

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4612931号
(P4612931)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 23/16	(2006.01)	CO8L 23/16
CO8L 23/06	(2006.01)	CO8L 23/06
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08
B29C 47/00	(2006.01)	B29C 47/00
CO8F 8/50	(2006.01)	CO8F 8/50

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-139746 (P2000-139746)
 (22) 出願日 平成12年5月12日(2000.5.12)
 (65) 公開番号 特開2001-323119 (P2001-323119A)
 (43) 公開日 平成13年11月20日(2001.11.20)
 審査請求日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(73) 特許権者 596133485
 日本ポリプロ株式会社
 東京都港区芝四丁目14番1号
 (74) 代理人 100106596
 弁理士 河備 健二
 (72) 発明者 石原 稔久
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
 ム株式会社材料開発センター内
 (72) 発明者 山下 隆
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
 ム株式会社材料開発センター内

審査官 中島 芳人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(A)、(B)及び(C)成分よりなり、メルトフローレート(MFR、230、21.18N荷重)が10~30g/10分、且つ190におけるメモリーイフェクト(ME)が1.10~1.25であることを特徴とする押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物。

(A) メタロセン触媒により製造された、下記(a)~(e)の特性を有するプロピレン-エチレンランダム共重合体：80~90重量%

(a) DSCによる融解ピーク温度(Tp)が次式(1)の範囲を満たすものである。

$$110 < T_p < 140 \quad \dots (1)$$

(b) DSCによる融解終了温度(Te)が次式(2)の範囲を満たすものである。

$$T_e - T_p < 8 \quad \dots (2)$$

(c) オルソジクロロルベンゼンを溶媒として40において抽出した抽出量が2.0重量%以下である。

(d) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.5~3.5の範囲である。

(e) NMR法より求めたエチレン含量が1~5重量%である。

(B) メルトフローレート(MFR、190、21.18N荷重)が4~20g/10分、密度が0.925g/cm³以下の低密度ポリエチレン：3~15重量%

(C) メルトフローレート(MFR、230、21.18N荷重)が2~6g/10分

、密度が 0.890 g/cm^3 未満のエチレン - オレフィン共重合体：3 ~ 10 重量 %

【請求項 2】

(C) 成分のエチレン - オレフィン共重合体の密度が 0.88 g/cm^3 以下である請求項 1 に記載の押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物 100 重量部に対し、更に有機過酸化物を 0.001 ~ 0.1 重量部配合してなる樹脂組成物を溶融混練して得られる押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物に関し、特にラミ加工性、ラミ品質に優れた押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、食品包装用資材、工業用資材、建築用資材等として、各種樹脂フィルムやシート、各種金属箔や板、紙等の基材にエチレン系樹脂やプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂をラミネートして積層体となし、熱融着性、水蒸気遮断性、防水性、防錆性等の特性を付与することが行われ、主として、基材にアンカーコート剤を介してオレフィン系樹脂を押しラミネートして積層体とする押しラミネーション法が用いられている。

20

【0003】

ポリプロピレン系樹脂は、防湿性、耐ガス透過性、耐油性、耐熱性、腰の強さ等でポリエチレン系樹脂よりも優れているが、押しラミネーション法においては、ネックイン（押し機ダイの幅よりも押し出されたフィルムの幅が小さくなる現象）が大きく、高速でのラミネーションではサージング（引き取り方向に発生する厚みむら又はエッジ部の伸縮による不安定現象）を生じる等の加工性の問題があった。

【0004】

ポリプロピレン樹脂として、高メルトフローレートのものを用いたり、ポリプロピレンに低密度ポリエチレンや無定形エチレン - オレフィン共重合体を配合することにより、上記のような加工性の問題はある程度改善されるものの、ラミネートフィルムとした時に、ヒートシール強度に劣ったり、透明性に劣ったり、高速成形性に劣る等の問題があった。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の押しラミネーションによる問題を解決すべくなされたもので、従って、本発明は、ラミネート基材に対する低温ヒートシール性、剛性とシール性のバランス、高速成形性に優れ、特に、ラミネート基材上にポリプロピレン系樹脂層を形成した積層体とするに最適な押しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的とする。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のプロピレン - エチレンランダム共重合体を用いたポリプロピレン系樹脂組成物が押しラミネートにおいて、低温ヒートシール性、剛性とシール性のバランス、高速成形性に優れることを見出し本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明は、下記の (A)、(B) 及び (C) 成分よりなり、メルトフローレート (MFR、230、21.18 N 荷重) が 10 ~ 30 g/10 分、且つ 190 におけるメモリーイフェクト (ME) が 1.10 ~ 1.25 であることを特徴とする押し

50

ラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物である。

(A) メタロセン触媒により製造された、下記(a)~(e)の特性を有するプロピレン-エチレンランダム共重合体：80~90重量%

(a) DSCによる融解ピーク温度(T_p)が次式(1)の範囲を満たすものである。

$$110 < T_p < 140 \quad \dots (1)$$

(b) DSCによる融解終了温度(T_e)が次式(2)の範囲を満たすものである。

$$T_e - T_p < 8 \quad \dots (2)$$

(c) オルソジクロルベンゼンを溶媒として40℃において抽出した抽出量が2.0重量%以下である。

(d) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.5~3.5の範囲である。

(e) NMR法より求めたエチレン含量が1~5重量%である。

(B) メルトフローレート(MFR、190℃、21.18N荷重)が4~20g/10分、密度が0.925g/cm³以下の低密度ポリエチレン：3~15重量%

(C) メルトフローレート(MFR、230℃、21.18N荷重)が2~6g/10分、密度が0.890g/cm³未満のエチレン-α-オレフィン共重合体：3~10重量%

【0008】

また、本発明は、(C)成分のエチレン-α-オレフィン共重合体の密度が0.88g/cm³以下である上記押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物である。

また、本発明は、上記のプロピレン樹脂組成物100重量部に対し、更に有機過酸化物を0.001~0.1重量部配合してなる樹脂組成物を熔融混練して得られる押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、下記の(A)、(B)、(C)、必要に応じて(D)、(E)成分よりなることを特徴とする押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物である。以下に各成分および製造方法について説明する。

【0012】

1. 構成成分

(A) プロピレン-エチレンランダム共重合体

(1) 特性

本発明で用いるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、下記(a)~(e)の特性を有する。

(a) DSCによる融解ピーク温度(T_p)が、 $110 < T_p < 140$ 、好ましくは $115 < T_p < 135$ を満足するものである。

DSCによる融解ピーク温度(T_p)が110℃未満では、高速自動包装適性やラミネートフィルムのベタツキが満足できない。また、融解ピーク温度(T_p)が140℃を超えると低温ヒートシール性が不良となる。

【0013】

(b) DSCによる融解終了温度(T_e)が、 $T_e - T_p < 8$ 、好ましくは $T_e - T_p < 7.8$ を満足するものである。 $T_e - T_p$ が8℃を超えるランダム共重合体ではヒートシールの立上り性が不良となる。

【0014】

(c) オルソジクロルベンゼンを溶媒として40℃において抽出した抽出量が2.0重量%以下、好ましくは1.5重量%以下のものである。抽出量が2.0重量%を超えるランダム共重合体ではラミネートフィルムのベタツキが悪化する。

【0015】

(d) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.5~3.5の範囲内である

10

20

30

40

50

。Mw/Mnが1.5未満ではラミネートフィルムの成形性が不良となり、また3.5を超えると透明性が不良となる。

【0016】

(e) NMR法により求めたエチレン含量が1~5重量%である。エチレン含量が1重量%未満では、低温ヒートシール性が悪化し、5重量%を超えると剛性が失われる。

【0017】

なお、上記プロピレン-エチレンランダム共重合体のMFR(230、21.18N荷重)は、5~25g/10分が好ましく、より好ましくは12~18g/10分である。

【0018】

(2) プロピレン-エチレンランダム共重合体の製造

上記のプロピレン系ランダム共重合体(成分(A))は、メタロセン触媒により製造されたものが好ましく、特に、下記の成分(i)、成分(ii)、並びに、必要に応じて成分(iii)からなる触媒の存在下でプロピレンとエチレンとをランダム共重合させることにより製造したものが好ましい。

【0019】

触媒成分(i)

$Q^1(C_5H_4 - a R^1_a)(C_5H_4 - b R^2_b)MeX^1Y^1$ [ここで、 Q^1 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であり、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有するシリレン基、炭素数1~20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、Meはジルコニウム、ハフニウムを、 X^1 および Y^1 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルアミド基、トリフルオロメタンスルホン酸基、炭素数1~20のリン含有炭化水素基または炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個の R^1 または2個の R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。aおよびbは0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ b ≤ 4を満足する整数である。ただし、 R^1 および R^2 を有する2個の五員環配位子は、基 Q^1 を介しての相対位置の観点において、Meを含む平面に関して非対称である。]

【0020】

Q^1 は、上記したように、二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であり、(イ)炭素数1~20、好ましくは1~6、の2価の炭化水素基、さらに詳しくは、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン等の不飽和炭化水素基、(ロ)炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基を有するシリレン基、(ハ)炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基を有するゲルミレン基である。なお、2価の Q^1 基の両結合手間の距離は、その炭素数の如何に関わらず、 Q^1 が鎖状の場合に4原子程度以下、就中3原子以下であることが、 Q^1 が環状基を有するものである場合は当該環状基+2原子程度以下、就中当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレンの場合はエチレンおよびイソプロピリデン(結合手間の距離は2原子および1原子)が、シクロアルキレン基の場合はシクロヘキシレン(結合手間の距離がシクロヘキシレン基のみ)が、アルキルシリレンの場合は、ジメチルシリレン(結合手間の距離が1原子)が、それぞれ好ましい。

【0021】

Meは、ジルコニウム、ハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 X^1 および Y^1 は、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なってもよくて、(イ)水素、(ロ)ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素好ましくは塩素)、(ハ)炭素数1~20の炭化水素基、(ニ)炭素数1~20のアルコキシ基、(ホ)炭素数1~20のアルキルアミド基、(ヘ)炭素数1~20のリン含有炭化水素基または(ト)炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基、(チ)トリフルオロメタンスルホン酸基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ

10

20

30

40

50

基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個の R^1 または2個の R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 a および b は $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。具体的な例としては特開平8-208733号公報に例示された化合物を挙げることができる。

【0022】

触媒成分(i i)

(i i - 1)アルミニウムオキシ化合物、(i i - 2)ルイス酸、或いは、(i i - 3)成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物より選ばれた少なくとも1つ以上の化合物である。ルイス酸のあるものは、「成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。従って、「ルイス酸」及び「成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解釈するものとする。成分(i i)についての具体的な化合物や製造方法等については、特開平8-208733号公報に例示された化合物や製造方法を挙げることができる。

10

【0023】

触媒成分(i i i)

必要に応じて用いられる成分(i i i)の有機アルミニウム化合物としては、一般式 $(AlR^4_nX_{3-n})_m$ で示される化合物であり、単独あるいは複数種使用することができる。 R^4 は、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基を示し、 X は、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。 n は1~3までの、 m は1~2までの整数である。これら有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ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ヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、 $m=1$ 、 $n=3$ のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、 R^4 が炭素数1~8のトリアルキルアルミニウムである。

20

30

【0024】

触媒の形成

重合で用いられる触媒は、上記の成分(i)、成分(i i)ならびに必要なに応じて成分(i i i)を重合槽内であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは非存在下に接触させることにより調整することができる。更に、微粒子状の固体を担体として用い、固体状触媒として使用することも可能である。微粒子状の固体としては、シリカ、アルミナ等の無機の多孔質酸化物や有機化合物としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィン、もしくはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。また、本発明で使用される触媒は、オレフィンの存在下で予備重合を行ったものであっても良い。予備重合に用いられるオレフィンはプロピレン、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼンなどが用いられるが、これらと他のオレフィンの混合物であってもよい。

40

【0025】

本発明で使用する成分(i)、成分(i i)、成分(i i i)の使用量は任意であるが、一般的に成分(i)として何を選択するかで好ましい使用量の範囲が異なったものとなる。成分(i i)として成分(i i - 1)を使用する場合、成分(i i - 1)中のアルミニウム原子と成分(i)中の遷移金属の原子比(Al/Me)で1~100, 000、好ましくは10~10, 000、さらに好ましくは50~5, 000の範囲である。成分(i

50

i)として成分(i i - 1)、(i i - 2)、(i i - 3)を使用する場合、成分(i)中の遷移金属と成分(i - 1)、(i i - 2)、(i i - 3)のモル比で0.1~1, 000、好ましくは0.5~100、特に好ましくは1~50の範囲で使用される。もし、成分(i i i)を使用するならば使用量は、対成分(A)に対するモル比で 10^5 以下、さらに 10^4 以下、特に 10^3 以下の範囲が好ましい。

【0026】

重合

プロピレンと、エチレンとを混合接触させることにより行われる。共重合は、反応系中の各モノマーの量比が経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することも出来る。重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式をとり得る。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるスラリー法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーを実質的にガス状に保つ気相法などが採用できる。また、連続重合、回分式重合または予備重合を行う方法にも適用される。スラリー重合の場合は、重合溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は0~150であり、そのとき分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。重合圧力は0~90 kg/cm² G、好ましくは0~60 kg/cm² G、特に好ましくは1~50 kg/cm² Gが適当である。

【0027】

(B) 低密度ポリエチレン

本発明のプロピレン樹脂組成物で用いる低密度ポリエチレンは、密度が0.925 g/cm³以下のものが望ましく、密度が0.925 g/cm³を超えるものを用いると、低密度ポリエチレンを用いることによる高速成形性の改良効果が余り期待できない。

また、低密度ポリエチレンのMFR(190、21.18 N荷重)は、1~30 g/10分が好ましく、より好ましくは4~20 g/10分である。

このような低密度ポリエチレンは、公知の方法、特に高圧法により製造される。また、低密度ポリエチレンは、1種類又は2種類以上用いてもよく、MFRの異なる2種類の使用が好ましい。

【0028】

(C) エチレン - - オレフィン共重合体

本発明のプロピレン樹脂組成物で用いるエチレン - - オレフィン共重合体は、MFR(230、21.18 N荷重)が、1~10 g/10分、好ましくは2~6 g/10分であり、密度が0.890 g/cm³未満の無定形ないし低結晶性エチレン - - オレフィン共重合体である。MFRが1 g/10分未満では、押しラミネートの高速加工性が悪化するとともに、ゲル、ブツが発生し、10 g/10分を超えると押しラミネートの高速加工性が悪くなる。

【0029】

上記エチレン - - オレフィン共重合体としては、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の - - オレフィンの1種又は2種以上との共重合体、並びにエチレンと - - オレフィン(好ましくはプロピレン)及び1,3-ブタジエン、イソプレン、(ジ)シクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等のジオレフィンとの共重合体が挙げられる。これらの中でも、エチレンとプロピレン又は1-ブテンとの共重合体、特にエチレンと1-ブテンとの共重合体が好ましい。

【0030】

(D) 有機過酸化物

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、必要に応じて、上記(A)~(C)成分に加えて

有機過酸化物を配合することができる。有機過酸化物は、プロピレン樹脂組成物に加えられて、溶融混練時にプロピレン-エチレンランダム共重合体を減成し、MFRをコントロールするのに有効である。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、1,1-ビス-(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、
 ,
 -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、t-ブチル-ハイドロパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ-t-ブチル-ジパーオキシフタレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、イソプロピルパーカーボネート等が挙げられる。これらは、1種に限らず2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【0031】

(E) その他

本発明の樹脂組成物には、上記成分の他に、押出しラミネート加工適性を向上させるために、種々の任意の添加剤を加えることができる。これらの添加剤としては、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、防曇剤、中和剤、酸化珪素、硫酸カルシウム等のアンチブロッ
 キング剤等の添加剤、充填剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

20

【0032】

2. 成分の配合割合

(A) 成分の配合割合は、(A)~(C)の合計量の80~90重量%、好ましくは82~88重量%である。(A)成分が80重量%未満では、ヒートシール強度が低下するとともに透明性が悪化し、90重量%を超えると押出しラミネート加工性が悪化する。

【0033】

(B) 成分の配合割合は、(A)~(C)の合計量の3~15重量%、好ましくは5~12重量%である。(B)成分が3重量%未満では、押出しラミネートの高速加工性が悪化し、15重量%を超えると透明性が悪化する。

30

【0034】

(C) 成分の配合割合は、(A)~(C)の合計量の3~10重量%、好ましくは4~7重量%である。(C)成分が3重量%未満では、押出しラミネートの高速加工性が悪化し、10重量%を超えると透明性が悪化する。

【0035】

(D) 成分は、(A)成分100重量部当たり、0.001~0.1重量部、好ましくは0.005~0.05重量部である。(D)成分が、0.001重量部未満では、押出しラミネートの高速加工性が悪化し、0.1重量部を超えると色相、臭いが悪化する。

【0036】

3. ポリプロピレン樹脂組成物の製造

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、上記の成分(A)、(B)、(C)、必要に応じて(D)、(E)成分をタンブラーブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等により均一に混合した後、一軸又は二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、プラベンダー等により溶融混練することにより調製される。成分(D)の有機過酸化物を配合した場合は、有機過酸化物がポリプロピレン系樹脂に均一分散するように、有機過酸化物を適当な媒体に混合したのもも使用することができる。

40

【0037】

4. 溶融混練樹脂組成物

上記の様にして得られたポリプロピレン樹脂組成物は、MFR(230、21.18N

50

荷重)が10~30g/10分、好ましくは14~24g/10分である。MFRが上記範囲内であることにより、押しラミネートにおける加工性及び品質に優れる。

また、190におけるメモリーイフェクト(ME:Memory Effect)は、1.10~1.25の範囲内である。MEが1.10未満であるとラミネート加工時のネックインが悪化し、1.25を超えると透明性が悪化する。

【0038】

5. ポリプロピレン樹脂組成物の用途

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、従来公知の方法により、基材上にアンカーコート剤を介して、逐次押しラミネート、サンドイッチ押しラミネート、共押しラミネート等により積層体とされるが、押しラミネート用樹脂組成物の層と、基材とを共押しし、基材上にアンカーコート剤を介して、本発明の樹脂組成物の層を積層するのに好適である。

10

【0039】

ここで、その基材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ナイロンMXD6、ナイロン6/6等のポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物等の未延伸又は延伸フィルム・シート、或いは、それらの表面に印刷等が施された印刷フィルム・シート等の厚み5~2000 μ m程度の樹脂製のもの、アルミニウム、銅、鉄等の金属の箔、板等の厚み3~1000 μ m程度の金属製のもの、及び、紙、板紙等の紙製のものが挙げられる。

20

【0040】

また、アンカーコート剤としては、具体的には、アルキルチタネート、チタンアシレート、チタンキレート等の有機チタン系、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とポリオールとの反応による二液反応型、ポリウレタンプレポリマーを主成分とする一液反応型等のイソシアネート系、及び、ポリエチレンイミン系等の通常用いられているものが挙げられるが、中でも、イソシアネート系のものが好ましい。これらは、通常、0.01~10g/m²程度の量で塗布することにより使用される。

30

【0041】

【実施例】

以下に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例における評価方法は、以下の通りである。

【0042】

(1) MFR(メルトフローレート): JIS K7210に準拠し、温度230、荷重21.18Nにて測定した。ポリエチレンは、190、21.18Nにて測定した。

【0043】

(2) 密度: JIS K6922に準拠して測定した。

【0044】

(3) 示差走査型熱量計(DSC)による融解ピーク温度(Tp)、融解終了温度(Te): セイコー社製DSCを用い、サンプル量5.0mgを採り、200で5分間保持した後、40まで10/分の降温スピードで結晶化させ、更に10/分の昇温スピードで融解させたときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した(単位:)。

40

【0045】

(4) オルソジクロロルベンゼンによる抽出量: クロス分別法による40での抽出量として求めた。なお、装置、条件は、次の通りである。

装置: 三菱化学(株)製 CFC T150A型

カラム: 昭和電工(株)製 AD80M/S 3本

濃度: 40mg/10ml

溶媒: オルソジクロロルベンゼン

50

【 0 0 4 6 】

(5) M_w / M_n : GPCによる重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (分子量分布) を次のGPC装置にて測定した。

装置 : ウォーターズ製 GPC 150C型
 カラム : 昭和電工 (株) 製 AD80M/S 3本
 測定温度 : 140
 濃度 : 20mg / 10ml
 溶媒 : オルソジクロロベンゼン

【 0 0 4 7 】

(6) エチレン含量 : 装置 : JEOL - GSX270 (日本電子 (株) 製) 、濃度 : 300mg / 2ml 溶媒 : オルソジクロロベンゼンを用い、 ^{13}C -NMR法によって決定した。

【 0 0 4 8 】

(7) メモリーイフェクト (ME) : メルトインデクサーのシリンダー内温度を190に設定し、オリフィスは長さ8.00mm、径1.00mm、 $L/D = 8$ のものを用いる。また、オリフィス直下にエチルアルコールを入れたメスシリンダーを置く (オリフィスとエチルアルコール液面との距離は 20 ± 2 mmにする。)。この状態でサンプルをシリンダー内に投入し、1分間の押出量が 0.1 ± 0.03 gとなるように荷重を調整し、6分後から7分後の押出物をエタノール中に落とし、固化してから採取する。採取した押出物のストランド状サンプルの直径を上端から1cm部分、下端から1cm部分、中央部分の3箇所を測定し、計6箇所測定した直径の平均値をもってMEとした。

【 0 0 4 9 】

(8) 延展性 : 樹脂組成物を、口径90mmの押出機に装着したTダイスから押し出される樹脂の温度が280になるように設定した押しラミネート装置を用い、冷却ロール表面温度25、ダイス幅560mm、ダイリップ開度0.7mmで引き取り加工速度が80m/分の場合に被覆厚みが $30 \mu m$ になるように押出量を調整して押し出し、幅500mm、厚み $20 \mu m$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルム上に、引き取り速度を20m/分から上昇させながら押しラミネート加工を行い、安定して被覆加工ができる最高加工速度を延展性とした。延展性が高いほど、高速での押しラミネート加工性が優れる。

【 0 0 5 0 】

(9) ネックイン : 上記押しラミネート装置を用い、加工速度が150m/分、厚み $20 \mu m$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルム上への被覆厚みが $15 \mu m$ の積層体を作成し、ダイス幅と得られた積層体中の樹脂組成物層の幅の差をネックインとした。ネックインが小さいほど、有効製品幅が広くなり、押しラミネート加工性が優れる。

【 0 0 5 1 】

(10) 110 シール強度 : 上記押しラミネート装置を用いてネックイン測定用に作成した積層体を23で1日状態調整した後、樹脂組成物面を合わせて、 $5mm \times 200mm$ のヒートシールバーを用い、110において、ヒートシール圧力 $1kg/cm^2$ 、ヒートシール時間0.5秒のヒートシール条件でシールした試料から15mm幅のサンプルを切り取り、ショッパー型試験機を用いて引張速度500m/分にて引き剥し、その時の剥離強度とし、ヒートシール強度の目安とした。110シール強度が高いほど、ヒートシール性に優れる。

【 0 0 5 2 】

(11) 300g / 15mmシール温度 : 上記と同様にして $5mm \times 200mm$ のヒートシールバーを用い、100から160において、ヒートシール圧力 $1kg/cm^2$ 、ヒートシール時間0.5秒のヒートシール条件でシールした試料から15mm幅のサンプルを切り取り、ショッパー型試験機を用いて引張速度500m/分にて引き剥し、300gの剥離強度を示す時のシール温度とし、低温ヒートシール性の目安とした。300g / 15mmシール温度が低いほど、低温ヒートシール性が優れる。

【0053】

(12) 静止摩擦係数：上記と同様にして得られた積層体を23 - 1日状態調整した後、ASTM-D1894に準拠して、積層体の二軸延伸ポリプロピレンフィルム面と樹脂組成物面との静止摩擦係数をスリップテスター法にて評価した。静止摩擦係数が小さいほど、滑り性が優れ、充填工程などでのハンドリングに優れる。

【0054】

(13) ループスティフネス：上記と同様にして得られた積層体を23 - 1日状態調整した後、幅25mm、長さ150mmに切り取り、東洋精機製ループスティフネステスターを用いて積層体のループスティフネスを測定した。ループスティフネス値が高いほど、積層体の腰があり、充填工程などでのハンドリングに優れる。

10

【0055】

実施例1

メタロセン系触媒で製造したプロピレン-エチレンランダム共重合体(MFR=13g/10分、融解ピーク温度(Tp)=135、融解終了温度(Te)=140、抽出量=0.2重量%、Mw/Mn=2.8、エチレン含量=2.2重量%)88重量%、低密度ポリエチレン(日本ポリケム(株)製、ノバテックLD LC604; MFR=8g/10分、密度=0.919g/cm³)6重量%、エチレン-プロピレン共重合体(三井化学(株)製、タフマーP0280; MFR=5.4g/10分、密度=0.871g/cm³)6重量%、及び樹脂成分100重量部に対してフェノール系酸化防止剤(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、リン系酸化防止剤(テトラキス(2,4-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジフォソナイト)0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、エルシン酸アミド0.05重量部、t-ブチルパーオキサイド0.02重量部を混合した後、溶融押出してペレット化し、得られたペレットを口径90mmの押出機に装着した幅600mmのTダイから、樹脂温度290で押し出し、厚み20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルム上に肉厚15μm、速度150m/minで積層した。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表1に示す。

20

【0056】

実施例2

メタロセン系触媒で製造したプロピレン-エチレンランダム共重合体(MFR=16g/10分、融解ピーク温度(Tp)=125、融解終了温度(Te)=130、抽出量=0.6重量%、Mw/Mn=2.6、エチレン含量=3.5重量%)84重量%、低密度ポリエチレン1(日本ポリケム(株)製、ノバテックLD LC720; MFR=10g/10分、密度=0.922g/cm³)6重量%、低密度ポリエチレン2(日本ポリケム(株)製、ノバテックLD MS30; MFR=20g/10分、密度=0.920g/cm³)5重量%、エチレン-ヘキセン共重合体(日本ポリケム(株)製、カーネルKS240; MFR=4.3g/10分、密度=0.880g/cm³)5重量%からなる樹脂組成物を用い、他の添加剤を実施例1と同様に加えて混合した後、実施例1と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表1に示す。

30

40

【0057】

比較例1

チーグラ系触媒で製造したプロピレン-エチレンランダム共重合体(MFR=8g/10分、融解ピーク温度(Tp)=138、融解終了温度(Te)=148、抽出量=3.4重量%、Mw/Mn=3.7、エチレン含量=4.0重量%)84重量%、低密度ポリエチレン1(日本ポリケム(株)製、ノバテックLD LC720; MFR=10g/10分、密度=0.922g/cm³)6重量%、低密度ポリエチレン2(日本ポリケム(株)製、ノバテックLD MS30; MFR=20g/10分、密度=0.920g/cm³)5重量%、エチレン-ヘキセン共重合体(日本ポリケム(株)製、カーネルKS240; MFR=4.3g/10分、密度=0.880g/cm³)5重量%からな

50

る樹脂組成物を用い、他の添加剤を実施例 1 と同様に加えて混合した後、実施例 1 と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

比較例 2

実施例 1 で用いたメタロセン系触媒で製造したプロピレン - エチレンランダム共重合体 9 5 重量%、低密度ポリエチレン 3 重量%、エチレン - プロピレン共重合体 2 重量% からなる樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

比較例 3

実施例 1 で用いたメタロセン系触媒で製造したプロピレン - エチレンランダム共重合体 7 0 重量%、低密度ポリエチレン 2 5 重量%、エチレン - プロピレン共重合体 5 重量% からなる樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

比較例 4

チーグラ系触媒で製造したプロピレン - エチレン - ブテン - 1 ランダム共重合体 (M F R = 7 g / 1 0 分、融解ピーク温度 (T p) = 1 3 6 、融解終了温度 (T e) = 1 5 2 、抽出量 = 7 . 8 重量%、M w / M n = 3 . 7、エチレン含量 = 1 . 4 重量%、ブテン含量 1 1 . 1 重量%) 8 8 重量%、低密度ポリエチレン (日本ポリケム (株) 製、ノバテック L D L C 6 0 4 ; M F R = 8 g / 1 0 分、密度 = 0 . 9 1 9 g / c m ³) 6 重量%、エチレン - プロピレン共重合体 (三井化学 (株) 製、タフマー P 0 2 8 0 ; M F R = 5 . 4 g / 1 0 分、密度 = 0 . 8 7 1 g / c m ³) 6 重量% からなる樹脂組成物を用い、他の添加剤を実施例 1 と同様に加えて混合した後、実施例 1 と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

比較例 5

エチレン - オレフィン共重合体として、エチレン - プロピレン共重合体 (J S R (株) 製、E P 0 7 P ; M F R = 0 . 6 g / 1 0 分、密度 = 0 . 8 5 9 g / c m ³) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

比較例 6

エチレン - オレフィン共重合体として、エチレン - ブテン共重合体 (日本ポリケム (株) 製、U F 2 4 0 ; M F R = 4 . 5 g / 1 0 分、密度 = 0 . 9 2 0 g / c m ³) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び積層体を得た。得られたペレット及び積層体の品質を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

10

20

30

40

	実施例	比較例							
		1	2	3	4	5	6		
7°ピロリン-エチレン ナタム 共重合体	Tp	135	125	138	135	136	135	135	135
	Te	140	130	148	140	152	140	140	140
	抽出量	0.2	0.6	3.4	0.2	7.8	0.2	0.2	0.2
	Mw/Mn	2.8	2.6	3.7	2.8	3.7	2.8	2.8	2.8
	エチレン含量	2.2	3.5	4.0	2.2	1.4	2.2	2.2	2.2
	7°ピロリン含量	—	—	—	—	11.1	—	—	—
	MFR	13	16	8	13	7	13	13	13
	触媒	メタロセン	メタロセン	チークラー	メタロセン	チークラー	メタロセン	メタロセン	メタロセン
	配合量	88	84	84	95	88	70	88	88
	MFR (190°C)	8	10	10	8	8	8	8	8
低密度 ホリエチレン1	密度	0.919	0.922	0.922	0.919	0.919	0.919	0.919	0.919
	配合量	6	6	6	3	6	25	6	6
	MFR (190°C)	—	20	20	—	—	—	—	—
	密度	—	0.92	0.92	—	—	—	—	—
低密度 ホリエチレン2	配合量	—	5	5	—	—	—	—	—
	MFR	5.4	4.3	4.3	5.4	5.4	5.4	0.6	4.5
	密度	0.871	0.88	0.88	0.871	0.871	0.871	0.859	0.920
	配合量	6	5	5	2	6	5	6	6
有機過酸化物	配合量	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	MFR	20	20	20	22	20	18	19	20
ペレット	ME	1.2	1.2	1.3	1.08	1.35	1.35	1.2	1.2
	延展性	200	250	190	80	180	60	80	100
押出加工性	ネックイン	63	60	67	100	65	40	70	72
	110°Cシール強度	420	700	200	安定 製膜 できず	450	安定 製膜 できず	安定 製膜 できず	400
積層体品質	300g/15mmシール温度	107	102	112	安定 製膜 できず	105	安定 製膜 できず	安定 製膜 できず	109
	静止摩擦係数	0.27	0.3	0.32	安定 製膜 できず	1.1	安定 製膜 できず	安定 製膜 できず	0.28
	ループスライネス	0.24	0.23	0.19	安定 製膜 できず	0.16	安定 製膜 できず	安定 製膜 できず	0.24
	g/25mm幅	0.24	0.23	0.19	安定 製膜 できず	0.16	安定 製膜 できず	安定 製膜 できず	0.24

【0064】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、ラミネート基材に対する低温ヒートシール性、剛性とシール性のバランス、高速成形性に優れ、特に、ラミネート基材上にポリプロピレン系樹脂層を形成した積層体とするに好適な押出しラミネート用ポリプロピレン樹脂組成物であり、食品包装用資材、工業用資材、建築用資材として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/14 (2006.01) C 0 8 K 5/14

(56) 参考文献 特開平 0 9 - 1 9 4 6 5 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 2 9 9 9 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 2 4 4 4 1 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 7 3 0 1 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 2 0 7 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 7 2 8 1 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 1/00 ~ 101/14