10minであることが必要であり、さらには6.0~12.0g/10minであることが好ましい。MFR(A)が5.0g/10min以上であれば、高密度ポリエチレン(B)および低密度ポリエチレン(C)を配合して得られるポリプロピレン系樹脂組成物(X)のMFR(MFR(X))が低下し過ぎることも無く、フィルム状に加工する場合において押出し負荷を低減することが可能となり、優れた生産性を確保できる。更には、高密度ポリエチレン(B)および低密度ポリエチレン(C)とのMFR格差が大きくなることで、優れた表面粗度のフィルムが得られる。また、MFR(A)が15.0g/10min以下の場合には、シーラントフィルムとして用いた場合に十分なシール強度を有したフィルムとなる。

40

なお、メルトフローレート[MFR(A)]は、JIS K7210に準拠し、230、荷重2.16kgにて測定される。

【0020】

[プロピレン-エチレン系樹脂組成物の製造方法]

本発明に用いるプロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)とそれを構成するプロピレン

50

系重合体成分(A1)及びプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)は、上記の物性を有すれば、どのような製造方法によってもよいが、以下の原料、重合方法によって好ましく製造することが出来る。またプロピレン系重合体成分(A1)及びプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)の混合についても、上記の物性を有すればどのような方法で混合してもよい。本発明に用いるプロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)の好ましい実施態様である多段重合法により得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)の製造方法について、以下に説明する。

・使用原料

本発明に用いられるプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)を製造するに際し使用される触媒としては、マグネシウム、ハロゲン、チタン、電子供与体を触媒成分とするマグネシウム担持型触媒、三塩化チタンを触媒とする固体触媒成分と有機アルミニウムからなる触媒、又はメタロセン触媒が使用できる。具体的な触媒の製造法は特に限定されるものではないが、一例として特開2007-254671号公報に開示されたチーグラ-触媒を例示することが出来る。

10

また、重合される原料オレフィン、プロピレン、エチレンであり、必要により、本発明の目的を損なわない程度の他のオレフィン、例えば、ブテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-ペンテン-1などを使用することもできる。

【0021】

・重合工程

前記触媒の存在下に行う重合工程は、プロピレン系重合体を製造する重合工程(i)、プロピレンにエチレンを、エチレン含有量が30~60重量%の割合で重合させる重合工程(ii)の2段階からなる。

20

【0022】

重合工程(i)；

重合工程(i)は、プロピレン単独かプロピレン/エチレンの混合物を、前記触媒を加えた重合系に供給してプロピレン単独重合体またはエチレン含有量が2重量%以下であるプロピレン-エチレンランダム共重合体を製造して、全重合体量の、好ましくは60~95重量%に相当する量となるようにプロピレン系重合体(A1)を形成させる工程である。

プロピレン系重合体成分(A1)のMFR(A1)は水素を連鎖移動剤として用いる事により調整する事が出来る。具体的には、連鎖移動剤である水素の濃度を高くするとプロピレン系重合体成分(A1)のMFR(A1)が高くなる。逆も又同様である。重合槽における水素の濃度を高くするには、重合槽への水素の供給量を高くすればよく、当業者にとって調整は極めて容易である。また、プロピレン系重合体(A1)がプロピレン-エチレンランダム共重合体である場合には、エチレン含有量を制御する手段として、重合槽に供給するエチレンの量を制御する方法を用いるのが簡便である。具体的には、重合槽に供給するエチレンのプロピレンに対する量比(エチレン供給量÷プロピレン供給量)を高くすれば、得られるプロピレン系重合体成分(A1)のエチレン含有量は高くなる。逆も同様である。重合槽に供給するプロピレンとエチレンの量比と得られるプロピレン系重合体成分(A1)のエチレン含有量との関係は使用する触媒の種類によって異なるが、適宜供給量比を調整することによって目的のエチレン含有量を有するプロピレン系重合体成分(A1)を得る事は当業者にとって極めて容易なことである。

30

40

【0023】

重合工程(ii)；

重合工程(ii)は、重合工程(i)に引き続いてプロピレン/エチレン混合物をさらに導入して、エチレン含有量を30~60重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)を得る工程である。この工程では、全重合体量の、好ましくは5~40重量%に相当する重合体を形成させる。

プロピレン-エチレンランダム共重合体(A2)のMFR(A2)は水素を連鎖移動剤として用いる事により調整する事が出来る。具体的な制御方法は、プロピレン系重合体(

50

A 1) の MFR の制御方法と同じである。プロピレン - エチレンランダム共重合体 (A 2) のエチレン含有量を制御する手段として、重合槽に供給するエチレンの量を制御する方法を用いるのが簡便である。具体的な制御方法は、プロピレン系重合体 (A 1) がプロピレン - エチレンランダム共重合体である場合と同じである。

【0024】

次に、プロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) のインデックスの制御方法について説明する。本発明に用いるプロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) はプロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) とからなるものである。従って、プロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) のインデックスを制御する上で考慮すべき項目は、エチレン含有量 E (A)、MFR (A)、プロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の重量比の3つである。

まず、プロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の重量比の制御方法から説明する。プロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の重量比はプロピレン系重合体成分 (A 1) を製造する重合工程 (i) における製造量とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) を製造する重合工程 (ii) における製造量によって制御する。例えば、プロピレン系重合体成分 (A 1) の量を増やしてプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の量を減らすためには、重合工程 (i) の製造量を維持したまま重合工程 (ii) の製造量を減らせばよく、それは、重合工程 (ii) の滞留時間を短くしたり、重合温度を下げたりすればよい。また、エタノールや酸素などの重合抑制剤を添加したり、元々添加している場合にはその添加量を増やしたりする事でも制御することができる。その逆も又同様である。

通常、プロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の重量比は、プロピレン系重合体成分 (A 1) を製造する重合工程 (i) における製造量とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) を製造する重合工程 (ii) における製造量で定義する。式を以下に示す。

成分 (A 1) の重量 : 成分 (A 2) の重量 = W (A 1) : W (A 2)

$W (A 1) = \text{重合工程 (i) の製造量} \div (\text{重合工程 (i) の製造量} + \text{重合工程 (ii) の製造量})$

$W (A 2) = \text{重合工程 (ii) の製造量} \div (\text{重合工程 (i) の製造量} + \text{重合工程 (ii) の製造量})$

$W (A 1) + W (A 2) = 1$

(ここで、W (A 1)、W (A 2) はそれぞれプロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) におけるプロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の重量比率である。)

工業的な製造設備では、各重合槽のヒートバランスやマテリアルバランスから製造量を求めるのが通常である。また、プロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の結晶性が充分異なる場合には、TREF (温度昇温溶離分別法) などの分析手法を用いて両者を分離同定し量比を求める事でもよい。ポリプロピレンの結晶性分布をTREF測定により評価する手法は当業者によく知られたものであり、G. Glokner, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.; 45, 1-24 (1990)、L. Wild, Adv. Polym. Sci.; 98, 1-47 (1990)、J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, Polymer; 36, 8, 1639-1654 (1995) などの文献に詳細な測定法が示されている。

次に、エチレン含有量 E (A) の制御方法について説明する。プロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) はプロピレン系重合体成分 (A 1) とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分 (A 2) の混合物であるから、それぞれのエチレン含有量の間には以下の関係式が成立する。

$E(A) = E(A1) \times W(A1) + E(A2) \times W(A2)$
 (ここで、 $E(A)$ 、 $E(A1)$ 、 $E(A2)$ はそれぞれ、プロピレン - エチレンブロック共重合体(A)、プロピレン系重合体成分(A1)、プロピレン - エチレンランダム共重合体成分(A2)のエチレン含有量である。)

この式はエチレン含有量に関するマテリアルバランスを示すものである。

従って、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分(A2)の重量比が決まれば、すなわち、 $W(A1)$ と $W(A2)$ が決まれば、 $E(A)$ は $E(A1)$ と $E(A2)$ によって一意的に定まる。つまり、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分(A2)の重量比、 $E(A1)$ 、 $E(A2)$ の3つの因子を制御する事により $E(A)$ を制御する事が出来る。例えば、 $E(A)$ を高くする為には $E(A1)$ を高くしてもよいし、 $E(A2)$ を高くしてもよい。また、 $E(A2)$ が $E(A1)$ よりも高い事に留意すれば、 $W(A1)$ を小さくして $W(A2)$ を大きくしてもよい事も容易に理解できよう。逆方向の制御方法も同様である。

10

なお、実際に測定値を直接得られるのは $E(A)$ と $E(A1)$ であり、両者の測定値を使って $E(A2)$ を計算する事になる。従って、仮に $E(A)$ を高くする操作を行う際に、 $E(A2)$ を高くする操作、すなわち、重合工程(i i)に供給するエチレンの量を増やす操作を手段として選ぶ場合、測定値として直接確認できるのは $E(A)$ であって $E(A2)$ ではないが、 $E(A)$ が高くなる原因は $E(A2)$ が高くなる事にあるのは自明である。

最後に、 $MFR(A)$ の制御方法について説明する。本願においては、 $MFR(A2)$ を以下の式で定義することにする。

20

$$MFR(A2) = \exp\{(\log_e[MFR(A)] - W(A1) \times \log_e[MFR(A1)]) \div W(A2)\}$$

(ここで、 \log_e は e を底とする対数である。 $MFR(A)$ 、 $MFR(A1)$ 、 $MFR(A2)$ はそれぞれ、プロピレン - エチレンブロック共重合体(A)、プロピレン系重合体成分(A1)、プロピレン - エチレンランダム共重合体成分(A2)の MFR である。)

この式は一般に粘度の対数加算則と呼ばれる経験式

$$\log_e[MFR(A)] = W(A1) \times \log_e[MFR(A1)] + W(A2) \times \log_e[MFR(A2)]$$

30

を変形したものであり、当業界で日常的に使われるものである。

この式で定義する為には、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分(A2)の重量比、 $MFR(A)$ 、 $MFR(A1)$ 、 $MFR(A2)$ は独立ではない。故に、 $MFR(A)$ を制御するには、プロピレン系重合体成分(A1)とプロピレン - エチレンランダム共重合体成分(A2)の重量比、 $MFR(A1)$ 、 $MFR(A2)$ の3つの因子を制御すればよい。例えば、 $MFR(A)$ を高くする為には $MFR(A1)$ を高くしてもよいし、 $MFR(A2)$ を高くしてもよい。また、 $MFR(A2)$ が $MFR(A1)$ より低い場合には、 $W(A1)$ を大きくして $W(A2)$ を小さくしても $MFR(A)$ を高くする事ができる事も容易に理解できよう。逆方向の制御方法も同様である。

40

なお、実際に測定値を直接得られるのは $MFR(A)$ と $MFR(A1)$ であり、両者の測定値を使って $MFR(A2)$ を計算する事になる。従って、仮に $MFR(A)$ を高くする操作を行う際に、 $MFR(A2)$ を高くする操作、すなわち、重合工程(i i)に供給する水素の量を増やす操作を手段として選ぶ場合、測定値として直接確認できるのは $MFR(A)$ であって $MFR(A2)$ ではないが、 $MFR(A)$ が高くなる原因は $MFR(A2)$ が高くなる事にあるのは自明である。

【0025】

プロピレン - エチレンブロック共重合体の重合プロセスは、回分式、連続式のいずれの方法によっても実施可能である。この際に、ヘキサン、ヘプタンなどの不活性炭化水素溶媒中で重合を行う方法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として使用する方

50

法、実質的に液体溶媒を用いずにガス状の単量体中で重合を行う方法、さらに、これらを組み合わせた方法を採用することが出来る。また、重合工程(i)と重合工程(ii)は同一の重合槽を用いても、別個の重合槽を用いてもよい。

【0026】

2. 高密度ポリエチレン(B)

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)に用いる高密度ポリエチレン(B)は、MFR(190、2.16kg荷重)が0.1~0.6g/10minであることが必要であり、更には0.2~0.5g/10minであることが好ましい。高密度ポリエチレン(B)のMFRが0.6g/min以下であれば、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)に、優れた艶消し効果を付与することができる。また、高密度ポリエチレン(B)のMFRが0.1g/10min以上であれば、プロピレン系重合体成分(A1)との熔融時の粘度差に起因する、フィルム状態でのフィッシュアイと呼ばれる外観欠点の発生を抑制することができる。高密度ポリエチレン(B)は、エチレンの単独重合体又はエチレンと少量の α -オレフィンの共重合体であり、これらの1種又は2種以上のブレンド物を用いることもできる。 α -オレフィンとしては、炭素数3~20の α -オレフィン、例えば、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-オクテン等を挙げる事ができる。

10

なお、メルトフローレート[MFR(B)]は、JIS K7210に準拠し、190、荷重2.16kgにて測定される。

【0027】

更に、前述の高密度ポリエチレン(B)の密度は、0.935~0.970g/cm³の範囲であることが好ましいが、得られるフィルムの艶消し効果や機械的な強度さらにはフィルムの均一性等の観点から、より好ましくは0.940~0.965g/cm³の範囲である。密度は、主としてエチレンと共重合する炭素数3~20の α -オレフィンの量比等で調整できる。ここで、密度は、JIS K7112:1999によるD法(密度こうばい管)で測定する値である。

20

【0028】

3. 低密度ポリエチレン(C)

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)に用いる低密度ポリエチレン(C)は、MFR(190、2.16kg荷重)が0.1~0.6g/10minであることが必要であり、更には0.2~0.5g/10minであることが好ましい。低密度ポリエチレン(C)のMFRが0.6g/min以下であれば、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)に、優れた艶消し効果を付与することができる。また、高密度ポリエチレン(C)のMFRが0.1g/10min以上であれば、プロピレン系重合体成分(A1)との熔融時の粘度差に起因する、フィルム状態でのフィッシュアイと呼ばれる外観欠点の発生を抑制することができる。低密度ポリエチレン(C)は、高圧法ポリエチレンまたはエチレンと少量の α -オレフィンの共重合体であり、これらの1種又は2種以上のブレンド物を用いることもできる。 α -オレフィンとしては、炭素数3~20の α -オレフィン、例えば、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-オクテン等を挙げる事ができる。

30

なお、メルトフローレート[MFR(C)]は、JIS K7210に準拠し、190、荷重2.16kgにて測定される。

40

【0029】

更に、前述の低密度ポリエチレン(C)の密度は、0.910g/cm³以上で且つ0.935g/cm³未満の範囲であることが好ましいが、得られるフィルムの艶消し効果や機械的な強度さらにはフィルムの均一性等の観点から、より好ましくは0.915~0.930g/cm³の範囲である。密度は、主としてエチレンと共重合する炭素数3~20の α -オレフィンの量比等で調整できる。ここで、密度は、JIS K7112:1999によるD法(密度こうばい管)で測定する値である。

【0030】

50

4. ポリプロピレン系樹脂組成物(X)中の(A)、(B)、(C)の割合

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)は、プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)、高密度ポリエチレン(B)、低密度ポリエチレン(C)の重量比における配合割合(A)/(B)/(C)が、94~65/25~5/10~1(ただし、(A)+(B)+(C)=100)の範囲にあることが必要であり、更には87~72/20~10/8~3の範囲にあることがより好ましい。

【0031】

高密度ポリエチレン(B)の配合割合を5重量%以上とすることで、十分に高ヘイズなフィルムが得られる。また、高密度ポリエチレン(B)の配合割合を25重量%以下とすることで、得られるフィルムの十分な耐衝撃性を確保することができる。

一方、低密度ポリエチレン(C)の配合割合を1重量%以上とすることで、得られるフィルムに優れた表面凹凸を付与することができる。また、低密度ポリエチレン(C)の配合割合を10重量%以下とすることで、フィルムのヘイズ値の低下を抑制し、高ヘイズを維持することが可能となる。

【0032】

[その他成分]

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)には、さらに耐寒衝撃性の向上やヒートシール温度の低温化を図る目的でエチレン-α-オレフィン共重合体をポリプロピレン系樹脂組成物(X)100重量部に対して3~20重量部添加することができる。

エチレン-α-オレフィン共重合体の密度は、0.880~0.910g/cm³であることが好ましく、より好ましくは0.885~0.907g/cm³の範囲である。密度が0.910g/cm³以下であることで、耐衝撃性の向上効果が期待できる。

ここで、密度は、JIS K7112に準拠して測定する値である。

【0033】

また、エチレン-α-オレフィン共重合体のMFRは、0.5~10g/10minの範囲内にあることが好ましい。エチレン-α-オレフィン共重合体のMFRが0.5g/10min以上であると、フィルム成形時の押出特性が良好となりやすく、フィルムの生産性に好影響を及ぼす可能性が高くなるため好ましい。

また、MFRが10g/10min以下であると、ベタツキやブリードアウトを招きにくくなり、また、耐衝撃性の向上につながるために好ましい。

ここでのMFRは、JIS K7210に準拠し、加熱温度190℃、荷重2.16kgで測定する値である。

【0034】

エチレン-α-オレフィン共重合体の含有量は、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)100重量部に対して、3~20重量部の範囲とすることが好ましい。含有量を20重量部以下に抑えることにより、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)の高ヘイズや剛性、及び成形性を損なうことなく、粗面フィルムとすることが可能である。3重量部以上では、耐寒衝撃性の向上が見込め添加の効果が期待できるため、3~20重量部の範囲で用いるのがより好ましい。

【0035】

エチレン-α-オレフィン共重合体におけるモノマーとしては、好ましくは炭素数3~10のα-オレフィン、炭素数4~10のアルカジエンからなる群のうち少なくとも一種類であり、モノマーの含有量は10重量%以上であることが望ましい。モノマー含有量が10重量%以上であると、柔軟性が向上するため耐衝撃性が良好となり併用効果が増加する。

【0036】

モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

エチレン-α-オレフィン共重合体の好ましい代表例としては、エチレン-プロピレン共重合体エラストマー(EPR)、エチレン-ブテン共重合体エラストマー(EBR)、

10

20

30

40

50

エチレン - ヘキセン共重合体エラストマー (E H R)、エチレン - オクテン共重合体エラストマー (E O R)、エチレン - プロピレン - ブタジエン共重合体、エチレン - プロピレン - イソブレン共重合体等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) においては、本発明の効果を損なわない範囲内で、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) に用いる各種成分とは組成の異なるプロピレン - エチレンブロック共重合体やプロピレン単独重合体、プロピレン - エチレンランダム共重合体、プロピレン - エチレン - ブテンランダム共重合体、またはスチレン系エラストマーなどを、適宜添加してもよい。

また、本発明の効果を損なわない範囲内で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、中和剤、造核剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、臭気吸着剤、抗菌剤、顔料、無機質及び有機質の充填剤並びに種々の合成樹脂などの公知の添加剤を必要に応じて随時添加することができる。

【 0 0 3 8 】

5 . ポリプロピレン系樹脂組成物 (X) の M F R

ポリプロピレン系樹脂組成物 (X) の 2 3 0 、 2 . 1 6 k g 荷重での M F R [M F R (X)] は、 3 . 5 ~ 1 2 . 0 g / 1 0 m i n であることが必要であり、さらには 4 . 0 ~ 1 0 . 0 g / 1 0 m i n であることが好ましい。 M F R (X) が 3 . 5 g / 1 0 m i n 以上であれば、フィルム状に加工する場合において押し出し負荷を低減することが可能となり、優れた生産性を確保できる。また、 M F R (X) が 1 2 . 0 g / 1 0 m i n 以下の場合には、シーラントフィルムとして用いた場合に十分なシール強度を有したフィルムとなる。

なお、メルトフローレート [M F R (X)] は、 J I S K 7 2 1 0 に準拠し、 2 3 0 、荷重 2 . 1 6 k g にて測定される。

【 0 0 3 9 】

[フィルム成形法]

本発明の粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物は、公知の熔融押出製膜によってフィルムとして得ることができる。

例えば、一般に工業的に行われている T ダイキャスト法による未延伸フィルム、あるいはキャスト後に熱延伸を行う一軸延伸フィルムや二軸延伸フィルム、または水や大気雰囲気にて冷却を行うインフレーション法などの製膜方法にてフィルムの製造が可能である。

また、このようにして製造されるフィルムは、単層フィルムとしても多層 (積層) フィルムとしても用いることができる。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) からフィルムを製造するにあたって、プロピレン - エチレン系樹脂組成物 (A)、高密度ポリエチレン (B)、低密度ポリエチレン (C) および必要に応じてその他成分の樹脂などを予め混合し、押出機などでペレット化したものをフィルム成形機に供給してフィルムとしてもよく、また、フィルム製造時にプロピレン - エチレン系樹脂組成物 (A)、高密度ポリエチレン (B)、低密度ポリエチレン (C) および必要に応じてその他成分の樹脂ペレットをフィルム成形機に供給してフィルムとしてもよい。

また、多層フィルムを製造するにあたり、多層フィルムが本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) 以外の樹脂組成物から得られる層を備える場合、該層の材料としては、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) に用いる各種成分とは組成の異なるプロピレン - エチレンブロック共重合体やプロピレン単独重合体、プロピレン - エチレンランダム共重合体、プロピレン - エチレン - ブテンランダム共重合体、またはスチレン系エラストマーなどを、適宜使用することができる。

【 0 0 4 0 】

次に、本発明の単層フィルム及び多層フィルムについて詳細に説明する。本発明のフィルムは、上述のフィルム成形法に記載されるように、上述した本発明のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) を熔融押出製膜して得られるフィルムであり、多層フィルムの場合、多

10

20

30

40

50

層フィルムを構成する少なくとも1層が、上述した本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)を用いて得られる。本発明のフィルムによれば、上述した本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)を用いることで、不規則な凹凸の存在により表面が荒れた状態のフィルムであり、かつ高ヘイズなため優れたマット感を有するフィルムを提供することができる。なお、本発明のフィルムが多層フィルムであり、上述した本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)を用いて得られる層が表層以外である場合には、表面の凹凸は小さくなることは否めないものの、この場合も同様に、深みのある高HAZEなマット調フィルムが得られる。

【0041】

具体的には、本発明の単層フィルムは、上述した本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)から形成され、厚み30 μ mにおける内部ヘイズが4.0%以上であり、かつ、JIS B-0601に基づく表面粗度(Ra)が0.35~0.50であることを特徴とする。また、本発明の多層フィルムは、上述した本発明のポリプロピレン系樹脂組成物(X)から形成された層を少なくとも1層備えることを特徴とする。

10

【0042】

フィルムの厚みは、特に限定されないが5~200 μ mが好ましく、10~100 μ mが更に好ましい。

フィルムの表面には、表面の濡れ適性向上のためにコロナまたはプラズマ等の放電処理、火炎処理、オゾン処理などを行うことも可能である。

【実施例】

20

【0043】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により限定して解釈されるものではない。

なお、本発明の詳細な説明および実施例中の各項目の物性測定や分析値などは、下記の方法に従ったものである。

【0044】

(1) 共重合体中のエチレン含有量の測定

プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)として多段重合法により得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)を用い、この共重合体中の各エチレン含有量を測定した。すなわち、第1重合工程終了時に得られたプロピレン系重合体(A1)および、第2重合工程を経て得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)における各々のエチレン含有量は、プロトン完全デカップリング法により以下の条件に従って測定した¹³C-NMRスペクトルを解析することにより求めた。

30

機種：日本電子(株)製GSX-400又は同等の装置(炭素核共鳴周波数100MHz以上)

溶媒：o-ジクロロベンゼン+重ベンゼン(4:1(体積比))

濃度：100mg/mL

温度：130

パルス角：90°

パルス間隔：15秒

積算回数：5,000回以上

40

スペクトルの帰属は、例えば、Macromolecules 17, 1950 (1984)などを参考に行えばよい。上記条件により測定されたスペクトルの帰属は下表の通りである。表1中S等の記号はCarmanら(Macromolecules 10, 536 (1977))の表記法に従い、Pはメチル炭素、Sはメチレン炭素、Tはメチン炭素をそれぞれ表わす。

【0045】

【表 1】

化学シフト(ppm)	帰属
45~48	$S_{\alpha\alpha}$
37.8~37.9	$S_{\alpha\gamma}$
37.4~37.5	$S_{\alpha\delta}$
33.1	$T_{\delta\delta}$
30.9	$T_{\beta\delta}$
30.6	$S_{\gamma\gamma}$
30.2	$S_{\gamma\delta}$
29.8	$S_{\delta\delta}$
28.7	$T_{\beta\beta}$
27.4~27.6	$S_{\beta\delta}$
24.4~24.7	$S_{\beta\beta}$
19.1~22.0	P

10

【0046】

以下、「P」を共重合体連鎖中のプロピレン単位、「E」をエチレン単位とすると、連鎖中にはPPP、PPE、EPE、PEP、PEE、およびEEEの6種類のトリアッドが存在し得る。Macromolecules 15, 1150 (1982)などに記されているように、これらトリアッドの濃度と、スペクトルのピーク強度とは、以下の(1)~(6)の関係式で結び付けられる。

20

$$[PPP] = k \times I(T) \quad (1)$$

$$[PPE] = k \times I(T) \quad (2)$$

$$[EPE] = k \times I(T) \quad (3)$$

$$[PEP] = k \times I(S) \quad (4)$$

$$[PEE] = k \times I(S) \quad (5)$$

$$[EEE] = k \times \{ I(S) / 2 + I(S) / 4 \} \quad (6)$$

ここで[]はトリアッドの分率を示し、例えば[PPP]は全トリアッド中のPPPトリアッドの分率である。したがって、

30

$$[PPP] + [PPE] + [EPE] + [PEP] + [PEE] + [EEE] = 1 \quad (7)$$

である。また、kは定数であり、Iはスペクトル強度を示し、例えば、I(T)はTに帰属される28.7ppmのピークの強度を意味する。上記(1)~(7)の関係式を用いることにより、各トリアッドの分率が求まり、さらに下式によりエチレン含有量が求まる。

$$\text{エチレン含有量(モル\%)} = ([PEP] + [PEE] + [EEE]) \times 100$$

【0047】

なお、エチレン含有量のモル%から重量%への換算は以下の式を用いて行う。

40

$$\text{エチレン含有量(重量\%)} = (28 \times X / 100) / \{ 28 \times X / 100 + 42 \times (1 - X / 100) \} \times 100$$

ここで、Xはモル%表示でのエチレン含有量である。

【0048】

(2) MFR

JIS K7210A法・条件Dに従い、以下の条件でMFR(B)及びMFR(C)を測定した。単位はg/10minである。

試験温度：190 公称荷重：2.16kg

ダイ形状：直径2.095mm、長さ8.000mm

JIS K7210A法・条件Mに従い、以下の条件でMFR(A)及びMFR(X)

50

を測定した。単位は $g / 10 \text{ min}$ である。

試験温度：230 公称荷重：2.16 kg

ダイ形状：直径2.095 mm、長さ8.000 mm

【0049】

(3) フィルムのヘイズ

フィルムを23、50%RHの雰囲気下にて24時間以上調整した後、JIS-K7136に準拠してヘイズ(HAZE)を測定し、これを「全ヘイズ(%)」とした。得られた値が大きいほど不透明であることを意味する。

また、両表面に流動パラフィン塗布したフィルムを厚さ1.3mmのライドガラス2枚の間に密着する様に挟んだ状態で測定したヘイズ値(%)から、ライドガラス2枚を流動パラフィンで密着させた状態で測定したヘイズ値(%)を引いた値を「内部ヘイズ(%)」とした。得られた値が大きいほど積層フィルムの内層に用いた場合でも不透明であることを意味し、マット調付与の観点からは、この値は4.0%以上であることが好ましく、5.0%以上であることが特に好ましい。

10

【0050】

(4) フィルムの剛性

下記の条件にて、フィルムの引張弾性率を測定し、得られた値を剛性の尺度とした。引張弾性率の計算方法は、JIS-K7127に準拠した。なお、サンプル長辺がMD(ポリプロピレン系樹脂組成物の押出成形時の流れ方向)となるようサンプリングを行った。

サンプル長さ：150 mm サンプル幅：15 mm

チャック間距離：100 mm クロスヘッド速度：1 mm/min

20

【0051】

(5) フィルムの耐熱性

得られたフィルムから、MD150 mm、TD(MDの流れ方向に対して垂直方向)15 mmとなるように試験片を採取し、長辺の両端15 mmが互いに重なりあうよう金属製のゼムクリップで固定し、直径約38 mmの輪状フィルムとした。この輪状フィルムを、140の恒温槽内に、ゼムクリップが下となる様に静置した。30分の後に輪状フィルムを恒温槽から取り出し、下記基準にて耐熱評価を行った。

：高さ(楕円状態での単半径)が10 mm以上

：高さが10 mm未満だが、輪状を保持している

x：フィルムが変形し、輪状が保持できずに潰れてしまっている

30

【0052】

(6) フィルムのフィッシュアイ

MD300 mm、TD200 mmの大きさのフィルム5枚を用い、長辺0.3 mm以上のポリマーゲルを核とする外観欠点をフィッシュアイとして目視にてカウントした。その総数を、下記基準にてフィッシュアイ評価を行った。

：フィッシュアイが0個

：フィッシュアイが1~5個

x：フィッシュアイが6個以上

40

【0053】

(7) フィルムの耐衝撃性

雰囲気温度23において、JIS-P8134に準拠した装置を用い、固定したフィルム試験片を25.4 mmの半球型の金属製貫通部で打撃させ、貫通破壊に要した仕事量(J)を測定した。

【0054】

(8) フィルムの表面粗度

フィルムを23、50%RHの雰囲気下にて24時間以上調整した後、JIS-B-0601に準拠して、フィルム成形時におけるダイ直後の冷却ロールとの接触面について、カットオフ0.25 mmでの中心面平均値(Ra)を測定し、フィルム表面粗度の指標とした。得られた値が大きい程、フィルム表面の凹凸が大きいことを示す。

50

表面凹凸が大きく十分に粗面であり、深みのあるマット調を得るためには、この値が0.35以上であることが好ましく、0.37以上であることがより好ましい。また、フィルム巻取時の意図せぬ凹凸転写や空気の巻き込みを抑制するためにも、この値は0.50以下であることが好ましく、0.48以下であることがより好ましい。

【0055】

[プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)]

プロピレン-エチレン系樹脂組成物(A)としては、多段重合法により得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)、すなわち下記の製造例A-1~A-3で得られた各プロピレン-エチレンブロック共重合体(A)(それぞれ、A-1~A-3と略称する。)を用いた。

[製造例A-1]

触媒組成の分析

Ti含有量：試料を精確に秤量し、加水分解した上で比色法を用いて測定した。予備重合後の試料については、予備重合ポリマーを除いた重量を用いて含有量を計算した。

ケイ素化合物含有量：試料を精確に秤量し、メタノールで分解した。ガスクロマトグラフィを用いて標準サンプルと比較する事により、得られたメタノール溶液中のケイ素化合物濃度を求めた。メタノール中のケイ素化合物濃度と試料の重量から、試料に含まれるケイ素化合物の含有量を計算した。予備重合後の試料については、予備重合ポリマーを除いた重量を用いて含有量を計算した。

【0056】

予備重合触媒の調製

(1) 固体触媒の調製

攪拌装置を備えた容量10Lのオートクレーブを十分に窒素で置換し、精製したトルエン2Lを導入した。ここに、室温で、 $Mg(OEt)_2$ を200g投入し、 $TiCl_4$ を1Lゆっくりと添加した。温度を90℃に上げて、フタル酸ジ-n-ブチルを50ml導入した。その後、温度を110℃に上げて3hr反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分に洗浄した。次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を2Lに調整した。室温で $TiCl_4$ を1L添加し、温度を110℃に上げて2hr反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分に洗浄した。次いで、精製したトルエンを導入して全体の液量を2Lに調整した。室温で $TiCl_4$ を1L添加し、温度を110℃に上げて2hr反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分に洗浄した。更に、精製したn-ヘプタンを用いて、トルエンをn-ヘプタンで置換し、固体成分のスラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングして乾燥した。分析したところ、固体成分のTi含有量は2.7wt%であった。

次に、攪拌装置を備えた容量20Lのオートクレーブを十分に窒素で置換し、上記固体成分のスラリーを固体成分として100g導入した。精製したn-ヘプタンを導入して、固体成分の濃度が25g/Lとなる様に調整した。 $SiCl_4$ を50ml加え、90℃で1hr反応を行った。反応生成物を精製したn-ヘプタンで十分に洗浄した。

その後、精製したn-ヘプタンを導入して液レベルを4Lに調整した。ここに、ジメチルジビニルシランを30ml、 $i-Pr_2Si(OMe)_2$ を30ml、 Et_3Al のn-ヘプタン希釈液を Et_3Al として80g添加し、40℃で2hr反応を行った。反応生成物を精製したn-ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒を得た。得られた固体触媒のスラリーの一部をサンプリングして乾燥し、分析を行った。固体触媒にはTiが1.2wt%、 $i-Pr_2Si(OMe)_2$ が8.9wt%含まれていた。

【0057】

(2) 予備重合

上記で得られた固体触媒を用いて、以下の手順により予備重合を行った。上記のスラリーに精製したn-ヘプタンを導入して、固体触媒の濃度が20g/Lとなる様に調整した。スラリーを10℃に冷却した後、 Et_3Al のn-ヘプタン希釈液を Et_3Al として10g添加し、280gのプロピレンを4hrかけて供給した。プロピレンの供給が終わ

10

20

30

40

50

った後、更に30min反応を継続した。次いで、気相部を窒素で十分に置換し、反応生成物を精製したn-ヘプタンで十分に洗浄した。得られたスラリーをオートクレーブから抜き出し、真空乾燥を行って予備重合触媒を得た。この予備重合触媒は、固体触媒1gあたり2.5gのポリプロピレンを含んでいた。分析したところ、この予備重合触媒のポリプロピレンを除いた部分には、Tiが1.0wt%、 $i\text{-Pr}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ が8.3wt%含まれていた。

この予備重合触媒を用いて、以下の手順に従ってプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)の製造を行った。

【0058】

プロピレン-エチレンブロック共重合体(A)の製造

10

内容積 2m^3 の流動床型重合槽が2個直列に繋がった2槽連続重合設備を用いてプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造を行った。使用するプロピレン、エチレン、水素、窒素は一般的な精製触媒を用いて精製したものを使用した。第1重合槽におけるプロピレン系重合体成分(A1)の製造量、及び、第2重合槽におけるプロピレン-エチレンランダム重合体成分(A2)の製造量は重合槽の温度制御に使用する熱交換器の冷却水温度の値から求めた。

重合工程(i)：プロピレン系重合体成分(A1)の製造

第1重合槽を用いてプロピレンの単独重合を行った。重合温度は65、全圧は3.0MPaG(ゲージ圧、以下同様)、パウダーホールド量は40kgとした。重合槽に連続的にプロピレン、水素、及び、窒素を供給し、プロピレン及び水素の濃度がそれぞれ70.83mol%、0.92mol%となる様に調整した。助触媒として、 Et_3Al を5.0g/hの速度で連続的に供給した。第1重合槽におけるプロピレン系重合体成分(A1)の製造量が20.0kg/hとなる様に、上記で得られた予備重合触媒を重合槽に連続的に供給した。生成したプロピレン系重合体成分(A1)は連続的に抜き出しを行い、パウダーホールド量が40kgで一定となる様に調整した。第1重合槽から抜き出したプロピレン系重合体成分(A1)は第2重合槽に連続的に供給し、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)の製造を引き続いて行った。

20

第1重合槽で生成したプロピレン系重合体成分(A1)の一部を抜き出して分析した所、MFR(A1)は13.5g/10minであった。

重合工程(ii)：プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)の製造

30

第2重合槽を用いてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行った。重合温度は65、全圧は2.0MPaG、パウダーホールド量は40kgとした。重合槽に連続的にプロピレン、エチレン、水素、及び、窒素を供給し、プロピレン、エチレン、及び、水素の濃度がそれぞれ54.29mol%、17.14mol%、0.41mol%となる様に調整した。重合抑制剤であるエタノールを連続的に供給する事によって、第2重合槽におけるプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)の製造量が6.7kg/hとなる様に調整した。こうして生成したプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)は連続的に抜き出しを行い、パウダーホールド量が40kgで一定となる様に調整を行った。第2重合槽から抜き出したプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)は、更に乾燥機に

40

生成したプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)の一部を分析した所、MFR(A)は7.0g/10min、エチレン含有量E(A)は9.5wt%であった。重合工程(i)の製造量と重合工程(ii)の製造量から、プロピレン系重合体成分(A1)の重量比率W(A1)とプロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)の重量比率W(A2)を求めた所、それぞれ、0.75、0.25であった。

こうして得られたW(A1)、W(A2)、E(A)から、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分(A2)のエチレン含有量E(A2)及びMFR(A2)を計算した。計算には以下の式を使用した。

$$E(A2) = \{ E(A) - E(A1) \times W(A1) \} \div W(A2)$$

(ここで、プロピレン系重合体成分(A1)はプロピレン単独重合体なのでE(A1)

50

は 0 w t % である。また上記の式は前述の E (A) について記載したものを E (A 2) についてそれぞれ整理しなおしたものである。))

エチレン含有量 E (A 2) は 3 8 . 0 w t % であった。

【 0 0 5 9 】

[製造例 A - 2、A - 3]

表 2 に記載の条件を用いた他は製造例 A - 1 と同様にして、プロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) の製造を行った。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

製造例		A-1	A-2	A-3	
重合工程(i)	プロピレン濃度	mol%	70.83	70.83	70.83
	エチレン濃度	mol%	0	0	0
	水素濃度	mol%	0.92	1.06	0.64
重合工程(ii)	プロピレン濃度	mol%	54.29	63.43	45.72
	エチレン濃度	mol%	17.14	8.00	25.71
	水素濃度	mol%	0.41	2.5	0.43
重合結果	重合工程(i)製造量	kg/h	20.0	20	20.0
	重合工程(ii)製造量	kg/h	6.7	6.7	5.0
	総製造量	kg/h	26.7	26.7	25.0
	W(A1)	kg/kg	0.75	0.75	0.8
	W(A2)	kg/kg	0.25	0.25	0.2
ポリマー分析	E(A1)	wt%	0.0	0.0	0.0
	E(A2)	wt%	38.0	20.0	52.0
	E(A)	wt%	9.5	5.0	10.4
	MFR(A1)	g/10分	13.5	15.0	6.0
	MFR(A)	g/10分	7.0	9.5	2.5

【 0 0 6 1 】

[プロピレン - エチレン共重合体 (A) のペレット化]

製造例 A - 1 ~ A - 3 で得られた各々のプロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対し、テトラキス [メチレン - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン 0 . 0 5 重量部、トリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト 0 . 1 0 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 0 5 重量部をタンブラーにてそれぞれ混合し均一化し、得られた混合物を 3 5 m m 径の二軸押出機により 2 3 0 で熔融混練し、A - 1 ~ A - 3 の各ペレットを得た。

【 0 0 6 2 】

また、製造例 A - 3 で得られたプロピレン - エチレンブロック共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対し、有機過酸化物である日油 (株) 製パーヘキサ 2 5 B を 0 . 0 2 3 重量部配合した上で、テトラキス [メチレン - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ

フェニル)プロピオネート]メタン0.05重量部、トリス(2,4-ジ-tertブチルフェニル)ホスファイト0.10重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部をタンブラーにてそれぞれ混合し均一化し、得られた混合物を35mm径の二軸押出機により230で溶融混練し、MFR=8.5のプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)のペレットを得た。このペレットをA-3'とした。

【0063】

[実施例1~6]、[比較例1~11]

上述のA-1~A-3、A-3'のペレット、または後述のA-4のペレットに対して、高密度ポリエチレン(B)および低密度ポリエチレン(C)の各ペレットを表3に示した割合で、タンブラーにてそれぞれ混合し均一化し、得られた混合物を35mm径の二軸押出機により230で溶融混練し、プロピレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットをホッパーへ投入し、以下の条件に従ってTダイ成形機にて無延伸フィルムを得た。得られたフィルムについての物性を、前記測定法に準拠し測定した。表3にその評価結果を掲載する。

10

【0064】

なお、A-4あるいは高密度ポリエチレン(B)、低密度ポリエチレン(C)の詳細を以下に記す。

A-4;

日本ポリプロ(株)製、商品名ノバテック(登録商標)FB3B
チーグラ-ナッタ触媒によるプロピレン単独重合体
MFR=7

20

[高密度ポリエチレン(B)]

B-1: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテック(登録商標)HB530

MFR(B)=0.3g/10min

密度 0.962g/cm³

B-2: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテック(登録商標)HY430

MFR(B)=0.8g/10min

密度 0.956g/cm³

B-3: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテック(登録商標)HF111K

MFR(B)=0.05g/10min

密度 0.945g/cm³

30

[低密度ポリエチレン(C)]

C-1: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテック(登録商標)LF128

MFR(C)=0.25g/10min

密度 0.922g/cm³

C-2: 日本ポリエチレン(株)製、商品名ノバテック(登録商標)LF443

MFR(C)=1.5g/10min

密度 0.924g/cm³

【0065】

(混練条件)

混練機: 東芝機械社製35mm径同方向二軸混練機 混練温度: 230

スクリュ-回転数: 250rpm フィ-ダー回転数: 50rpm

40

(フィルム成形)

Tダイ成形機: プラコー社製35mm径単軸成形機 押出温度: 240

ダイス幅: 330mm リ-ップ開度: 0.8mm

冷却ロール温度: 35 引取速度: 19.0~21.0m/分

フィルム厚さ: 30μm前後

【0066】

【 表 3 】

	共重合体 (A)	高密度 ポリエチレン (B)	低密度 ポリエチレン (C)	MFR(X)	フィッシュアイ	全ヘイズ [*] %	内部ヘイズ [*] %	引張弾性率 MD MPa	耐熱性	耐衝撃性	表面粗度 Ra μm
実施例	1	A-1 82	B-1 10	C-1 8	5.5	○	80	730	○	0.8	0.43
	2	A-1 77	B-1 20	C-1 3	4.9	○	92	760	○	0.6	0.47
	3	A-1 72	B-1 20	C-1 8	4.2	○	91	750	○	0.5	0.41
	4	A-1 87	B-1 10	C-1 3	6.3	○	80	730	○	0.9	0.38
	5	A-1 80	B-1 15	C-1 5	5.2	○	87	740	○	0.8	0.39
	6	A-3' 80	B-1 15	C-1 5	6.2	○	88	740	○	0.7	0.44
比較例	1	A-3' 100	-	-	7.0	○	65	690	○	0.9	0.21
	2	A-2 80	B-1 15	C-1 5	6.9	○	70	720	○	0.4	0.32
	3	A-3 80	B-1 15	C-1 5	1.9	○	MDの厚みムラが発生したため、測定せず。				
	4	A-4 80	B-1 15	C-1 5	5.2	○	65	1,050	○	0.1	0.25
	5	A-3' 80	B-2 15	C-1 5	7.1	○	83	730	○	0.7	0.33
	6	A-3' 80	B-3 15	C-1 5	4.7	×	フィッシュアイが多発のため、測定せず。				
	7	A-3' 80	B-1 15	C-2 5	6.8	○	85	740	○	0.6	0.33
	8	A-3' 65	B-1 30	C-1 5	4.1	△	87	770	△	0.2	-
	9	A-3' 92	B-1 3	C-1 5	8.7	○	69	700	○	0.9	0.25
	10	A-3' 75	B-1 25	-	5.5	○	87	760	○	0.3	0.34
	11	A-3' 70	B-1 15	C-1 15	4.6	○	78	740	△	0.3	0.30

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

〔実施例と比較例の結果の考察〕

表3から明らかのように、本発明によるプロピレン-エチレンブロック共重合体(A)および高密度ポリエチレン(B)、低密度ポリエチレン(C)からなるポリプロピレン系樹脂組成物(X)を原料として用いたフィルムは、表面が荒れており、かつ、高ヘイズであると共に、外観欠点であるフィッシュアイが抑制され、耐熱性や耐衝撃性にも優れたフィルムを得ることができる(実施例1~6)。

一方で、プロピレン-エチレンブロック共重合体(A)のみからなるフィルムは、ヘイズの値が小さく、また、表面粗度の値も小さい(比較例1)。

また、プロピレン-エチレンブロック共重合体(A)、高密度ポリエチレン(B)、および低密度ポリエチレン(C)のうちの少なくとも一つが、上述した要件(a1)~(a3)並びにMFR(B)、MFR(C)およびMFR(X)の要件のいずれかを満たさない組成物であるか、或いはこれら成分の重量比が特定の範囲から外れた組成物である場合、得られたフィルムは高ヘイズ、表面粗度、耐熱性、低フィッシュアイ、耐衝撃性の各特性をバランスよく確保することが出来ない(比較例2~11)。

なお、比較例3では、押し出し負荷が過剰となったため吐出量が安定せず、得られたフィルムはMDに厚みムラが生じたため、フィッシュアイ以外の物性評価は実施しなかった。また、比較例6では、フィルムに多数のフィッシュアイが存在していたため、フィッシュアイ以外の物性評価は実施できず、比較例8では、フィッシュアイが存在していたため、表面粗度の測定は実施できなかった。

以上の結果より、本発明の各実施例においては、各比較例に比して、粗面フィルムの各性能が、バランス良くおしなべて顕著に優れており、本発明の構成の合理性と有意性及び従来技術に対する卓越性を明示しているといえる。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明の粗面フィルム用ポリプロピレン系樹脂組成物は、表面が荒れており、かつ、高ヘイズであると共に、耐熱性に優れ、フィッシュアイの様な外観不良を生起することなく、外的要因によるフィルム破壊に対しての高い耐性などに押しなべて優れている。これら特性を活かし、例えば、粘着フィルムの非粘着面への表面凹凸付与によるロールからの離形性向上や、包装フィルムへのマット感付与による意匠性向上など、各種フィルム分野に用いることができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵
- (74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐
- (74)代理人 100203035
弁理士 五味淵 琢也
- (74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和
- (74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一
- (74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
- (74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文
- (72)発明者 福井 啓朗
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開2003-213069(JP,A)
特開平05-329992(JP,A)
特開2007-033871(JP,A)
特表2006-518785(JP,A)
欧州特許出願公開第01449878(EP,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L、C08J3,5
C08F251-289,291-297