

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5117807号  
(P5117807)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 3 2 B 27/32</b> (2006.01)	B 3 2 B 27/32 1 0 3
<b>C 0 8 F 293/00</b> (2006.01)	C 0 8 F 293/00
<b>B 6 5 D 65/40</b> (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 3 (全 29 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-254736 (P2007-254736)</p> <p>(22) 出願日 平成19年9月28日 (2007. 9. 28)</p> <p>(65) 公開番号 特開2009-84389 (P2009-84389A)</p> <p>(43) 公開日 平成21年4月23日 (2009. 4. 23)</p> <p>審査請求日 平成22年7月21日 (2010. 7. 21)</p>	<p>(73) 特許権者 000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号</p> <p>(73) 特許権者 505130112 株式会社プライムポリマー 東京都港区東新橋一丁目5番2号</p> <p>(74) 代理人 110001070 特許業務法人 S S I N P A T</p> <p>(74) 代理人 100103218 弁理士 牧村 浩次</p> <p>(72) 発明者 河田 充生 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社 プライムポリマー内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メルトフローレートが、1 ~ 20 g / 10 分の範囲にあり、  
融点が、110 ~ 140 の範囲にあり、  
下記(1) ~ (3) を満たす室温 n - デカンに不溶な部分 (D<sub>insol</sub>) 90 ~ 70 重量%と  
下記(4) ~ (6) を満たす室温 n - デカンに可溶な部分 (D<sub>sol</sub>) 10 ~ 30 重量%と

から構成され、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) からなることを特徴とする積層フィルム。

(1) D<sub>insol</sub> の GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) から求めた分子量分布 (M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>) が 1.0 ~ 3.5

(2) D<sub>insol</sub> 中のエチレンに由来する骨格の含有量が 0.5 ~ 13 モル%

(3) D<sub>insol</sub> 中のプロピレンの 2, 1 - 挿入結合量と 1, 3 - 挿入結合量との和が 0.2 モル% 以下

(4) D<sub>sol</sub> の GPC から求めた分子量分布 (M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>) が 1.0 ~ 3.5

(5) D<sub>sol</sub> の 135 デカリン中における極限粘度 [η] が 1.5 ~ 4.0 dl / g

(6) D<sub>sol</sub> 中のエチレンに由来する骨格の含有量が 15 ~ 35 モル%。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) からなる層と、

10

20

メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層とが、積層された積層フィルムであって、

表層（シール層）が、該プロピレン系ランダムブロック共重合体（A）からなる層であり、かつ、

裏層（ラミネート層）が、該プロピレン系ランダム共重合体からなる層であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項3】

請求項1に記載のプロピレン系ランダムブロック共重合体（A）からなる層と、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層とが、3層積層された積層フィルムであって、

表層（シール層）が、該プロピレン系ランダムブロック共重合体（A）からなる層であり、

中間層が、該プロピレン系ランダムブロック共重合体（A）からなる層または該プロピレン系ランダム共重合体からなる層であり、

裏層（ラミネート層）が、該プロピレン系ランダム共重合体からなる層であり、かつ該層の層比が、シール層10～30%、中間層40～80%およびラミネート層10～30%である（ただし、シール層、中間層およびラミネート層の合計を100%とする）ことを特徴とする積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性、低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度、およびヒートシール強度にバランスよく優れた積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンフィルム、特にホモプロピレン単独重合体フィルム、プロピレン系ランダム共重合体フィルムは、剛性、耐熱性に優れている反面、低温衝撃強度が低い欠点を有している。この欠点を解消するため、エチレン・オレフィン共重合体からなるエラストマー成分の添加、あるいはプロピレン系ブロック共重合体を使用することは、良く知られている。しかしながら、エラストマー成分を添加するとヒートシール強度が低下し、プロピレン系ブロック共重合体を用いると透明性が低下する問題があった。

【0003】

また、包装の高速化に伴い、ポリプロピレン系フィルムの低温ヒートシール性が要望されており、低温衝撃強度の改良と同様に、エチレン・オレフィン共重合体からなるエラストマー成分の添加が知られている。しかしながら、ヒートシール強度の低下とコスト面の問題があり、低温シール性と低温衝撃強度に優れたフィルムが市場より要望されている

【特許文献1】特開2004-51675号公報

【特許文献2】特開2007-45049号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、透明性、低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度、およびヒートシール強度にバランスよく優れた積層フィルムの提供を課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、メタロセン触媒系により重合された特定のプロピレン系ランダムブロック共重合体（A）を積層フィルムに用いることで、透明性、低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度、およびヒートシール強度にバランスよく優れたことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は以下に記載した事項により特定される。

本発明の積層フィルムは、メルトフローレートが、 $1 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲にあり、融点が、 $110 \sim 140$  の範囲にあり、下記(1)～(3)を満たす室温n-デカンに不溶な部分( $D_{insol}$ ) $90 \sim 70$ 重量%と、下記(4)～(6)を満たす室温n-デカンに可溶な部分( $D_{sol}$ ) $10 \sim 30$ 重量%とから構成され、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなることを特徴とする。

(1)  $D_{insol}$ のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)から求めた分子量分布( $M_w / M_n$ )が $1.0 \sim 3.5$

(2)  $D_{insol}$ 中のエチレンに由来する骨格の含有量が $0.5 \sim 13$ モル%

(3)  $D_{insol}$ 中のプロピレンの2,1-挿入結合量と1,3-挿入結合量との和が $0.2$ モル%以下

(4)  $D_{sol}$ のGPCから求めた分子量分布( $M_w / M_n$ )が $1.0 \sim 3.5$

(5)  $D_{sol}$ の135 デカリン中における極限粘度[ ]が $1.5 \sim 4.0 \text{ dl} / \text{g}$

(6)  $D_{sol}$ 中のエチレンに由来する骨格の含有量が $15 \sim 35$ モル%。

【0007】

また、本発明の積層フィルムは、上記プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層と、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層とが、積層され、表層(シール層)が、該プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層であり、かつ、裏層(ラミネート層)が、該プロピレン系ランダム共重合体からなる層であることも好ましい。

【0008】

さらに、本発明の積層フィルムは、上記プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層と、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層とが、3層積層され、表層(シール層)が、該プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層であり、中間層が、該プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層または該プロピレン系ランダム共重合体からなる層であり、裏層(ラミネート層)が、該プロピレン系ランダム共重合体からなる層であり、かつ、該層の層比が、シール層 $10 \sim 30\%$ 、中間層 $40 \sim 80\%$ およびラミネート層 $10 \sim 30\%$ である(ただし、シール層、中間層およびラミネート層の合計を $100\%$ とする)ことも好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の積層フィルムは、メタロセン触媒系により重合された特定のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)を用いることで、透明性、低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度、およびヒートシール強度にバランスよく優れるため、常温から冷凍保存されるような食品の包装体に好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の積層フィルムについて詳細に説明する。

本発明の積層フィルムに用いる、メタロセン触媒系により重合された特定のプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)について説明する。

【0011】

<プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)>

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、メタロセン触媒系の存在下で、

第一重合工程にてプロピレンとエチレンとを共重合してプロピレン系ブロック共重合体であるプロピレン・エチレンランダム共重合体を製造し、引き続き第二重合工程でプロピレン・エチレンランダム共重合体ゴムを製造して得られる。該共重合体(A)は、メルトフローレートが $1 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、融点が $110 \sim 140$  の範囲にあり、第一重合工程で製造されるプロピレン・エチレンランダム共重合体を主成分とする室温n-デカンに不溶な部分( $D_{insol}$ ) $90 \sim 70$ 重量%と、第二重合

10

20

30

40

50

工程で製造されるプロピレン - エチレンランダム共重合体ゴムを主成分とする室温  $n$  - デカンに可溶な部分 ( $D_{sol}$ ) 10 ~ 30 重量% とから構成される。ここで、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) におけるメルトフローレート、融点、室温  $n$  - デカンに不溶な部分 ( $D_{insol}$ ) の重量分率、室温  $n$  - デカンに可溶な部分 ( $D_{sol}$ ) の重量分率は、適宜変えることができる。

【0012】

そして、上記プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) において、前記  $D_{insol}$  が要件 (1) ~ (3) を満たし、さらに前記  $D_{sol}$  が要件 (4) ~ (6) を満たす。

(1)  $D_{insol}$  の GPC から求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5

(2)  $D_{insol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が 0.5 ~ 13 モル%

(3)  $D_{insol}$  中のプロピレンの 2, 1 - 挿入結合量と 1, 3 - 挿入結合量との和が 0.2 モル% 以下

(4)  $D_{sol}$  の GPC から求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5

(5)  $D_{sol}$  の 135 デカリン中における極限粘度 [ $\eta$ ] が 1.5 ~ 4.0 dl / g

(6)  $D_{sol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が 15 ~ 35 モル%。

【0013】

以下、上記プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) が備える上記要件 (1) ~ (6) について詳細に説明する。

〔要件 (1)〕

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の室温  $n$  - デカンに不溶な部分 ( $D_{insol}$ ) の GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) から求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5、好ましくは、1.5 ~ 3.2、さらに好ましくは 2.0 ~ 3.0 である。このように該共重合体 (A) に含有される室温  $n$  - デカンに不溶な部分 ( $D_{insol}$ ) について、GPC から求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) を上述のように狭くできるのは、触媒としてメタロセン触媒系を用いているからである。そして、 $M_w / M_n$  が 3.5 よりも大きいと、低分子量成分が増える為、本発明の積層フィルムからのブリードアウトが発生することもある。

【0014】

〔要件 (2)〕

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の室温  $n$  - デカンに不溶な部分 ( $D_{insol}$ ) 中のエチレンに由来する骨格の含有量が 0.5 ~ 13 モル%、好ましくは 0.7 ~ 10 モル%、さらに好ましくは 1.0 ~ 8 モル% である。 $D_{insol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が 0.5 モル% 未満であると、該共重合体 (A) の融点 ( $T_m$ ) が高くなり、本発明の積層フィルムの透明性が低下する。また、 $D_{insol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が 13 モル% よりも多いと、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の融点が低くなり、高温下での剛性が低下する。

【0015】

〔要件 (3)〕

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の室温  $n$  - デカンに不溶な部分 ( $D_{insol}$ ) 中のプロピレンの 2, 1 - 挿入結合量と 1, 3 - 挿入結合量との和が 0.2 モル% 以下、好ましくは 0.1 モル% 以下である。 $D_{insol}$  中のプロピレンの 2, 1 - 挿入結合量と 1, 3 - 挿入結合量との和が 0.2 モル% よりも多い場合、プロピレンとエチレンとのランダム共重合性が低下し、その結果、室温  $n$  - デカンに可溶な部分 ( $D_{sol}$ ) 中のプロピレン - エチレン共重合体ゴムの組成分布が広がる為、低温での耐衝撃性が低下するなどの不具合が発生することがある。

【0016】

〔要件 (4)〕

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の室温  $n$  - デカンに可溶な部分 ( $D_{sol}$ ) の GPC から求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5、好ましくは 1.2 ~ 3.0、さらに好ましくは 1.5 ~ 2.5 である。このように

該共重合体 (A) の室温 n - デカンに可溶な部分 ( $D_{s_{01}}$ ) について、GPC から求めた分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) を上述のように狭くできるのは、触媒としてメタロセン触媒系を用いているからである。そして、 $M_w / M_n$  が 3.5 よりも大きいと、 $D_{s_{01}}$  に低分子量プロピレン - エチレンランダム共重合体ゴムが増えるため、耐衝撃性の低下や、本発明の積層フィルム保管時のブロッキング等の不具合が生ずる場合がある。

【0017】

〔要件(5)〕

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の室温 n - デカンに可溶な部分 ( $D_{s_{01}}$ ) の 135 デカリン中における極限粘度 [ ] が 1.5 ~ 4.0 dl / g、好ましくは 1.5 dl / g を超え 3.5 dl / g 以下であり、さらに好ましくは 1.8 ~ 3.5 dl / g、もっとも好ましくは 2.0 ~ 3.0 dl / g である。こうしたランダムブロック共重合体の製造において、本発明において使用されるメタロセン触媒系以外の触媒を用いたのでは、極限粘度 [ ] が 1.5 dl / g を超えるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) を製造することは極めて困難であり、特に極限粘度 [ ] が 1.8 dl / g 以上のプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) を製造することはほとんど不可能である。また、極限粘度  $D_{s_{01}}$  の 135 デカリン中における極限粘度 [ ] が 4.0 dl / g よりも高いと、第二重合工程でプロピレン - エチレンランダム共重合体ゴムを製造する際に、超高分子量乃至高エチレン量プロピレン - エチレンランダム共重合体ゴムが微量に副生する。この微量に副生したプロピレン - エチレンランダム共重合体ゴムは、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) 中に不均一に存在する為、耐衝撃性の低下やフィッシュアイ等が発生するなどの外観不具合が生ずることがある。

【0018】

〔要件(6)〕

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の室温 n - デカンに可溶な部分 ( $D_{s_{01}}$ ) 中のエチレンに由来する骨格の含有量が 15 ~ 35 モル%、好ましくは 15 ~ 25 モル% である。 $D_{s_{01}}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量が 15 モル% よりも低いと、プロピレン系ランダムブロック共重合体の耐衝撃性が低下する。また、 $D_{s_{01}}$  中におけるエチレンに由来する骨格の含有量が 35 モル% よりも高いと透明性が低下する。

【0019】

なお、本発明の積層フィルムは、この室温 n - デカンに可溶な部分 ( $D_{s_{01}}$ ) 中のエチレンに由来する骨格の含有量を 15 ~ 25 モル% の範囲内にすることにより、より透明性が低下しにくくなるとともに、耐衝撃性の低下も生じにくくなる。

【0020】

本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) は、好適にはメタロセン触媒の存在下に、第一重合工程 ([工程1]) でプロピレンと少量のエチレンとからなるプロピレン系ランダム共重合を製造後、第二重合工程 ([工程2]) でプロピレンと第一工程よりも多量のエチレンとを共重合してプロピレン - エチレン共重合体ゴムを製造して得られるプロピレン系ランダムブロック共重合体である。

【0021】

本発明において使用されるメタロセン触媒としては、メタロセン化合物、ならびに、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒であり、好ましくはアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造等の立体規則性重合をすることのできるメタロセン触媒を挙げることができる。前記メタロセン化合物の中では、本願出願人による国際出願 (WO 01 / 27124 号パンフレット) に例示されている以下に示すような架橋性メタロセン化合物が用いられる。

【0022】

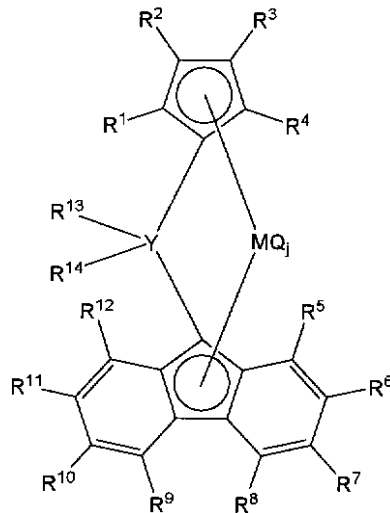
10

20

30

40

## 【化 1】



10

・ ・ [I]

## 【 0 0 2 3 】

上記一般式 [ I ] において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-のニル基、*n*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。

20

30

## 【 0 0 2 4 】

また、一般式 [ I ] において、置換基  $R^5 \sim R^{12}$  は隣接する置換基と相互に結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基等を挙げることができる。

40

## 【 0 0 2 5 】

上記一般式 [ I ] において、シクロペンタジエニル環に置換する  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは  $R^3$  が炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。

## 【 0 0 2 6 】

上記一般式 [ I ] において、フルオレン環に置換する  $R^5 \sim R^{12}$  は炭素原子数 1 ~ 20

50

の炭化水素基であることが好ましい。炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前掲の炭化水素基を例示することができる。置換基  $R^5 \sim R^{12}$  は、隣接する置換基が相互に結合して環を形成してもよい。

【0027】

上記一般式 [ I ] において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋する Y は周期律表第 14 族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムであり、さらに好ましくは炭素原子である。この Y に置換する  $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基が好ましい。これらは相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、前掲の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは、 $R^{14}$  は炭素数 6 ~ 20 のアリール (aryl) 基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10 - ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

10

【0028】

また、上記一般式 [ I ] で表されるメタロセン化合物は、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  または  $R^{12}$  から選ばれる置換基と架橋部の  $R^{13}$  または  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよい。

上記一般式 [ I ] において、M は好ましくは周期律表第 4 族遷移金属であり、さらに好ましくは Ti、Zr、Hf である。また、Q はハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。j は 1 ~ 4 の整数であり、j が 2 以上のときは、Q は互いに同一でも異なってもよい。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、炭化水素基の具体例としては前掲と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert - ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Q は少なくとも 1 つがハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましい。

20

30

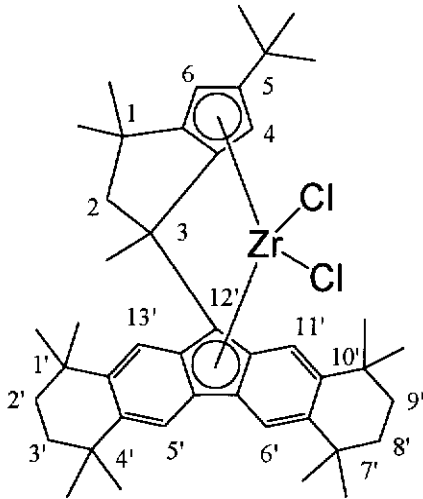
【0029】

このような架橋メタロセン化合物としては、ジフェニルメチレン (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ tert - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (3, 6 - ジ tert - ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、[3 - (1', 1', 4', 4', 7', 7', 10', 10' - オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレニル) (1, 1, 3 - トリメチル - 5 - tert - ブチル - 1, 2, 3, 3a - テトラヒドロペンタレン)] ジルコニウムジクロライド (下記式 [ II ] 参照) などが好ましく挙げられる。

40

【0030】

## 【化 2】



. . . [II]

10

## 【 0 0 3 1 】

なお、本発明において使用されるメタロセン触媒において、上記一般式 [ I ] で表わされる第 4 族遷移金属化合物とともに用いられる、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、および遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、さらには必要に応じて用いられる粒子状担体からなり、これらについては、本出願人による前記公報 ( W O 0 1 / 2 7 1 2 4 号パンフレット ) あるいは特開平 1 1 - 3 1 5 1 0 9 号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

20

## 【 0 0 3 2 】

本発明におけるプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A ) は、二つ以上の反応装置を直列に連結した重合装置を用い、次の二つの工程 ( [ 工程 1 ] および [ 工程 2 ] ) を連続的に実施することによって得られる。

## 【 0 0 3 3 】

[ 工程 1 ] は、重合温度 0 ~ 1 0 0 、重合圧力常圧 ~ 5 M P a ゲージ圧で、プロピレンとエチレンとを共重合させる。 [ 工程 1 ] では、プロピレンに対してエチレンのフィード量を少量とすることによって、 [ 工程 1 ] で製造されるプロピレン系ランダム共重合体が  $D_{insol}$  の主成分となるようにする。

30

## 【 0 0 3 4 】

[ 工程 2 ] は、重合温度 0 ~ 1 0 0 、重合圧力常圧 ~ 5 M P a ゲージ圧で、プロピレンとエチレンとを共重合させる。 [ 工程 2 ] では、プロピレンに対するエチレンのフィード量を [ 工程 1 ] のときよりも多くすることによって、 [ 工程 2 ] で製造されるプロピレン - エチレン共重合ゴムが  $D_{sol}$  の主成分となるようにする。

## 【 0 0 3 5 】

このようにすることにより、  $D_{insol}$  に係る要件 ( 1 ) ~ ( 3 ) は、 [ 工程 1 ] における重合条件の調整によって、  $D_{sol}$  に係る要件 ( 4 ) ~ ( 6 ) は、 [ 工程 2 ] における重合条件の調整によって、満足させることが可能となる。

40

## 【 0 0 3 6 】

また、本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A ) が満足すべき物性については、使用するメタロセン触媒の化学構造により決定されることが多い。具体的には、要件 ( 1 )  $D_{insol}$  の G P C から求めた分子量分布 (  $M_w / M_n$  )、要件 ( 3 )  $D_{insol}$  中のプロピレンの 2 , 1 - 挿入結合量と 1 , 3 - 挿入結合量との和、要件 ( 4 )  $D_{sol}$  の G P C から求めた分子量分布 (  $M_w / M_n$  )、およびプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A ) の融点については、主として、 [ 工程 1 ] および [ 工程 2 ] において用いられるメタロセン触媒を適切に選択することによって、本発明の要件を満足するように調節することができる。本発明において好ましく用いられるメタロセン触媒については前述の通りである。

50



## 【0037】

さらに、要件(2)  $D_{insol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量については、[工程1]におけるエチレンのフィード量などによって調整することが可能である。要件(5)  $D_{sol}$  の135 デカリン中における極限粘度[ ]については、[工程2]における水素などの分子量調節剤のフィード量などによって調節することが可能である。要件(6)  $D_{sol}$  中のエチレンに由来する骨格の含有量については、[工程2]におけるエチレンのフィード量などによって調節することが可能である。さらに、[工程1]と[工程2]とで製造する重合体の量比を調整することによって、 $D_{insol}$  と  $D_{sol}$  との組成比、およびプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)のメルトフローレートを適切に調節することが可能である。

10

## 【0038】

また、本発明において用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)は、前記方法の[工程1]で製造されるプロピレン-エチレンランダム共重合体と、前記方法の[工程2]で製造されるプロピレン-エチレンランダム共重合体ゴムを、メタロセン化合物含有触媒の存在下で個別に製造した後に、これら物理的手段を用いてブレンドして製造しても良い。

## &lt;エラストマー(B)&gt;

本発明の積層フィルムには、耐衝撃性、ヒートシール性、透明性、柔軟性等の特性を付与する目的で、エラストマー(B)を添加することができる。

## 【0039】

エラストマー(B)としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B-a)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(B-b)、水素添加ブロック共重合体(B-c)、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B-d)、その他の弾性重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。

20

## 【0040】

プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)とエラストマー(B)とを含む積層フィルムに占めるエラストマー(B)の含有量は、付与される特性により異なるが、通常1~20重量%、好ましくは3~10重量%である。

## 【0041】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム(B-a)は、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体ゴムである。エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム(B-a)においては、エチレンから誘導される構成単位と $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位とのモル比(エチレンから誘導される構成単位/ $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位)は、通常は95/5~15/85、好ましくは80/20~25/75である。また、このエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B-a)について230、荷重2.16kgで測定したMFRは、通常は0.1g/10分以上、好ましくは0.5~3.0g/10分の範囲内にある。

30

## 【0042】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(B-b)は、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとのランダム共重合体ゴムである。上記炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、前記と同じものが挙げられる。非共役ポリエチレンとしては、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロピリデン-5-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの非環状ジエン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状の非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネンなどのトリエン等が挙げられる。これらの中では、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましく用いられる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(B-b)は、エチレンから誘導される構成単位が通常は94.

40

50

9 ~ 0.1 モル%、好ましくは 89.5 ~ 40 モル%であり、 $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位が通常は 5 ~ 45 モル%、好ましくは 10 ~ 40 モル%であり、非共役ポリエンから誘導される構成単位が通常は 0.1 ~ 25 モル%、好ましくは 0.5 ~ 20 モル%である。ただし、本発明では、エチレンから誘導される構成単位と、 $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位と、非共役ポリエンから誘導される構成単位との合計を 100 モル%とする。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (B - b) について 230、荷重 2.16 kg で測定した MFR は通常は 0.05 g/10 分以上、好ましくは 0.1 ~ 3.0 g/10 分の範囲内にある。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (B - b) の具体例としては、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体 (EPDM) などが挙げられる。

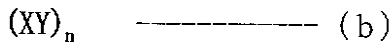
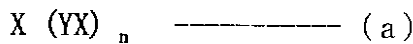
10

【0043】

水素添加ブロック共重合体 (B - c) は、ブロックの形態が下式 (a) または (b) で表されるブロック共重合体の水素添加物であり、水素添加率が通常は 90 モル%以上、好ましくは 95 モル%以上の水素添加ブロック共重合体である。

【0044】

【化3】



20

【0045】

上記式 (a) または式 (b) における X で示される重合ブロックを構成するモノビニル置換芳香族炭化水素の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、低級アルキル置換スチレン、ビニルナフタレン等のスチレンまたはその誘導体などが挙げられる。これらは一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。式 (a) または (b) の Y で示される重合ブロックを構成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。これらは一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。n は通常は 1 ~ 5 の整数、好ましくは 1 または 2 である。水素添加ブロック共重合体 (B - c) の具体的な例としては、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体 (SEBS)、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体 (SEPS) およびスチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体 (SEP) 等のスチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。水素添加前のブロック共重合体は、例えば不活性溶媒中で、リチウム触媒またはチーグラ触媒の存在下に、ブロック共重合を行わせる方法により製造することができる。詳細な製造方法は、例えば特公昭 40 - 23798 号公報などに記載されている。水素添加処理は、不活性溶媒中で公知の水素添加触媒の存在下に行うことができる。詳細な方法は、例えば特公昭 42 - 8704 号公報、同 43 - 6636 号公報、同 46 - 20814 号公報などに記載されている。共役ジエンモノマーとしてブタジエンが用いられる場合、ポリブタジエンブロックにおける 1,2-結合量の割合は通常は 20 ~ 80 重量%、好ましくは 30 ~ 60 重量%である。水素添加ブロック共重合体 (B - c) としては市販品を使用することもできる。具体的なものとしては、クレイトン G1657 (登録商標) (シェル化学(株)製)、セプトン 2004 (登録商標) ((株)クラレ製)、タフテック H1052 (登録商標) (旭化成(株)製) などが挙げられる。

30

40

【0046】

プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (B - d) は、プロピレンと炭素数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体ゴムである。プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B - d) においては、プロピレンから誘導される構成単位と  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位とのモル比 (プロピレンから誘導される構成単位 /  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位) が通常は 95 / 5 ~ 5 / 95、好ましくは 80 / 15 ~ 20 / 80 である。また、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ゴム (B - d) にお

50

いては、2種以上の - オレフィンを使用しても良く、その1つはエチレンであっても良い。プロピレン・ - オレフィンランダム共重合体ゴム (B - d) について230、荷重2.16kgで測定したMFRが通常は0.1g/10分以上、好ましくは0.5~30g/10分の範囲内にある。

【0047】

エラストマー (B) は一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

本発明において上記のエラストマー (B) は、プロピレン系ブロックランダム共重合体 (A) 100重量部に対して、通常は0~20重量部、好ましくは3~10重量部の範囲内の量で使用する。

10

< ポリエチレン樹脂 (C) >

本発明の積層フィルムには、耐衝撃性、ヒートシール性、透明性等の機能を付与する目的で、エラストマー (B) と共に、あるいはエラストマー (B) の代わりにポリエチレン樹脂 (C) を添加しても良い。

【0048】

例えば、透明性の低下を抑えながら耐衝撃性を付与させる場合、メタロセン触媒の存在下で、エチレンとC4以上の - オレフィンとを共重合させて製造した、密度0.900~0.930kg/m<sup>3</sup>の直鎖状低密度ポリエチレンを添加することが好ましい。

【0049】

その他の例として、高速押出成形性を改良する場合、高圧法ポリエチレンを添加することが望ましい。ここで高圧法ポリエチレンとは、100kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力において、パーオキシドの存在下に、エチレンをラジカル重合することにより得られる、長鎖分岐を有するポリエチレンである。高圧法ポリエチレンの好ましいメルトフローレート (ASTMD 1238、190、荷重2.16kgで測定) は、通常は0.01~100g/10分、好ましくは0.1~10g/10分の範囲内にある。また密度 (ASTMD 1505) は、通常は0.900~0.940g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.910~0.930g/cm<sup>3</sup>の範囲内にある。

20

【0050】

プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) とポリエチレン樹脂 (C) とを含む積層フィルムに占めるポリエチレン樹脂 (C) の含有量は、付与される特性により異なるが、通常0~20重量%、好ましくは3~10重量部の範囲内にある。ポリエチレン樹脂 (C) は一種単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。ただし、本発明の積層フィルムにおいて、上述のエラストマー (B) とこのポリエチレン樹脂 (C) とが同時に0重量部とはならない。

30

【0051】

また、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) とエラストマー (B) とポリエチレン樹脂 (C) とからなる積層フィルムの場合、プロピレン系ランダムブロック共重合体 (A) の量は、付与される特性により異なるが、通常80~99重量%、好ましくは90~99重量%の範囲内にある。また、エラストマー (B) とポリエチレン樹脂 (C) の合計量は、プロピレン系ブロックランダム共重合体 (A) 100重量部に対して、通常1~10重量%、好ましくは3~7重量%である。なお、エラストマーとポリエチレンとの比率は目的に応じて任意に調整することができる。

40

< 結晶核剤 (D) >

本発明の積層フィルムには、透明性、耐熱性、成形性改良などのために必要に応じて結晶核剤 (D) を添加しても良い。

【0052】

本発明で用いられる結晶核剤 (D) の例としては、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトール化合物、有機リン酸エステル系化合物、ロジン酸塩系化合物、C4~C12の脂肪族ジカルボン酸およびその金属塩などを挙げることができる。

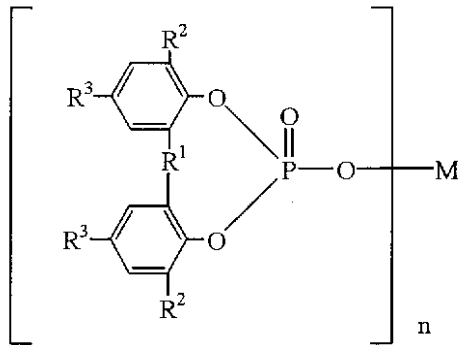
【0053】

50

これらのうちでは、有機リン酸エステル系化合物が好ましい。有機リン酸エステル系化合物は、次に示す一般式[III]および/または[IV]で表わされる化合物である。

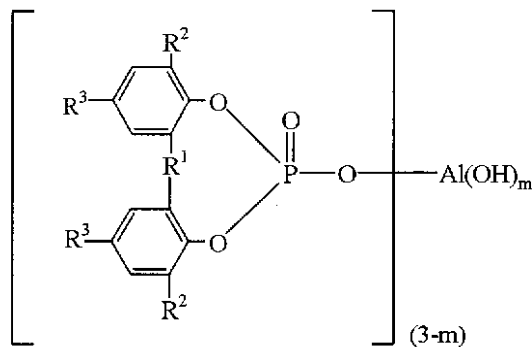
【0054】

【化4】



10

[III]



20

[IV]

【0055】

前記の式[III]、[IV]中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数1～10の2価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であって、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とは同じであっても異なってもよく、Mは、1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数であり、mは1または2である。

30

【0056】

一般式[III]で表わされる有機リン酸エステル系化合物の具体例としては、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)

40

50

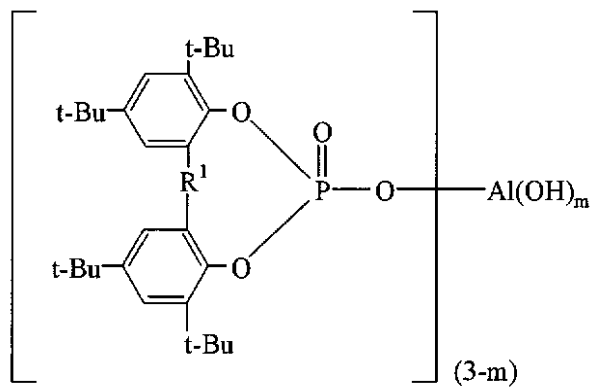
フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、およびこれらの二種以上の混合物などを挙げる事ができる。

【0057】

一般式[IV]で表わされるヒドロキシアルミニウムフォスフェート化合物も使用可能な有機リン酸エステル系化合物であって、特に $R^2$ および $R^3$ が共にtert-ブチル基である、一般式[V]で表わされる化合物が好ましい。

【0058】

【化5】



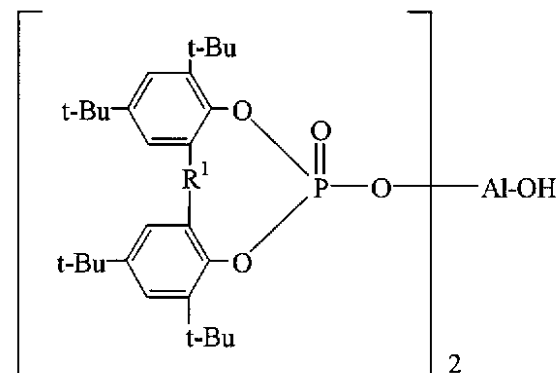
[V]

【0059】

式[V]において、 $R^1$ は、炭素原子数1~10の2価炭化水素基であり、mは1または2である。特に好ましい有機リン酸エステル系化合物は、一般式[VI]で表わされる化合物である。

【0060】

【化6】



[VI]

【0061】

式[VI]において、 $R^1$ は、メチレン基またはエチリデン基である。具体的には、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチル)フォスフェート]、またはヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチル)フォスフェート]である。前記ソルビトール系化合物としては、具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール

10

20

30

40

50

、1,3- p -メチルベンジリデン-2,4- p -エチルベンジリデンソルビトール、1,3- p -エチルベンジリデン-2,4- p -メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p -メチルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p -エチルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p - n -プロピルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p - i -プロピルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p - n -ブチルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p - s -ブチルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p - t -ブチルベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p -メトキシベンジリデン ) ソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p -エトキシベンジリデン ) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4- p -クロルベンジリデンソルビトール、1,3- p -クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3- p -クロルベンジリデン-2,4- p -メチルベンジリデンソルビトール、1,3- p -クロルベンジリデン-2,4- p -エチルベンジリデンソルビトール、1,3- p -メチルベンジリデン-2,4- p -クロルベンジリデンソルビトール、1,3- p -エチルベンジリデン-2,4- p -クロルベンジリデンソルビトールもしくは1,3,2,4-ジ ( p -クロルベンジリデン ) ソルビトール等を挙げることができる。特に、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ ( p -メチルベンジリデン ) ソルビトールまたは1,3- p -クロルベンジリデン-2,4- p -メチルベンジリデンソルビトールが好ましい。

10

## 【 0 0 6 2 】

本発明で結晶核剤 ( D ) として使用可能な C 4 ~ C 1 2 の脂肪族ジカルボン酸およびその金属塩としては、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、およびこれらの L i 塩、 N a 塩、 M g 塩、 C a 塩、 B a 塩、 A l 塩などを挙げることができる。また、本発明で結晶核剤 ( D ) として使用可能な芳香族カルボン酸およびその金属塩としては、安息香酸、アリル置換酢酸、芳香族ジカルボン酸およびこれらの周期律表第 1 ~ 3 族金属塩であり、具体的には、安息香酸、 p -イソプロピル安息香酸、 o -第 3 級ブチル安息香酸、 p -第 3 級ブチル安息香酸、モノフェニル酢酸、ジフェニル酢酸、フェニルジメチル酢酸、フタル酸、およびこれらの L i 塩、 N a 塩、 M g 塩、 C a 塩、 B a 塩、 A l 塩などを挙げることができる。

20

## 【 0 0 6 3 】

本発明で用いられる結晶核剤 ( D ) は、プロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A ) 1 0 0 重量部に対して、通常は 0 . 0 5 ~ 0 . 5 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 3 重量部の割合で添加される。

30

<その他>

必要に応じて、本発明の積層フィルムに、プロピレン系樹脂 ( P ) を添加しても良い。ここで使用されるプロピレン系樹脂 ( P ) とは、プロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A ) とは異なるプロピレンの単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ - オレフィン共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・ - オレフィンブロック共重合体、シンジオタクチックプロピレン系重合体、アタクチックプロピレン系重合体等を指す。ここで - オレフィンとは、炭素数 4 から炭素数 2 0 の - オレフィンを使用することができる。

## 【 0 0 6 4 】

本発明の積層フィルムは、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、ビタミン類、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、石油樹脂、ミネラルオイル等の添加物を含んでもよい。

40

## 【 0 0 6 5 】

上記の各成分および必要に応じて各種添加剤を、例えばヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、タンブラーミキサー等の混合機でブレンドした後、一軸乃至二軸の押出機を用いてペレット状とした後、得られたペレットなどを用いたフィルム成形により得られる。

## 【 0 0 6 6 】

本発明の積層フィルムの製造方法としては、例えば、多層インフレーションフィルム成形法、多層 T ダイキャストフィルム成形法、プレス成形法、押出ラミネート法、ドライラ

50

ミネート法等が挙げられ、好ましくは、多層Tダイキャストフィルム成形法である。

【0067】

また、本発明の積層フィルムは、複合フィルムにも用いられ得る。複合フィルムとしては、基材に本発明の積層フィルムがラミネートされたフィルムが挙げられる。基材としては、例えば、セロハン、紙、板紙、織物、アルミニウム箔、ナイロン6やナイロン66等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、延伸ポリプロピレン等が挙げられる。そして、基材に、本発明の積層フィルムをラミネートする方法としては、例えば、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、サンドラミネート法、ホットメルトラミネート法等が挙げられる。

【0068】

<シーラントフィルム>

本発明では、積層フィルムに、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)を用いることで、透明性、低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度、およびヒートシール強度をバランスよく得ることができる。従って、本発明の積層フィルムは、シーラントフィルムに好適に用いられる。

【0069】

また、シーラントフィルムの厚みは、通常10~200 $\mu$ m、好ましくは20~100 $\mu$ mである。

シーラントフィルムでは、包装体の生産性向上を図る上で、高速製袋性(低温シール性)が要求されているため、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)の融点は、110~140、好ましくは110~130である。特に、融点が110~120の範囲にあるシーラントフィルム(超融点タイプ)は、高い低温衝撃強度およびヒートシール強度を有しつつ、更なる高速製袋性を有するため、好適である。また、融点が140を超えると、低温シール性の観点から好ましくなく、また110未満では、耐熱性の観点から好ましくない。

【0070】

シーラントフィルムでは、メルトフローレートは、0.1~20g/10分、好ましくは3~10g/10分である。メルトフローレートがこの範囲にあるとき、フィルムの成形加工性の観点から好ましい。

【0071】

本発明で用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層と、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層とが積層され、かつ、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層がシール層(表層)であり、プロピレン系ランダム共重合体からなる層がラミネート層(裏層)である積層フィルムは、透明性を維持しつつ、優れた低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度およびヒートシール強度を付与できるため好ましい。従って、このような積層フィルムも、シーラントフィルムに好適に用いられる。また、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層の融点は、110~140、好ましくは110~130である。特に、融点が110~120の範囲にあるものは、高い低温衝撃強度および低温シール性を有するので好ましい。また、プロピレン系ランダム共重合体からなる層の融点は、120~150、好ましくは130~140であり、メルトフローレートが、1~20g/10分、好ましくは3~10g/10分の範囲にある。また、このフィルムの層比は、層全体の厚さの合計を100%としたとき、シール層が10~90%、好ましくは15~50%、ラミネート層が10~90%、好ましくは15~50%である。ここで、シール層とは、ヒートシール側であり、ラミネート層は、反ヒートシール側である。また、上記プロピレン系ランダム共重合体は、通常用いられる共重合体であれば特に限定されない。プロピレン系ランダム共重合体としては、たとえば、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体などが挙げられる。ここで $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数4から炭素数20の $\alpha$ -オレフィンを使用することができる。

【0072】

10

20

30

40

50

さらに、上記シール層とラミネート層との間に、中間層として、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層、メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層などが積層されていてもよい。

【0073】

また、上記シール層とラミネート層との間に、中間層として、本発明で用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層または上記メタロセン触媒系により重合されるプロピレン系ランダム共重合体からなる層とが積層された、3層構造を有する積層フィルムは、透明性を維持しつつ、優れた低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度およびヒートシール強度を付与できるため好ましい。従って、このような積層フィルムも、シーラントフィルムに好適に用いられる。また、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層の融点は、シール層は、110～120、中間層は130～140である。また、このフィルムの層比は、1層目(シール層)が10～30%、好ましくは20～30%、2層目(中間層)が40～80%、好ましくは50～70%、3層目(ラミネート層)が10～30%、好ましくは15～20%である(ただし、シール層、中間層およびラミネート層の合計を100%とする)。

10

【0074】

また、その他の積層フィルムとしては、本発明で用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層が3層以上積層されたフィルム、本発明で用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層と上記プロピレン系ランダム共重合体からなる層とが積層されたフィルム、などが好適に用いられる。これらのフィルムの場合、本発明で用いられるプロピレン系ランダムブロック共重合体(A)からなる層を、シール層として用いることが望ましい。さらに、このような積層フィルムも、シーラントフィルムに好適に用いられる。

20

【0075】

〔実施例〕

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明に係る実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における物性の測定方法は次の通りである。

【0076】

(m1)MFR(メルトフローレート)

MFRは、ASTM D1238(230、荷重2.16kg)に従って測定した。

30

(m2)融点(T<sub>m</sub>)

示差走査熱量計(DSC、パーキンエルマー社製)を用いて測定を行った。ここで測定した第3stepにおける吸熱ピークを融点(T<sub>m</sub>)と定義した。

【0077】

(測定条件)

第1step : 10 /minで240 まで昇温し、10min間保持する。

第2step : 10 /minで60 まで降温する。

【0078】

第3step : 10 /minで240 まで昇温する。

(m3)室温n-デカン可溶部量(D<sub>s,ol</sub>)

最終生成物のサンプル5gにn-デカン200mlを加え、145 で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20 まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物(以下、n-デカン不溶部：D<sub>insol</sub>)を濾別した。濾液を約3倍量のアセトン中入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた(析出物(A))。析出物(A)とアセトンを濾別し、析出物を乾燥した。なお、濾液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。

40

【0079】

n-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

n-デカン可溶部量(wt%) = [析出物(A)重量 / サンプル重量] × 100。

(m4) Mw / Mn 測定〔重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)〕

ウォータース社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSK

50



gel GMH6-HT及びTSKgel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業(株)）および酸化防止剤としてBHT（和光純薬工業(株)）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー(株)製を用い、 $1000 < M_w < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0080】

(m5) エチレンに由来する骨格の含有量

$D_{insol}$ 、 $D_{sol}$ 中のエチレンに由来する骨格濃度を測定するために、サンプル20~30mgを1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(2:1)溶液0.6mlに溶解後、炭素核磁気共鳴分析( $^{13}C$ -NMR)を行った。プロピレン、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの定量はダイアッド連鎖分布より求めた。例えば、プロピレン-エチレン共重合体の場合、

【0081】

【数1】

$$PP = S_{\alpha\alpha}, EP = S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\beta}, EE = 1/2(S_{\beta\delta} + S_{\delta\delta}) + 1/4S_{\gamma\delta}$$

【0082】

を用い、以下の計算式(Eq-1)および(Eq-2)により求めた。

【0083】

【数2】

$$\text{プロピレン(mol\%)} = (PP + 1/2EP) \times 100 / [(PP + 1/2EP) + (1/2EP + EE)] \quad \text{--- (Eq-1)}$$

$$\text{エチレン(mol\%)} = (1/2EP + EE) \times 100 / [(PP + 1/2EP) + (1/2EP + EE)] \quad \text{--- (Eq-2)}$$

【0084】

(m6) 極限粘度[ ]

デカリン溶媒を用いて、135で測定した。サンプル約20mgをデカリン15mlに溶解し、135のオイルバス中で比粘度 $sp$ を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 $sp$ を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の $sp/C$ の値を極限粘度として求めた。

【0085】

$$[ ] = \lim_{C \rightarrow 0} (sp/C)$$

(m7) 2,1-挿入結合量、1,3-挿入結合量の測定

$^{13}C$ -NMRを用いて、特開平7-145212号公報に記載された方法に従って、プロピレンの2,1-挿入結合量、1,3-挿入結合量を測定した。

【0086】

(m8) フィルムのヒートシール性(最低ヒートシール温度)

フィルムを5mm巾にサンプリングし、シール時間を1秒、圧力を0.2MPa・G(MPa・Gはゲージ圧を意味する。以後、同じ)に設定してシールした。シールバーの上部温度を変動させ、下部を70でヒートシールしたフィルムの両端を300mm/minで引張り、剥離する最大強度を測定し、上部温度-ヒートシール強度の関係をプロットした図を作成した。このプロット図よりヒートシール強度が1N/15mmを発現する温度を読み取り、最低ヒートシール温度とした。

【0087】

(m9) フィルムのヒートシール強度(シール開始温度/最大ヒートシール強度)

JIS K 6781に準じてフィルムのヒートシール強度の測定を行った。なお、引張速度は200mm/min、チャック間距離は80mmである。

【0088】

10

20

30

40

50

ヒートシールサンプルは、フィルムを15mm巾の短冊片にサンプリングした。

ヒートシール条件、シール時間を1秒、圧力を0.2 MPa・G、シール幅5mmに設定してシールした。シールバーの上部温度を変動させ、下部を70℃でヒートシールしたフィルムの両端を200mm/minで引張り、最大強度を測定し、上部温度 - ヒートシール強度の関係をプロットした図を作成した。このプロット図よりヒートシール強度が2.94 Nになるシール温度をシール開始温度、ヒートシール強度が最大になる強度を最大ヒートシール強度として測定した。

【0089】

(m10) フィルムのインパクト試験

フィルムを5 cm × 5 cmにサンプリングし、所定温度下でインパクトテスター（下から上へハンマーを突きあげる方式）で面衝撃強度を測定した（ハンマーの条件：先端1インチ、3.0 J）。

10

【0090】

(m11) フィルムのヘイズ(HAZE)

ASTM D-1003に準拠して測定した。

(m12) フィルムのブロッキング性

MD方向10 cm × TD方向10 cmのフィルムのチルロール面どうしを重ね合わせ、50の恒温槽に200 g/cm<sup>2</sup>の荷重下で3日間保持する。その後、23℃、湿度50%の室内にて24時間以上状態調節した後、引張速度200 mm/minで剥離させたときの剥離強度を測定し、剥離強度を試験片幅で割った値をブロッキング係数とした。ここで、ブロッキング係数が大きいほど、粘着性が大きい。

20

【0091】

[ 製造例 1 ]

(1) 固体触媒担体の製造

容量1リットル枝付フラスコにSiO<sub>2</sub> 300 gをサンプリングし、トルエン800 mlを入れ、スラリー化した。

【0092】

次にスラリーを容量5リットルの4つ口フラスコへ移液し、トルエン260 mlを加えた。

ここにメチルアルミノキサン（以下、MAO）-トルエン溶液（アルベマール社製10 wt%溶液）を2830 ml導入し、室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110℃に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

30

【0093】

(2) 固体触媒成分の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、容量5リットルの4つ口フラスコにW02004/08775号の記載に従って合成されたジフェニルメチレン（3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-t-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド（M1）を2.0 g秤取った。フラスコをグローブボックスの外に出し、トルエン0.46リットルと上記(1)で調製したMAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルとを窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。

40

【0094】

得られたジフェニルメチレン（3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-t-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

【0095】

(3) 予備重合触媒の製造

前記の(2)で調製した固体触媒成分202 g、トリエチルアルミニウム109 ml、ヘプタン100リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温

50

15 ~ 20 に保ち、エチレンを2020 g 導入し、180分間攪拌しながら反応させた。

【0096】

重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で2 g / リットルとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体触媒成分1 g 当りポリエチレンを10 g 含んでいた。

【0097】

(4)本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40 kg / 時間、水素を5 Nリットル / 時間、上記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム2.2 g / 時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30 であり、圧力は3.2 MP a · Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

10

【0098】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2 mol%になるように供給した。重合温度72 、圧力3.1 MP a · Gで重合を行った。

【0099】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2 mol%になるように供給した。重合温度71 、圧力3.0 MP a · Gで重合を行った。

20

【0100】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを10 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が0.1 mol%になるように供給した。重合温度54 、圧力2.9 MP a · Gを保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0101】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A1)を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A1)を80 で真空乾燥した。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A1)の特性を表1に示す。

30

【0102】

[ 製造例 2 ]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40 kg / 時間、水素を5 Nリットル / 時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム2.2 g / 時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30 であり、圧力は3.2 MP a · Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

40

【0103】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45 kg / 時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.5 mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2 mol%になるように供給した。重合温度72 、圧力3.1 MP a · Gで重合を行った。

【0104】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重

50

合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.5mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度71、圧力3.0MPa・Gで重合を行った。

【0105】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.5mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度70、圧力3.0MPa・Gで重合を行った。

【0106】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.1mol%になるように供給した。重合温度51、圧力2.9MPa・Gを保つようにエチレンを供給し重合を行った。

10

【0107】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A2)を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A2)を80で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A2)の特性を表1に示す。

【0108】

[製造例3]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

20

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを40kg/時間、水素を5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として2.6g/時間、トリエチルアルミニウム1.6g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30であり、圧力は3.2MPa・Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

【0109】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを45kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が3.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.3mol%になるように供給した。重合温度72、圧力3.1MPa・Gで重合を行った。

30

【0110】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が3.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.3mol%になるように供給した。重合温度71、圧力3.0MPa・Gで重合を行った。

【0111】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が3.7mol%、水素を気相部の水素濃度が0.3mol%になるように供給した。重合温度70、圧力3.0MPa・Gで重合を行った。

40

【0112】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、共重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.11mol%になるように供給した。重合温度61、圧力2.9MPa・Gを保つようにエチレンを供給し重合を行った。

【0113】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダムブロック共重合体(A3)を得た。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A3)を80で真

50

空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A3)の特性を表1に示す。

【0114】

[製造例4]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム952g、デカン4420mlおよび2-エチルヘキシルアルコール3906gを、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸213gを添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

【0115】

このようにして得られた均一溶液を23℃まで冷却した後、この均一溶液750mlを、-20℃に保持された四塩化チタン2000ml中に1時間にわたって滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)52.2gを添加し、これより2時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間加熱した。

【0116】

加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

上記の様にして調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を57重量%、マグネシウムを21重量%およびDIBPを20重量%の量で含有していた。

【0117】

(2) 予備重合触媒の製造

遷移金属触媒成分56g、トリエチルアルミニウム8.0g、ヘプタン80リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温5℃に保ちプロピレンを560g挿入し、60分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、遷移金属触媒成分濃度で0.7g/リットルとなるよう、ヘプタンを加えて調整した。この予備重合触媒は遷移金属触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

(3) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを30kg/時間、エチレン0.4kg/時間、水素を300Nリットル/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として0.4g/時間、トリエチルアルミニウム2.7g/時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン1.8g/時間を連続的に供給し、管状重合器内に気相の存在しない満液の状態にて重合した。環状反応器の温度は65℃であり、圧力は3.6MPa・Gであった。この反応における触媒をZN系触媒とする。

【0118】

得られたスラリーを内容量100リットルの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、エチレン0.3kg/時間、水素を気相部の水素濃度が15.0mol%になるように供給した。重合温度63℃、圧力3.4MPa・Gで重合を行った。

【0119】

得られたスラリーを内容量2.4リットルの挟み込み管に移送し、当該スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、480リットルの気相重合器にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレン/プロピレンブロック共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.30(モル比)、水素/(エチレン+プロピレン)=0.066(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続

10

20

30

40

50

的に供給した。重合温度70、圧力1.2 MPa・Gで重合を行ってプロピレン系ランダムブロック共重合体(A4)を得た。

【0120】

得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A4)を80で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A4)の特性を表1に示す。

[製造例5]

重合方法を以下の様に変えた以外は、製造例1と同様の方法で行った。

【0121】

(1) 本重合

内容量58リットルの管状重合器にプロピレンを57kg/時間、水素を2.5Nリットル/時間、製造例1の(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として5.0g/時間、トリエチルアルミニウム2.3g/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30であり、圧力は2.6 MPa・Gであった。この反応における触媒をM1系触媒とする。

10

【0122】

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.4mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度60、圧力2.5 MPa・Gで重合を行った。

20

【0123】

得られたスラリーを内容量500リットルの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを11kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が1.4mol%、水素を気相部の水素濃度が0.2mol%になるように供給した。重合温度59、圧力2.4 MPa・Gで重合を行った。

【0124】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン-エチレンランダム共重合体(R1)を得た。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R1)を80で真空乾燥させた。得られたプロピレン-エチレンランダム共重合体(R1)の特性を表1に示す。

30

【0125】

[製造例6]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム952g、n-デカン4420mlおよび2-エチルヘキシルアルコール3906gを、130で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液に無水フタル酸213gを添加し、130に加熱して1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

【0126】

こうして得られた均一溶液を23まで冷却した後、この均一溶媒750mlを-20に保持された四塩化チタン2000ml中に1時間かけて滴下した。滴下後、得られた混合物の温度を4時間かけて110に昇温し、110に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)52.2gを添加し、この温度を維持して2時間攪拌を続けた。

40

【0127】

次いで、熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750mlの四塩化チタンに再び懸濁させた後、再び110の温度で2時間加熱した。

加熱終了後、再び熱時濾過により固体部を採取し、110のデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

【0128】

上記の様に調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。

固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を57重量%、マグネシウムを21

50

重量%およびDIBPを20重量%の量で含有していた。

【0129】

(2) 予備重合触媒の製造

遷移金属触媒成分56g、トリエチルアルミニウム8.0g、ヘプタン80リットルを内容量200リットルの攪拌機付きオートクレーブに導入し、内温5に保ちプロピレンを560g導入し、60分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。

【0130】

得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、遷移金属触媒成分濃度で0.7g/リットルとなるよう、ヘプタンを加えて調整した。この重合触媒は遷移金属触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

10

【0131】

(3) 本重合

内容量100リットルの攪拌器付きベッセル重合器に触媒スラリーを固体触媒成分として1.1g/時間、トリエチルアルミニウム4.5g/時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン12.5g/時間を連続的に供給し、プロピレンを110kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が、0.8mol%、水素を気相部の水素濃度が0.65mol%になるように供給した。重合温度65、圧力2.7MPa・Gで重合を行った。この反応における触媒をZN系触媒とする。

【0132】

20

得られたスラリーを内容量1000リットルの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを18kg/時間、エチレンを気相部のエチレン濃度が、3.4mol%、1-ブテンを気相部の1-ブテン濃度が、2.7mol%、水素を気相部の水素濃度が1.8mol%になるように供給した。重合温度65、圧力2.5MPa・Gで重合を行った。

【0133】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体(r1)を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体(r1)を、80で真空乾燥させた。得られたプロピレン系ランダム共重合体(r1)の特性を表1に示す。

[実施例1]

30

製造例1で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A1)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、平均粒子径3μmの合成シリカ0.2重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて溶融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、シール層用樹脂とした。製造例2で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A2)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて溶融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、中間層ならびにラミ層用樹脂とした。これらをSHIモダンマシナリー社製フィードブロック型のTダイ(ダイ幅800mm、リップ開度1.7mm)を備え付けた3種3層キャスト押出機(65mm×3)を用いて押し出し、ダイ設定温度230、チルロール温度30、加工速度50m/分の条件でA1をシール層、A2を中間層、ラミ層に使用し、各層の比率は20/60/20(%)の厚み40μmの3層フィルムを製造した。得られたフィルムのHAZE、加熱処理後のHAZE、インパクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結果を表2に示す。

40

【0134】

50

[ 実施例 2 ]

製造例 3 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A 3 ) 1 0 0 重量部  
 に対して、熱安定剤 IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安定剤 IRG  
 AFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量  
 部、平均粒子径 3 μ m の合成シリカ 0 . 2 重量部、エルカ酸アミド 0 . 1 5 重量部をタン  
 プラーにて混合後、ナカタニ機械 ( 株 ) 製二軸押出機 ( 同方向 2 軸混練機 ) を用いて 1 9  
 0 にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、シール層用樹脂  
 とした。製造例 2 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A 2 ) 1 0 0  
 重量部に対して、熱安定剤 IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安  
 10 定剤 IRGAFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 .  
 1 重量部、エルカ酸アミド 0 . 1 5 重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械 ( 株 )  
 製二軸押出機 ( 同方向 2 軸混練機 ) を用いて 1 9 0 にて熔融混練してペレット状のポリ  
 プロピレン樹脂組成物を調製し、中間層ならびにラミ層用樹脂とした。これらを S H I モ  
 ダンマシナリー社製フィードブロック型の T ダイ ( ダイ幅 8 0 0 m m 、リップ開度 1 . 7  
 m m ) を備え付けた 3 種 3 層キャスト押出機 ( 6 5 m m × 3 ) を用いて押出し、ダイ設定  
 温度 2 3 0 、チルロール温度 3 0 、加工速度 5 0 m / 分の条件で A 3 をシール層、A  
 2 を中間層およびラミ層に使用し、各層の比率は 2 0 / 6 0 / 2 0 ( % ) の厚み 4 0 μ m  
 の 3 層フィルムを製造した。得られたフィルムの H A Z E 、加熱処理後の H A Z E 、イン  
 パクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結  
 果を表 2 に示す。

10

20

【 0 1 3 5 】

[ 実施例 3 ]

製造例 3 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A 3 ) 1 0 0 重量部  
 に対して、熱安定剤 IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安定剤 IRG  
 AFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量  
 部、平均粒子径 3 μ m の合成シリカ 0 . 2 重量部、エルカ酸アミド 0 . 1 5 重量部をタン  
 プラーにて混合後、ナカタニ機械 ( 株 ) 製二軸押出機 ( 同方向 2 軸混練機 ) を用いて 1 9  
 0 にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、シール層用樹脂  
 とした。製造例 2 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A 2 ) 1 0 0  
 重量部に対して、熱安定剤 IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安  
 30 定剤 IRGAFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 .  
 1 重量部、エルカ酸アミド 0 . 1 5 重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械 ( 株 )  
 製二軸押出機 ( 同方向 2 軸混練機 ) を用いて 1 9 0 にて熔融混練してペレット状のポリ  
 プロピレン樹脂組成物を調製し、中間層ならびにラミ層用樹脂とした。これらを S H I モ  
 ダンマシナリー社製フィードブロック型の T ダイ ( ダイ幅 8 0 0 m m 、リップ開度 1 . 7  
 m m ) を備え付けた 3 種 3 層キャスト押出機 ( 6 5 m m × 3 ) を用いて押出し、ダイ設定  
 温度 2 3 0 、チルロール温度 3 0 、加工速度 5 0 m / 分の条件で A 3 をシール層、A  
 2 を中間層およびラミ層に使用し、各層の比率は 3 0 / 5 0 / 2 0 ( % ) の厚み 4 0 μ m  
 の 3 層フィルムを製造した。得られたフィルムの H A Z E 、加熱処理後の H A Z E 、イン  
 パクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結  
 40 果を表 2 に示す。

30

40

【 0 1 3 6 】

[ 実施例 4 ]

製造例 3 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A 3 ) 1 0 0 重量部  
 に対して、熱安定剤 IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安定剤 IRG  
 AFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 . 1 重量  
 部、平均粒子径 3 μ m の合成シリカ 0 . 2 重量部、エルカ酸アミド 0 . 1 5 重量部をタン  
 プラーにて混合後、ナカタニ機械 ( 株 ) 製二軸押出機 ( 同方向 2 軸混練機 ) を用いて 1 9  
 0 にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、シール層用樹脂  
 とした。製造例 2 で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体 ( A 2 ) 1 0 0  
 重量部に対して、熱安定剤 IRGANOX1010 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、熱安  
 50 定剤 IRGAFOS168 ( チバガイギー ( 株 ) 商標 ) 0 . 1 重量部、ステアリン酸カルシウム 0 .  
 1 重量部、エルカ酸アミド 0 . 1 5 重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械 ( 株 )  
 製二軸押出機 ( 同方向 2 軸混練機 ) を用いて 1 9 0 にて熔融混練してペレット状のポリ  
 プロピレン樹脂組成物を調製し、中間層ならびにラミ層用樹脂とした。これらを S H I モ  
 ダンマシナリー社製フィードブロック型の T ダイ ( ダイ幅 8 0 0 m m 、リップ開度 1 . 7  
 m m ) を備え付けた 3 種 3 層キャスト押出機 ( 6 5 m m × 3 ) を用いて押出し、ダイ設定  
 温度 2 3 0 、チルロール温度 3 0 、加工速度 5 0 m / 分の条件で A 3 をシール層、A  
 2 を中間層およびラミ層に使用し、各層の比率は 3 0 / 5 0 / 2 0 ( % ) の厚み 4 0 μ m  
 の 3 層フィルムを製造した。得られたフィルムの H A Z E 、加熱処理後の H A Z E 、イン  
 パクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結  
 果を表 2 に示す。

50



重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、中間層用樹脂とした。製造例5で製造されたプロピレン系ランダム共重合体(R1)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、ラミ層用樹脂とした。これらをSHIモダンマシナリー社製フィードブロック型のTダイ(ダイ幅800mm、リップ開度1.7mm)を備え付けた3種3層キャスト押出機(65mm×3)を用いて押し出し、ダイ設定温度230、チルロール温度30、加工速度50m/分の条件でA3をシール層、A2を中間層、R1をラミ層に使用し、各層の比率は20/60/20(%)の厚み40μmの3層フィルムを製造した。得られたフィルムのHAZE、加熱処理後のHAZE、インパクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結果を表2に示す。

10

[比較例1]

製造例4で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A4)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、平均粒子径3μmの合成シリカ0.2重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、シール層用樹脂とした。製造例2で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A2)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、中間層ならびにラミ層用樹脂とした。これらをSHIモダンマシナリー社製フィードブロック型のTダイ(ダイ幅800mm、リップ開度1.7mm)を備え付けた3種3層キャスト押出機(65mm×3)を用いて押し出し、ダイ設定温度230、チルロール温度30、加工速度50m/分の条件でA4をシール層、A2を中間層およびラミ層に使用し、各層の比率は20/60/20(%)の厚み40μmの3層フィルムを製造した。得られたフィルムのHAZE、加熱処理後のHAZE、インパクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結果を表2に示す。

20

30

[比較例2]

製造例6で製造されたプロピレン系ランダム共重合体(r1)80重量部に対して、エチレン系エラストマー(三井化学(株)製タフマーA-4085)20重量部、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、平均粒子径3μmの合成シリカ0.2重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂組成物を調製し、シール層用樹脂とした。製造例2で製造されたプロピレン系ランダムブロック共重合体(A2)100重量部に対して、熱安定剤IRGANOX1010(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、熱安定剤IRGAFOS168(チバガイギー(株)商標)0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、エルカ酸アミド0.15重量部をタンブラーにて混合後、ナカタニ機械(株)製二軸押出機(同方向2軸混練機)を用いて190にて熔融混練してペレット状のポリプロピレン樹脂

40

50

組成物を調製し、中間層ならびにラミ層用樹脂とした。これらをS H Iモダンマシンリー社製フィードブロック型のTダイ(ダイ幅800mm、リップ開度1.7mm)を備え付けた3種3層キャスト押出機(65mm × 3)を用いて押出し、ダイ設定温度230、チルロール温度30、加工速度50m/分の条件で(r1+エラストマー)をシール層、A2を中間層およびラミ層に使用し、各層の比率は20/60/20(%)の厚み40μmの3層フィルムを製造した。得られたフィルムのHAZE、加熱処理後のHAZE、インパクト強度、最大ヒートシール強度、シール開始温度、ブロッキング係数を測定した。結果を表2に示す。

【0137】

【表 1】

測定項目	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
プロピレン系重合体	A1	A 2	A 3	A 4	R1	r 1
触媒系	M1	M1	M1	ZN	M1	ZN
Dinsol	1.0	1.0	8.0	6.5	1.0	C2=5.3 C4=1.8
Mw/Mn	1.9	1.9	2.0	4.4	1.9	3.5
2,1-挿入 (mol%)	0	0	0	0	0	0
1,3-挿入 (mol%)	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0
Dsol	20	20	21	21	0.5>	5.3
エチレン量(mol%)	30	35	20	40	-	-
[η] (dl/g)	2.2	2.1	2.1	2.2	-	-
Mw/Mn	2.1	1.9	2.1	4.8	-	-
MFR (g/10min)	5.5	5.5	5.3	6	6.7	7
Tm (°C)	137	137	115	138	138	136

表 1

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

## 【表 2】

表 2 (積層フィルム)

測定項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
構成	A1(20)	A3(20)	A3(30)	A3(20)	A4(20)	r1 +エラストマー
シール層						
中間層	A2(60)	A2(60)	A2(50)	A2(60)	A2(60)	A2(60)
ラミ層	A2(20)	A2(20)	A2(20)	R1(20)	A2(20)	A2(20)
へイズ (%)	1.3	1.2	1.1	1.0	5	1.0
加熱処理後のへイズ (%)	2.8	2.6	2.3	2.2	8	4.2
フィルムインパクト (KJ/m), 0℃	29	28	28	25	27	20
最大ヒートシール強度 N/15mm	14	12	12	12	10	9
シール開始温度(℃)	130	125	122	125	130	130
ブロッキング係数 (mN/cm)	40	60	80	85	40	80

3層キヤストフィルムの厚み：40μm

構成の( )内は、層比%を表す

シール層：A B剤 2000ppm, スリッブ剤 1500ppm, 中間層およびラミ層：スリッブ剤 1500ppm

## 【産業上の利用可能性】

## 【0139】

本発明の積層フィルムは、透明性、低温シール性、耐ブロッキング性、低温衝撃強度、およびヒートシール強度にバランスよく優れるため、特にシーラントフィルムとして好適に用いられる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 尾留川 淳  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内
- (72)発明者 武居 邦彦  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内
- (72)発明者 板倉 啓太  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内

審査官 菊地 則義

- (56)参考文献 特開2009-83110(JP,A)  
特開2009-83111(JP,A)  
国際公開第2006/068308(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |              |
|------|--------------|
| B32B | 1/00 - 43/00 |
| B29D | 9/00         |