

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680028071.6

[43] 公开日 2008年7月30日

[11] 公开号 CN 101233185A

[22] 申请日 2006.7.27

[21] 申请号 200680028071.6

[30] 优先权

[32] 2005.8.2 [33] JP [31] 223536/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/314869 2006.7.27

[87] 国际公布 WO2007/015415 日 2007.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.31

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 井上则英 黑木孝行

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 刘春成

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

聚丙烯树脂组合物、膜或片材、由该膜或片材制得的拉伸膜、叠层体和由该叠层体制得的拉伸膜

[57] 摘要

本发明提供一种成形性良好、并能够得到具有优异的透明性、热封性的膜或片材的聚丙烯树脂组合物。本发明的聚丙烯树脂组合物含有：利用差示扫描量热计(DSC)测定的熔点 T_m 在 150°C 以上的丙烯聚合物(A) 1 ~ 50 重量%；熔点 T_m 在 100°C 以上、小于 150°C 的丙烯共聚物(B) 10 ~ 90 重量%；和熔点在 40°C 以上、小于 100°C 的烯烃共聚物(C) 1 ~ 80 重量%，该烯烃共聚物(C) 含有：(a) 源自丙烯的构成单元或源自 1 - 丁烯的构成单元中的任意一个构成单元 50 摩尔%以上；和(b) 选自上述构成单元(a) 以外的源自碳原子数 2 ~ 20 的 α - 烯烃的构成单元的 1 种以上 50 摩尔%以下(其中，(a) 和(b) 的合计为 100 摩尔%)。由该树脂组合物制得的膜适于用作食品等的包装用膜。

1. 一种聚丙烯树脂组合物 (X), 其特征在于, 含有:

利用差示扫描量热计 (DSC) 测定的熔点 T_m 在 150°C 以上的丙烯聚合物 (A) 1~50 重量%;

熔点 T_m 在 100°C 以上、小于 150°C 的丙烯共聚物 (B) 10~90 重量%; 和

熔点在 40°C 以上、小于 100°C 的烯烃共聚物 (C) 1~80 重量%, 该烯烃共聚物 (C) 含有: (a) 源自丙烯的构成单元或源自 1-丁烯的构成单元中的任意一个构成单元 50 摩尔%以上; 和 (b) 选自所述构成单元 (a) 以外的源自碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上 50 摩尔%以下, 其中, (a) 和 (b) 的合计为 100 摩尔%,

其中, (A)、(B) 和 (C) 的合计为 100 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯树脂组合物 (X), 其特征在于,

所述烯烃共聚物 (C) 选自烯烃共聚物 (C1-1) 或烯烃共聚物 (C2-1) 中的 1 种以上, 其中, 在烯烃共聚物 (C1-1) 中, (a) 为源自丙烯的构成单元, (b) 为选自源自碳原子数 4~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上; 在烯烃共聚物 (C2-1) 中, (a) 为源自 1-丁烯的构成单元, (b) 为选自源自乙烯或丙烯的构成单元中的 1 种以上。

3. 如权利要求 2 所述的聚丙烯树脂组合物 (X), 其特征在于,

所述烯烃共聚物 (C) 是 (a) 为源自丙烯的构成单元, (b) 为选自源自碳原子数 4~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上的烯烃共聚物 (C1-1)。

4. 一种由权利要求 1~3 中任一项所述的聚丙烯树脂组合物 (X) 形成的膜或片材。

5. 如权利要求 4 所述的膜或片材, 其特征在于,

所述膜或片材的厚度为 $0.1\sim 2000\mu\text{m}$ 。

6. 一种拉伸膜，其特征在于，
将权利要求4所述的膜或片材至少沿一个轴向拉伸1.5倍以上而制得。
7. 一种叠层体，其特征在于，
具有至少一层由权利要求1~3中任一项所述的聚丙烯树脂组合物(X)构成的层。
8. 如权利要求7所述的叠层体，其特征在于，
在结晶性聚丙烯(Z)层的至少一面上叠层有聚丙烯树脂组合物(X)层。
9. 如权利要求7或8中任一项所述的叠层体，其特征在于，
最外层中至少一层为由聚丙烯树脂组合物(X)构成的层。
10. 一种拉伸膜，其特征在于，
将权利要求7~9中任一项所述的叠层体至少沿一个轴向拉伸1.5倍以上而制得。

聚丙烯树脂组合物、膜或片材、由该膜或片材制得的拉伸膜、叠层体和由该叠层体制得的拉伸膜

技术领域

本发明涉及聚丙烯树脂组合物和由其制得的膜或片材、由该膜或片材制得的拉伸膜、叠层体和由该叠层体制得的拉伸膜。

背景技术

结晶性聚丙烯，其抗拉强度、刚性、表面硬度、耐冲击强度、耐寒性等机械特性、光泽性、透明性等光学特性、或者无毒性、无臭性等食品卫生性等优异，特别在食品包装领域中被广泛利用。

作为改良这样的结晶性聚丙烯的热封性的方法，一般而言，已知使用丙烯- α -烯烃共聚物这样的低熔点的聚丙烯构成热封层的多层或单层膜。

在日本特公昭 61-42626 号公报中，记述了通过在热封层中使用由聚丙烯和丙烯-1-丁烯共聚物构成的组合物，制得低温热封性优异的膜。

在特开平 8-238733 号公报中，还公开了通过使用熔点低的丙烯-1-丁烯共聚物，能够更进一步地实现低温热封化。

然而，虽然通过使用这种低熔点的丙烯共聚物能够获得优异的低温热封性，但是存在成形为膜或片材时发生粘连到辊上的现象或发生制得的膜外观不良的现象等问题。

专利文献 1：日本特公昭 61-42626 号公报

专利文献 2：日本特开平 8-238733 号公报

发明内容

本发明的课题在于提供一种能够制得成形膜或片材时的成形性优异、并且低温热封性、透明性优异的膜或片材的聚丙烯树脂组合物、由该聚丙烯树脂组合物制得的膜或片材、由该膜或片材制得的拉伸膜、

叠层体和由该叠层体制得的拉伸膜。

本发明人等发现，通过使用特定的丙烯聚合物组合物能够解决上述课题，从而完成本发明。

即，本发明提供一种聚丙烯树脂组合物(X)，其特征在于，含有：利用差示扫描量热计(DSC)测定的熔点 T_m 在 150°C 以上的丙烯聚合物(A)1~50重量%；熔点 T_m 在 100°C 以上、小于 150°C 的丙烯共聚物(B)10~90重量%；和熔点在 40°C 以上、小于 100°C 的烯烃共聚物(C)1~80重量%，该烯烃共聚物(C)含有：(a)源自丙烯的构成单元或源自1-丁烯的构成单元中的任意一个构成单元50摩尔%以上；和(b)选自上述构成单元(a)以外的源自碳原子数2~20的 α -烯烃的构成单元中的1种以上50摩尔%以下(其中，(a)和(b)的合计为100摩尔%) (其中，(A)、(B)和(C)的合计为100重量%)。

另外，本发明还提供由上述树脂组合物(X)形成的膜或片材。

本发明的膜或片材优选厚度为 $0.1\sim 2000\mu\text{m}$ 。

本发明的拉伸膜通过将上述膜或片材至少沿一个轴向拉伸1.5倍以上而制得。

本发明的叠层体具有至少1层由上述聚丙烯树脂组合物(X)构成的层。在本发明的叠层体中，优选在结晶性聚丙烯(Z)层的至少一面上叠层有聚丙烯树脂组合物(X)层。

本发明的叠层体优选最外层中的至少一层为由聚丙烯树脂组合物(X)构成的层。

本发明的拉伸膜通过将上述叠层体至少沿一个轴向拉伸1.5倍以上而制得。

发明的效果

本发明的丙烯类树脂组合物在成形膜或片材时的成形性优异，并且能够得到低温热封性、透明性优异的膜或片材。

特别是对于本发明的丙烯类树脂组合物，作为优选方式的烯烃类共聚物(C)为丙烯-碳原子数4~20的 α -烯烃共聚物的情况下，成形膜或片材时的成形性优异，所得到的膜或片材的低温热封性、透明性优良，除此之外，抗粘连性也比较良好。

由本发明的丙烯类树脂组合物制得的膜或片材、由该膜或片材制

得的拉伸膜、叠层体和由该叠层体制得的拉伸膜的低温热封性、透明性优异。

具体实施方式

本发明的聚丙烯树脂组合物含有：利用差示扫描量热计（DSC）测定的熔点 T_m 在 150°C 以上的丙烯聚合物（A）1~50 重量%；熔点 T_m 在 100°C 以上、小于 150°C 的丙烯共聚物（B）10~90 重量%；和熔点在 40°C 以上、小于 100°C 的烯烃共聚物（C）1~80 重量%，该烯烃共聚物（C）含有：（a）源自丙烯的构成单元或源自 1-丁烯的构成单元中的任意一个构成单元 50 摩尔%以上；和（b）选自上述构成单元（a）以外的源自碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上 50 摩尔%以下（其中，（a）和（b）的合计为 100 摩尔%）。

[丙烯聚合物（A）]

作为本发明的聚丙烯树脂组合物的构成成分使用的丙烯聚合物（A），为利用差示扫描量热计（DSC）测定的熔点 T_m 在 150°C 以上、优选在 152°C 以上、更优选在 155°C 以上的丙烯均聚物或丙烯与 α -烯烃的无规共聚物或嵌段共聚物。丙烯聚合物（A）也能够使用等规聚丙烯和间规聚丙烯中的任一种。

作为在上述丙烯聚合物（A）为共聚物时所使用的 α -烯烃，可以列举乙烯或碳原子数 4~20 的 α -烯烃，优选为乙烯、1-丁烯、1-戊烯。

丙烯聚合物（A）的基于 ASTM D-1238 在 230°C 、2.16kg 负荷下测定的熔体流动速率（以下，简称为 MFR）优选为 0.1~50g / 10 分钟，更优选为 0.5~30g / 10 分钟。

[丙烯共聚物（B）]

作为本发明的聚丙烯树脂组合物的构成成分使用的丙烯共聚物（B），为利用差示扫描量热计（DSC）测定的熔点 T_m 在 100°C 以上、小于 150°C 、优选在 $105\sim 148^\circ\text{C}$ 的范围内、更优选在 $110\sim 145^\circ\text{C}$ 的范围内的丙烯与 α -烯烃的无规共聚物。

作为上述共聚物（B）中所使用的 α -烯烃，可以列举乙烯或碳原子数 4~20 的 α -烯烃，优选为乙烯、1-丁烯、1-戊烯。丙烯共聚物（B）中的 α -烯烃含量优选为 85~99.5 摩尔%，更优选为 90~99 摩尔%。

上述丙烯共聚物 (B) 的 MFR 优选为 0.1~50g / 10 分钟, 更优选为 0.5~30g / 10 分钟。

上述的丙烯聚合物 (A) 和丙烯共聚物 (B), 典型地能够通过以在固态钛催化剂和有机金属化合物为主要成分的催化剂、或使用茂金属化合物作为催化剂成分之一的茂金属催化剂的存在下, 使丙烯聚合或使丙烯与其他的 α -烯烃共聚而制造。

[烯烃共聚物 (C)]

本发明中所使用的烯烃共聚物 (C), 利用 DSC 测定的熔点 T_m 为 40°C 以上、小于 100°C, 优选为 40~95°C 的范围, 更优选为 50~90°C 的范围。

本发明中所使用的烯烃共聚物 (C) 含有: (a) 源自丙烯的构成单元或源自 1-丁烯的构成单元中的任意一个构成单元 50 摩尔%以上; 和 (b) 选自上述构成单元 (a) 以外的源自碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上 50 摩尔%以下 (其中, (a) 和 (b) 的合计为 100 摩尔%)。作为该烯烃共聚物 (C), 可以列举例如 (a) 成分为源自丙烯的构成单元, (b) 成分为选自源自丙烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上的共聚物 (C1)。另外, 在该情况下, (b) 成分可以含有源自 1-丁烯的构成单元。另外, 作为烯烃共聚物 (C), 还可以列举例如 (a) 成分为源自 1-丁烯的构成单元, (b) 成分为选自源自 1-丁烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上的共聚物 (C2)。另外, 在该情况下, 在 (b) 成分中可以含有源自丙烯的构成单元。

烯烃共聚物 (C) 虽然能够通过使用公知的有规立构性催化剂使丙烯与其他 α -烯烃共聚而制得, 但是特别是使用茂金属催化剂进行共聚而制得的烯烃共聚物 (C) 的成形体的粘附性小, 所以优选。在该情况下, 由凝胶渗透色谱 (GPC) 测得的分子量分布显示 1~3 的范围。

烯烃共聚物 (C) 为上述共聚物 (C1) 时, 作为与丙烯共聚的 α -烯烃, 为以乙烯、1-丁烯、1-戊烯为代表的至少 1 种以上的碳原子数 2~20 的 α -烯烃 (除丙烯以外), 优选为 1-丁烯或以 1-丁烯为主要成分的 α -烯烃。作为丙烯- α -烯烃共聚物 (C1) 中的源自除丙烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元的含量, 当丙烯和除丙烯以外的碳原子

数 2~20 的 α -烯烃的合计为 100 摩尔%时, 优选采用 5~50 摩尔%、更优选采用 10~35 摩尔%的含量。

使用例如国际公开 2004/087775 号小册子所述的催化剂能够制得这样的丙烯- α -烯烃共聚物。这样的丙烯- α -烯烃共聚物期望使用该熔点 T_m (°C) 和采用 ^{13}C -NMR 谱测定而求得的共聚单体构成单元的含量 M (摩尔%) 适于以下范围的物质,

$$146\exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125\exp(-0.032M)。$$

丙烯- α -烯烃共聚物 (C1) 的基于 ASTM D-1238 在 230°C、2.16kg 负荷下测定的熔体流动速率 (MFR), 优选在 0.1~50 (g / 10 分钟) 的范围内, 更优选在 1~20 (g / 10 分钟) 的范围内。

当烯烃共聚物 (C) 为上述共聚物 (C2) 时, 作为与 1-丁烯共聚的 α -烯烃, 为以乙烯、丙烯、1-戊烯为代表的至少 1 种以上的碳原子数 2~20 的 α -烯烃 (除 1-丁烯以外), 优选为乙烯或丙烯, 特别优选为乙烯。另外, 作为共聚物 (C2) 中的源自除 1-丁烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃的构成单元的含量, 当 1-丁烯和除 1-丁烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃的合计为 100 摩尔%时, 优选采用 1~40 摩尔%的含量。特别是当除 1-丁烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃为乙烯时, 源自乙烯的构成单元优选为 1~30 摩尔%, 更优选为 1~20 摩尔%。

另外, 特别是当除 1-丁烯以外的碳原子数 2~20 的 α -烯烃为碳原子数 3~20 的 α -烯烃、优选为碳原子数 3~10 的 α -烯烃时, 源自该 α -烯烃的构成单元优选为 3~40 摩尔%, 更优选为 5~35 摩尔%。

这样的 1-丁烯与碳原子数 2~20 的 α -烯烃的共聚物 (C2) 能够使用市售的商品, 还能够采用例如日本特开 2000-129051 号公报的 [0007]~[0009]中记载的方法进行制造。

1-丁烯与碳原子数 2~20 的 α -烯烃的共聚物 (C2) 的基于 ASTM D-1238 在 190°C、2.16kg 负荷下测定的熔体流动速率 (MFR) 优选在 0.1~50g / 10 分钟的范围内, 更优选在 0.5~20 / 10 分钟的范围内。

烯烃共聚物 (C) 成分优选选自烯烃共聚物 (C1-1) 或烯烃共聚物 (C2-1) 中的 1 种以上, 其中, 在烯烃共聚物 (C1-1) 中, (a) 为源自丙烯的构成单元, (b) 为选自源自碳原子数 4~20 的 α -烯烃的构成单元中的 1 种以上; 在烯烃共聚物 (C2-1) 中, (a) 为源自 1-

丁烯的构成单元，(b)为选自源自乙烯或丙烯的构成单元中的1种以上。

上述烯烃共聚物(C)成分更优选选自烯烃共聚物(C1-2)或烯烃共聚物(C2-2)中的1种以上，其中，在烯烃共聚物(C1-2)中，(a)为源自丙烯的构成单元，(b)为源自1-丁烯的构成单元；在烯烃共聚物(C2-2)中，(a)为源自1-丁烯的构成单元，(b)为源自乙烯的构成单元。

另外，烯烃类聚合物(C)中，上述丙烯与除丙烯以外的碳原子数2~20的 α -烯烃的共聚物(C1)的成形性优异，制得的膜的热封性也优异，另外，膜粘连性也比较良好，因此更加优选。

[聚丙烯树脂组合物(X)]

本发明的聚丙烯树脂组合物(X)含有上述丙烯聚合物(A)1~50重量%、丙烯共聚物(B)10~90重量%、烯烃共聚物(C)1~80重量%。优选(A)为3~40重量%、(B)为20~85重量%、(C)为3~70重量%，更优选(A)为3~30重量%、(B)为25~80重量%、(C)为5~60重量%(其中，(A)、(B)、(C)的合计为100重量%)。通过使用各成分在上述比例范围内的本发明的聚丙烯树脂组合物(X)，能够得到成形性良好、透明性、热封性优异的膜或片材。另外，当丙烯聚合物(A)相对于上述(A)成分、(B)成分和(C)成分的合计100重量%的含有比例为P(A)(重量%)，丙烯共聚物(B)相对于上述(A)成分、(B)成分和(C)成分的合计100重量%的含有比例为P(B)(重量%)时，从低温热封性方面考虑，优选 $P(A)/(P(A)+P(B))$ 为0.49以下，更优选为0.45以下。另外，对下限没有特别限定，例如优选 $P(A)/(P(A)+P(B))$ 为0.01以上，更优选为0.1以上。

本发明中，在不损害本发明的聚丙烯树脂组合物的性能的范围内，根据需要，可以含有其他合成树脂和橡胶、或者抗氧化剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、增滑剂、抗粘连剂、结晶核剂、颜料、盐酸吸收剂等添加物和无机填料。

例如可以利用亨舍尔混合机、班伯里混炼机、转鼓混合机等混合机，混合上述各成分和根据需要添加的各种添加剂后，利用单螺杆或

双螺杆的挤出机，以颗粒状提供给片材成形机或注射成形机等公知的成形机。还可以将上述成分以干混合的状态提供给成形机。

另外，本发明中，除了混合上述各成分的方法之外，还能够采用在聚合的阶段制造各成分所谓多段聚合的方法，制得聚丙烯树脂组合物。

[膜或片材、叠层体、拉伸膜]

利用通常用于聚烯烃的膜或片材成形的 T 模具成形机、挤出层压成形机或吹塑成形机，能够将上述本发明的聚丙烯树脂组合物 (X) 制成本发明的片材或膜。通过使用上述本发明的树脂组合物，能够制得成形性良好，并且透明性、热封性优异的膜或片材。

对膜或片材的厚度没有特别的限制，但通常为 0.1~2000 μm ，优选为 1~1000 μm 的范围。

并且，由本发明的聚丙烯树脂组合物 (X) 制得且具有 50 μm 的厚度的膜基于 ASTM D1003 测定的雾度优选为 5% 以下，更优选为 4% 以下，进一步优选为 3% 以下。

沿一个轴向或两个轴向进一步地拉伸本发明的膜或片材，可以制得拉伸膜。该情况的拉伸倍率沿每一个轴向例如为 1.5 倍以上，优选为 2~30 倍，更优选为 2~20 倍。在为拉伸膜的情况下，优选的厚度为 0.1~50 μm ，更优选为 0.5~20 μm 。

另外，本发明的聚丙烯树脂组合物 (X) 可以与由其他树脂构成的膜或金属箔叠层，在该情况下，只要使用至少 1 层由本发明的聚丙烯树脂组合物 (X) 构成的层即可。作为被叠层的其他树脂，可以列举由聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯制得的膜、其拉伸膜、在这些膜上蒸镀有铝或硅化合物的金属蒸镀膜。在采用这样的复合叠层构造的情况下，能够优选采用公知的共挤出法或挤出层压法等，但并不限于这些方法。

另外，在上述本发明的膜或片材、或者其拉伸膜上，也能够直接蒸镀铝或硅化合物，作为金属蒸镀膜使用。这些也是本发明的叠层体的一种形态。

将由聚丙烯树脂组合物 (X) 构成的层作为 X 层，由其他树脂或金属箔构成的层作为 Y 层时，能够考虑例如 X 层 / Y 层、X 层 / Y 层

/X层的组合等，但并不限于这些。还可以叠层2层以上的Y层。进一步地讲，X层与Y层之间既可以直接接触，也可以存在粘合层等其他层，但优选直接接触。

具有至少1层由本发明的聚丙烯树脂组合物(X)构成的层的叠层体的情况下，对由聚丙烯树脂组合物(X)构成的层的厚度，没有特别限定，例如每1层的厚度为0.1~2000 μm ，优选为1~1000 μm 。另外，对由上述其他树脂构成的层或金属箔的层的厚度也没有特别限定，例如每1层的厚度为0.1~2000 μm 。

另外，在为至少沿一个轴向拉伸叠层体制得的拉伸膜的情况下，对由该聚丙烯树脂组合物(X)构成的层的优选厚度没有特别限定，例如每1层的厚度为0.1~50 μm ，更优选为0.5~20 μm 。

另外，对由上述其他树脂构成的层或金属箔的厚度也没有特别限定，例如每1层的厚度为5~200 μm ，更优选为10~60 μm 左右。

本发明的膜或片材、由该膜或片材制得的拉伸膜、本发明的叠层体、由该叠层体制得的拉伸膜，能够用于要求透明性和热封性的用途，例如适合用作蔬菜、糕点、面包等食品或纤维等的包装用膜、或者化妆品用片等的透明盒。

本发明的膜或片材为叠层体的情况下，优选最外层中至少1层为由上述聚丙烯树脂组合物(X)构成的层。如果是这样的叠层体，能够使用由上述聚丙烯树脂组合物(X)构成的层作为能够热封的密封层。

作为优选的应用例，可以列举在结晶性聚丙烯(Z)层的至少一面叠层有本发明的聚丙烯树脂组合物(X)的叠层体。通过这样的叠层，制得透明性、刚性、热封性优异的叠层体。

作为叠层体中所使用的结晶性聚丙烯(Z)，能够使用以往公知的膜用聚丙烯，优选使用等规指数I.I.(沸腾正庚烷不溶成分)为75%以上、优选为75~99%的聚丙烯。

另外，期望该结晶性聚丙烯(Z)的密度为0.89~0.92 g/cm^3 、MFR(230 $^{\circ}\text{C}$)为0.1~10 $\text{g}/10$ 分钟。作为该结晶性聚丙烯(Z)，通常可以使用均聚丙烯，但在不违背本发明的目的的范围内，也可以使用含有少量例如5摩尔%以下的源自除丙烯以外的烯烃的单元的丙烯无规共聚物。作为这样的其他烯烃，具体地可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、

1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数 2~20 的丙烯以外的 α -烯烃。

使用以往公知的固态钛催化剂成分或茂金属化合物催化剂成分，由公知的方法能够制造本发明中所使用的结晶性聚丙烯 (Z)。

可以在该结晶性聚丙烯 (Z) 内添加耐热稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、增滑剂、防静电剂等而使用。

作为制造本发明的叠层体的方法，例如优选采用将结晶性聚丙烯 (Z) 和上述本发明的聚丙烯树脂组合物 (X) 共挤出的方法，或在熔融挤出结晶性聚丙烯 (Z) 而制得的膜 (基材层) 上熔融挤出聚丙烯树脂组合物 (X) 并叠层的方法。

该情况下，对结晶性聚丙烯 (Z) 层的厚度没有特别限定，通常每 1 层的厚度为 0.1~2000 μm 左右，对本发明的聚丙烯树脂组合物 (X) 层的厚度没有特别限定，优选每 1 层为 0.1~500 μm 左右。

可以沿纵向或横轴向，单轴拉伸这样制得的叠层体，或者沿纵向、横轴向分别或同时双轴拉伸这样制得的叠层体。

作为拉伸倍率，没有特别限定，每一个轴向通常为 1.5 倍以上，优选为 2~30 倍，更优选为 2~20 倍。

本发明的叠层体中，结晶性聚丙烯 (Z) 层的更优选的厚度为每 1 层 5~200 μm ，更优选为 10~60 μm ，聚丙烯树脂组合物 (X) 层的优选厚度为每 1 层 0.1~50 μm ，更优选为 0.5~20 μm 。

另外，本发明的叠层体为至少沿一个轴向拉伸而制得的叠层体的情况下，结晶性聚丙烯 (Z) 层的更优选的厚度为每 1 层 5~200 μm ，更优选为 10~60 μm 。聚丙烯树脂组合物 (X) 层的优选厚度为每 1 层 0.1~50 μm ，更优选为 0.5~20 μm 。

上述本发明的叠层体的热封性优异。特别地讲，即使在低温下，也能够热封，能够在范围广泛的温度下热封，并且，热封强度也优异。进一步地讲，该膜即使在长期保管的情况下，其热封温度也不随时间变化，确保稳定的热封作业。

本发明的叠层体或至少沿一个轴向拉伸 1.5 倍以上后的叠层体，最外层中的至少一层优选为由上述聚丙烯树脂组合物 (X) 构成的层。如果为这样的叠层体，则能够使用由上述聚丙烯树脂组合物 (X) 构成的

层作为能够热封的密封层。

本发明的叠层体或拉伸后的叠层体，透明性、耐擦伤性等均优异，能够高速包装，适合用于食品包装、填充包装、纤维包装等用途。

[包装用材料]

作为上述包装用材料，能够广泛使用由本发明的聚丙烯树脂组合物(X)构成的膜或片材(以下，有时称为“膜、片材(1)”)、具有至少1层聚丙烯树脂组合物(X)层的叠层体(以下，有时称为“叠层体(2)”)、将“膜、片材(1)”或“叠层体(2)”至少沿一个轴向拉伸1.5倍以上而制得的拉伸膜(以下，有时称为“拉伸膜(3)”)。在此，作为包装用材料，可以例示片状的材料、容器状的材料等，作为容器状的材料，可以优选列举袋状的材料，但不限于这些。

作为本发明的包装用材料，优选由聚丙烯树脂组合物(X)构成的层为密封层的包装用材料。以下，例示该形态的例子。

以使由聚丙烯树脂组合物(X)构成的层彼此相对的方式，叠合选自上述“膜、片材(1)”、“叠层体(2)”和“拉伸膜(3)”中的1种或2种以上的材料，并热封该叠合部分的至少一部分，制得包装用材料。

以使由聚丙烯树脂组合物(X)构成的层彼此相对的方式，叠合选自上述“膜、片材(1)”、“叠层体(2)”和“拉伸膜(3)”中的2种以上的材料，并热封该叠合部分的周围的至少一部分，制得包装用材料。

以使由聚丙烯树脂组合物(X)构成的面成为内侧的方式对折选自上述“膜、片材(1)”、“叠层体(2)”和“拉伸膜(3)”中的材料，使聚丙烯树脂组合物(X)彼此相对地叠合，并热封该叠合部分的周围的至少一部分，制得包装用材料。

本发明的叠层体(“叠层体(2)”)的一个最外层为由上述聚丙烯树脂组合物(X)构成的层，另一个最外层为由上述结晶性聚丙烯(Z)构成的层，叠合该一个最外层和该另一个最外层，并热封叠合部分的至少一部分，制得包装用材料。

将由选自上述“膜、片材(1)”、“叠层体(2)”和“拉伸膜(3)”中的材料构成的盖材的由本发明的聚丙烯类树脂组合物(X)构成的层

以及杯状物热封，形成包装用材料。在该情况下，在上述杯状物中，与上述盖材热封的表层例如优选由结晶性聚丙烯或含有结晶性聚丙烯的组合物构成。

作为杯状物所使用的结晶性聚丙烯，能够使用以往公知的聚丙烯，但优选使用等规指数 I.I.（沸腾正庚烷不溶成分）为 75%以上、优选为 75~99%的聚丙烯。

另外，期望杯状物所使用的结晶性聚丙烯的密度为 $0.89 \sim 0.92 \text{g/cm}^3$ ，MFR（ 230°C ）为 $0.1 \sim 100 \text{g} / 10$ 分钟。作为该结晶性聚丙烯，通常能够使用均聚丙烯，但在不违背本发明的目的的范围内，也能够使用含有少量例如 5 摩尔%以下的源自除丙烯以外的烯烃的单元的丙烯无规共聚物。作为这样的其他烯烃，具体地可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数 2~20 的除丙烯以外的 α -烯烃。

上述杯状物所使用的结晶性聚丙烯，能够通过使用以往公知的固态钛催化剂成分或茂金属化合物催化剂成分，采用公知的方法进行制造。

可以在该杯状物所使用的结晶性聚丙烯中添加耐热稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、增滑剂、防静电剂等。另外，还可以配合其他树脂、弹性体，构成结晶性聚丙烯组合物。

实施例

以下，利用实施例，具体地说明本发明。但本发明并不限于这些实施例。

[丙烯聚合物 (A)、丙烯共聚物 (B)、烯烃共聚物 (C) 的物性测定]

(1) 乙烯含量、丙烯含量、1-丁烯含量，利用 $^{13}\text{C-NMR}$ 求得。

(2) 分子量分布 (Mw/Mn)

利用 Millipore 公司制造的 GPC-150C，如下测定分子量分布 (Mw/Mn)。

即，使用直径为 27mm、长度为 600mm 的分离柱 (TSK GNH HT)，设定柱温度为 140°C ，移动相使用邻二氯苯（和光纯药工业）和作为抗氧化剂的 BHT（武田药品）0.025 重量%，以 1.0ml/分钟移动。设定试样浓度为 0.1 重量%，设定试样注入量为 500 μl 。作为检测器，使用差

示折射计。

(3) 熔点 (T_m)

利用 PerkinElmer 公司制造的 DSC-7 型装置 (差示扫描量热计 (DSC)) 进行测定。

即, 将约 5mg 试样装入铝锅内, (1) 升温至 200℃, 在 200℃ 保持 5 分钟后, (2) 以 10℃/分钟冷却至 -40℃, 在 -40℃ 保持 5 分钟后, (3) 以 10℃/分钟升温, 此时由 (3) 得到吸热曲线, 通过制得的吸热曲线求出熔点。

(4) 熔体流动速率 (MFR)

基于 ASTM D-1238, 在 230℃、2.16kg 负荷下, 分别测定丙烯聚合物 (A)、丙烯共聚物 (B)、丙烯-碳原子数 2~20 的 α -烯烃 (除丙烯以外) 共聚物 (C1) 的熔体流动速率 (MFR)。

另外, 基于 ASTM D-1238, 在 190℃、2.16kg 负荷下, 测定 1-丁烯-碳原子数 2~20 的 α -烯烃 (除 1-丁烯以外) 共聚物 (C2) 的熔体流动速率 (MFR)。

[膜的物性测定]

(1) 雾度

基于 ASTM D1003 进行测定。

(2) 粘连性

基于 ASTM D1893, 在 50℃ 保持膜 3 日, 放冷后进行测定。

(3) 热封性

将膜的密封层彼此相对贴合, 在规定的温度下, 压力为 0.2MPa、密封时间为 1.0 秒的条件下, 进行热封。然后, 裁成 15mm 的薄长方形的试验片, 沿 180 度方向以 300mm/分钟的速度剥离该试验片的层间, 测定此时的剥离强度, 设定该值为热封强度 (N/15mm)。

[成形性]

观察利用 T-模具片将树脂组合物成形时粘连到冷却辊上的状况, 用○表示良好的状态, 用×表示发现粘连现象 (冷却辊的温度: 30℃)。

[实施例 1]

将熔融混炼以下原料得到的树脂组合物作为密封层树脂, 该原料含有: 熔点为 161℃、MFR 为 7.0g/10 分钟的均聚丙烯 10 重量%; 熔

点为 138°C、MFR 为 7.0g/10 分钟的丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物（无规聚丙烯）60 重量%；MFR 为 7.0g/10 分钟、熔点为 75°C、1-丁烯含量为 23 摩尔%的使用茂金属催化剂制得的丙烯-1-丁烯共聚物 30 重量%，将熔点为 161°C、MFR 为 3.0g/10 分钟的均聚丙烯作为芯层树脂，利用配有 30mm ϕ 和 25mm ϕ 的挤出机的模具宽度为 200mm 的 2 种 2 层 T-模具成形机，制得厚度为 1mm 的多层片材。在此，设定热封层的厚度为 0.1mm，芯层的厚度为 0.9mm。

利用双轴拉伸机，在 160°C、拉伸速度为 10m/分钟条件下，沿纵向拉伸 5 倍、沿横向拉伸 10 倍，按纵、横的次序逐次拉伸上述操作中制得的片材，由此制得厚度为 20 μ m 的拉伸膜。

在表 1 中表示制得的膜的物性。

[实施例 2、3、4、比较例 1、2、3]

采用表 1 所述的组成作为树脂组成，除此之外，进行与实施例 1 相同的操作，制得膜。

在表 1 和表 2 中，表示制得的膜的物性。

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
树脂组合物				
m-PBR (wt%)	30	30	30	30
h-PP (wt%)	10	30	70	-
r-PP (wt%)	60	40	-	70
雾度 (%) (4 片重叠)	4.0	4.2	4.2	5.1
粘连系数 (N/m)	0.25	0.08	0	0.50
热封强度 (N/15mm)				
80°C	5.39	1.93	0	4.06
90°C	6.05	4.20	0	4.51
100°C	6.64	5.31	0	4.44
110°C	7.21	6.21	0.20	3.87
120°C	7.68	6.81	0.35	3.45
130°C	8.39	7.52	0.55	3.18
成形性	○	○	○	×

h-PP: 熔点 161°C、MFR 7.0g/10min、均聚丙烯

r-PP: 熔点 138°C、MFR 7.0g/10min、无规聚丙烯

m-PBR: 熔点 75°C、MFR 7.0g/10min、丙烯-1-丁烯共聚物

1-丁烯含量 23 摩尔%、分子量分布 (Mw/Mn) 2.1

[表 2]

	实施例 3	实施例 4	比较例 3
树脂组合物			
m-PBR (wt%)	15	15	15
h-pp (wt%)	10	30	-
r-pp (wt%)	75	55	85
雾度 (%) (4 片重叠)	3.9	4.1	4.3
粘连系数 (N/m)	0.46	0.11	0.26
热封强度 (N/15mm)			
80°C	0.83	0.18	0.29
90°C	2.61	0.50	0.70
100°C	5.05	1.39	1.09
110°C	6.15	4.82	1.82
120°C	6.86	5.66	3.25
130°C	6.65	7.06	5.21
成形性	○	○	×

h-PP: 熔点 161°C、MFR 7.0g/10min、均聚丙烯

r-PP: 熔点 138°C、MFR 7.0g/10min、无规聚丙烯

m-PBR: 熔点 75°C、MFR 7.0g/10min、丙烯-1-丁烯共聚物

1-丁烯含量 23 摩尔%、分子量分布 (Mw/Mn) 2.1

[实施例 5、6、比较例 4、5]

代替丙烯-1-丁烯共聚物，将 1-丁烯-乙烯共聚物（三井化学株式会社制造 BEAULON（注册商标）BL3450，以下，有时记为 BER）作为 1 种成分，使用按表 3 所述的比例使用 BER、h-PP 和 r-PP 得到的树脂组合物，除此之外，进行与实施例 1 相同的操作，制得膜。在表 3 中表示制得的膜的物性。

[表 3]

	实施例 5	实施例 6	比较例 4	比较例 5
树脂组合物				
BER (wt%)	15	30	30	30
h-pp (wt%)	10	10	70	-
r-pp (wt%)	75	60	-	70
雾度 (%) (4片重叠)	5.7	4.2	5.6	9.3
粘连系数 (N/m)	1.16	1.52	0.40	0.77
热封强度 (N/15mm)				
80°C	0.34	3.17	0	1.37
90°C	1.15	4.10	0	2.77
100°C	1.31	4.87	0	3.27
110°C	1.91	4.78	0.62	3.22
120°C	3.41	4.85	0.90	4.04
130°C	4.89	5.36	1.10	4.55
成形性	○	○	○	×

h-PP: 熔点 161°C、MFR 7.0g/10min、均聚丙烯

r-PP: 熔点 138°C、MFR 7.0g/10min、无规聚丙烯

BER: 熔点 104°C、MFR 4.0g/10min、1-丁烯-乙烯共聚物

乙烯含量 5 摩尔%、分子量分布 (Mw/Mn) 4.9

产业上的可利用性

由本发明的聚丙烯树脂组合物制得的膜，其透明性、热封性优异，适于用作食品等的包装用膜，其工业上的利用价值极高。