

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-185964

(P2007-185964A)

(43) 公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 1 0 2 4 F 1 0 0

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-41101 (P2007-41101)	(71) 出願人	590004903 バーゼル・ノース・アメリカ・インコーポ レーテッド
(22) 出願日	平成19年2月21日 (2007.2.21)		アメリカ合衆国メリーランド州, エルク トン, アップルトン・ロード 912
(62) 分割の表示	特願平5-304046の分割	(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔
原出願日	平成5年12月3日 (1993.12.3)	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(31) 優先権主張番号	07/984743	(74) 代理人	100065189 弁理士 穴戸 嘉一
(32) 優先日	平成4年12月3日 (1992.12.3)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸延伸プロピレンポリマーのフィルム又はシート物品

(57) 【要約】

【課題】 剛性及び透湿性を改良したフィルム又はシート物品を提供する。

【解決手段】 内部層がプロピレンホモポリマーであって、両側の2つの表面層が各々 Mw / Mn が 20 よりも大きく、MFR が 3 ~ 5 であるプロピレンホモポリマーからなる3層フィルムを同時押し出し、二軸延伸して、内部層がフィルムの厚さ全体の80%を占め、表面層が各々フィルムの厚さの10%を構成する、全体で20 μmの厚さのフィルムを製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二軸延伸フィルム又はシート物品であって、

(1) C_{3-10} - オレフィンモノマーの結晶性ホモポリマーのフィルム又はシート、又は、以下のコポリマー：

(i) プロピレンと、エチレン又は C_{4-10} - オレフィンモノマーとのコポリマー、及び

(ii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-10} - オレフィンからなる群から選ばれる 2 種類のオレフィンとのコポリマー、

からなる群から選ばれるコポリマーのフィルム又はシート；及び、

(2) 10 ~ 60 の分子量分布 (MWD) を有する分子量分布の広いポリプロピレンポリマー材料の少なくとも 1 つの層、

を含む、前記フィルム又はシート物品。

10

【請求項 2】

(2) が、90 重量% ~ 30 重量% の以下の成分：

(a) アイソタクチック指数が 80 よりも大きいプロピレンホモポリマー、又は

(b) 以下のコポリマー又はブレンド：

(i) プロピレンとエチレンとのコポリマー、

(ii) プロピレンと C_{4-10} - オレフィンとのコポリマーであって、重合した - オレフィンの最大含有量が約 20 % であるコポリマー、

20

(iii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-8} - オレフィンからなる群から選ばれる 2 種類のオレフィンとのコポリマーであって、重合した C_{4-8} - オレフィンの最大含有量が約 20 % であり、前記オレフィンのうちの 1 つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量が約 5 % であり、コモノマーの最大含有量が約 25 % であるコポリマー、及び

(iv) 80 ~ 98 % のプロピレンを含む (ii) で定義したコポリマー 30 ~ 65 % と、7 ~ 9 % のエチレンを含む (i) で定義したコポリマー 35 ~ 70 % とのブレンド、又は全コモノマー含有量が 2 ~ 10 % で、かつエチレン含有量が 1 ~ 3 % である (iii) で定義したターポリマー 35 ~ 70 % とのブレンド、

からなる群から選ばれるコポリマー又はブレンド、

を含む、請求項 1 記載のフィルム又はシート物品。

30

【請求項 3】

(1) がプロピレンホモポリマーである請求項 1 又は 2 記載の物品。

【請求項 4】

(2) が 12 ~ 50 の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料である請求項 3 記載の物品。

【請求項 5】

(1) がコポリマーである請求項 1 又は 2 記載の物品。

【請求項 6】

(2) が 12 ~ 50 の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料である、請求項 5 記載の物品。

40

【請求項 7】

(2) が、12 ~ 50 の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料 10 重量% ~ 70 重量% と、アイソタクチック指数が 80 よりも大きいプロピレンホモポリマー、又は、以下のコポリマー又はブレンド：

(i) 重合したエチレンの最大含有量が約 10 % である、プロピレンとエチレンとのランダムコポリマー；

(ii) 重合した - オレフィンの最大含有量が約 20 % である、プロピレンと C_{4-10} - オレフィンとのランダムコポリマー；

(iii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-8} - オレフィンからなる群から選ばれる 2 種類

50

のオレフィンとのランダムターポリマーであって、重合した C_{4-8} - オレフィンの最大含有量が約20%であり、オレフィンのうちの1つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量が約5%であり、かつモノマーの最大含有量が約25%である前記ランダムターポリマー；及び、

(iv) 80~98%のプロピレンを含む(ii)で定義したコポリマー30~65%と、7~9%のエチレンを含む(i)で定義したコポリマー35~70%とのブレンド、又は全モノマー含有量が2~10%であり、かつエチレン含有量が1~3%である(iii)で定義したターポリマー35~70%とのブレンド、
 からなる群から選ばれるコポリマー又はブレンド90重量%~30重量%とのブレンドである、請求項3記載の物品。

10

【請求項8】

前記ブレンドが、20~25の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料10重量%と、アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー90重量%とのブレンドである、請求項7記載の物品。

【請求項9】

(2)が、12~50の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料10重量%~70重量%と、アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー、又は以下のコポリマー又はブレンド：

(i) 重合したエチレンの最大含有量が約10%である、プロピレンとエチレンとのランダムコポリマー；

20

(ii) 重合した - オレフィンの最大含有量が約20%である、プロピレンと C_{4-10} - オレフィンとのランダムコポリマー；

(iii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-8} - オレフィンからなる群から選ばれる2種類のオレフィンとのランダムターポリマーであって、重合した C_{4-8} - オレフィンの最大含有量が約20%であり、オレフィンのうちの1つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量が約5%であり、かつモノマーの最大含有量が約25%である前記ランダムターポリマー；及び、

(iv) 80~98%のプロピレンを含む(ii)で定義したコポリマー30~65%と、7~9%のエチレンを含む(i)で定義したコポリマー35~70%とのブレンド、又は全モノマー含有量が2~10%であり、かつエチレン含有量が1~3%である(iii)で定義したターポリマー35~70%とのブレンド、
 からなる群から選ばれるコポリマー90重量%~30重量%とのブレンドである、請求項5記載の物品。

30

【請求項10】

前記ブレンドが、20~25の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料10重量%と、アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー90重量%とのブレンドである、請求項9記載の物品。

【請求項11】

10~60の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料からなる第2表面層を更に含む請求項1又は2記載の物品。

40

【請求項12】

前記第2表面層が90重量%~30重量%の以下の成分：

(a) アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー又は、

(b) 以下のコポリマー又はブレンド：

(i) 重合したエチレンの最大含有量が約10%である、プロピレンとエチレンとのランダムコポリマー；

(ii) 重合した - オレフィンの最大含有量が約20%である、プロピレンと C_{4-10} - オレフィンとのランダムコポリマー；

(iii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-8} - オレフィンからなる群から選ばれる2種類のオレフィンとのランダムターポリマーであって、重合した C_{4-8} - オレフィンの最大

50

含有量が約20%となり、オレフィンのうちの1つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量が約5%であり、モノマーの最大含有量が約25%である前記ランダムターポリマー；及び、

(iv) 80~98%のプロピレンを含む(ii)で定義したコポリマー30~65%と、7~9%のエチレンを含む(i)で定義したコポリマー35~70%とのブレンド又は全モノマー含有量が2~10%であり、エチレン含有量が1~3%である(iii)で定義したターポリマー35~70%とのブレンド、

からなる群から選ばれるコポリマー又はブレンド、を含む、請求項11記載の物品。

【請求項13】

10

前記第2表面層が、12~50の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料である、請求項11又は12記載の物品。

【請求項14】

前記第2表面層が、12~50の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料10重量%~70重量%と、アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー、又は以下のコポリマー又はブレンド：

(i) 重合したエチレンの最大含有量が約10%である、プロピレンとエチレンとのランダムコポリマー；

(ii) 重合した - オレフィンの最大含有量が約20%である、プロピレンとC₄₋₁₀ - オレフィンとのランダムコポリマー；

20

(iii) プロピレンと、エチレン及びC₄₋₈ - オレフィンからなる群から選ばれる2種類のオレフィンとのランダムターポリマーであって、重合したC₄₋₈ - オレフィンの最大含有量が約20%であり、オレフィンのうちの1つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量が約5%であり、モノマーの最大含有量が約25%である前記ランダムターポリマー；及び、

(iv) 80~98%のプロピレンを含む(ii)で定義したコポリマー30~65%と、7~9%のエチレンを含む(i)で定義したコポリマー35~70%とのブレンド、又は全モノマー含有量が2~10%であり、エチレン含有量が1~3%である(iii)で定義したターポリマーとのブレンド、

からなる群から選ばれるコポリマー又はブレンド90重量%~30重量%とのブレンドである、請求項11又は12記載の物品。

30

【請求項15】

前記ブレンドが、20~25の分子量分布を有する分子量分布の広いプロピレンポリマー材料10重量%~50重量%と、アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー90重量%~50重量%とのブレンドである、請求項14記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子量分布の広いプロピレンポリマー材料単独の、又は他のオレフィンポリマー材料とのブレンドの、フィルム又はシートの表面層を少なくとも1つ含むように成形する、二軸延伸した熱可塑性フィルム、シート又はラミネートに関する。

40

【背景技術】

【0002】

食品、化学物質及び危険物の包装等の多くのフィルムの用途や、医療用途において、フィルムは特定の性質を有することを産業上要求される。例えば、食品の包装の場合、フィルムは高い破壊抵抗、高い透明性及び光沢を有し、且つガス及び/又は蒸気の透過性を減少させなければならない。化学物質及び危険廃棄物用の産業容器に用いるフィルムは、高い破壊抵抗、高い伸長強度、高い引裂抵抗及び耐薬品性を有していなければならない。血液バッグ等の医療用途に用いるフィルムは、高い破壊抵抗、低い弾性率、高い引裂抵抗を有し、加圧滅菌可能でなければならない。

50

ポリプロピレンは、高温に耐え、湿気の透過を抑制又は防止し、かつ食品や医療用溶液と接触可能である等の、所望の特性の組合わせを与える。従ってポリプロピレンは、食品、化学物質、危険物の包装用及び医療用フィルム及びシートに広く用いられてきた。しかし、ポリプロピレンには、脆性が比較的劣り、衝撃強さ及び透明性が低いという問題点がある。

【0003】

ポリプロピレンそのものを改良し、又はポリプロピレンを他のポリオレフィン型の樹脂と同時押出することにより、フィルム及びシート状のポリプロピレンの短所を克服しようとする試みが成されてきた。例えば米国特許第4,514,534号明細書は、低分子量ポリプロピレン、過酸化物、核剤及び線状低密度ポリエチレンを含む、透明性改良を目的とする二軸延伸フィルム用改良ポリプロピレンについて開示している。

10

米国特許第4,950,720号明細書は、高分子量プロピレン/オレフィンのランダムコポリマーと、比較的分子量の実質上アイソタクチックなプロピレンホモポリマーとの反応器ブレンドを含む改良ポリプロピレンについて開示している。該明細書は、約5~約10の分子量分布を有する改良プロピレンをフィルム用途に使用するために押出又は同時押出することが可能であることを示している。

米国特許第5,011,719号明細書は、改良ポリプロピレンベースの組成物の少なくとも2層を含む多層フィルムであって、どちらか又は両方の層にプロピレン-エチレンコポリマー、エチレン-ブテンコポリマー及び所望によりエラストマーを含むことを特徴とするフィルムについて開示している。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、分子量分布の広いプロピレンポリマー材料単独の、又は他の異なるポリオレフィン型材料とのブレンドのフィルム又はシートを含むフィルム又はシートを提供することにより、先行技術のフィルム及びシートが有する短所の実質上多くを克服する。分子量分布の広いプロピレンポリマー材料を含むフィルム又はシートを少なくとも1層加えることにより、従来フィルムグレードのポリオレフィン型樹脂のフィルム又はシートの剛性及び透湿性を改良することが可能であることを見出した。

【課題を解決するための手段】

30

【0005】

本発明は、所望の特性を有する二軸延伸フィルム又はシートであって、

(1) C_{3-10} - オレフィンモノマーの結晶性ホモポリマーの底面層又は内部層、又は、以下のコポリマー：

(i) プロピレンと、エチレン及び C_{4-10} - オレフィンからなる群から選ばれるオレフィンとのコポリマー、及び、

(ii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-10} - オレフィンモノマーとのコポリマーからなる群から選ばれるコポリマーの前記底面層又は内部層；及び、

(2) 分子量分布の広い(BMWD)プロピレンポリマー材料の少なくとも1つの表面層であって、任意に90重量%~30重量%の以下の成分：

40

(a) アイソタクチック指数が80よりも大きいプロピレンホモポリマー、又は、

(b) 以下のコポリマー又はブレンド：

(i) プロピレンとエチレンとのコポリマー、

(ii) プロピレンと C_{4-10} - オレフィンとのコポリマー、

(iii) プロピレン、エチレン及び C_{4-10} - オレフィンとのコポリマー、及び

(iv) (i)と(ii)のブレンドであって、(ii)のコポリマーが80%を超えるプロピレンを含みかつアイソタクチック指数が80よりも大きいブレンド、

からなる群から選ばれるコポリマー又はブレンドを含んでいてもよい、前記表面層、を含む、前記フィルム又はシートを与える。

【0006】

50

本発明のフィルム又はシートは、成分(1)のフィルム又はシートが底面層であって、そのいずれか一方の表面に広い分子量分布(BMWD)のプロピレンポリマー材料を含む成分(2)のフィルム又はシートを有するように構成することができる。

他の具体例として、本発明のフィルム又はシートは、成分(1)のフィルム又はシートが、BMWDプロピレンポリマー材料を含む成分(2)の2つのフィルム又はシートに挟まれた内部層であるように構成してもよい。

好ましくは、成分(1)は、

(i) プロピレン又は1-ブテンのホモポリマー；

(ii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-10} -オレフィンからなる群から選ばれるオレフィンとのランダムコポリマーであって、オレフィンがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量は約10%、好ましくは約4%となり、オレフィンが C_{4-10} -オレフィンである場合、その重合したものの最大含有量は約20%、好ましくは約16%である前記ランダムコポリマー；又は、

(iii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-8} -オレフィンからなる群から選ばれる2種類のオレフィンとのランダムターポリマーであって、重合した C_{4-8} -オレフィンの最大含有量は約20%、好ましくは約16%であり、オレフィンのうちの1つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量は約5%、好ましくは約4%であり、モノマーの最大含有量は約25%である前記ランダムターポリマー、のフィルム又はシートである。

【0007】

分子量分布の広いプロピレンポリマー材料である成分(2)は、プロピレンのホモポリマー、又はプロピレンと、エチレン、 C_{4-8} -オレフィン又はそれらの混合物とのコポリマーであってもよく、その量は、コポリマー全体に対して好ましくは0.5~6重量%、最も好ましくは2~6重量%でありうる。該プロピレンポリマーはゲル透過クロマトグラフィーにより測定した場合に10~60、好ましくは12~40の広いMWD(Mw/Mn)を有し、そのメルトフローレートは0.5~50、好ましくは3~30であり、25でのキシレン不溶物が94%以上、好ましくは96%以上である。

前記BMWDプロピレンポリマーを、アイソタクチック指数が80よりも大きい、好ましくは90よりも大きいプロピレンホモポリマーとブレンドしてもよく、また、

(i) 重合したエチレンの最大含有量が約10%、好ましくは約4%である、プロピレンとエチレンとのランダムコポリマー；

(ii) 重合した C_{4-10} -オレフィンの最大含有量が約20%、好ましくは約16%である、プロピレンと C_{4-10} -オレフィン、好ましくは1-ブテンとのランダムコポリマー；

(iii) プロピレンと、エチレン及び C_{4-8} -オレフィンからなる群から選ばれる2種類のオレフィンとのランダムターポリマーであって、重合した C_{4-8} -オレフィンの最大含有量が約20%、好ましくは約16%となり、オレフィンのうちの1つがエチレンである場合、重合したエチレンの最大含有量が約5%、好ましくは約4%であり、モノマーの最大含有量が約25%である前記ランダムターポリマー；及び、

(iv) 80~98%、好ましくは85~95%のプロピレンを含む(ii)で定義したコポリマー30~65%、好ましくは45~65%と、7~9%のエチレンを含む(i)で定義したコポリマー35~70%、好ましくは35~55%とのブレンド、又は全モノマー含量、即ちエチレンと C_{4-8} -オレフィンの含有量が2~10%、好ましくは2~6%であり、エチレン含有量が1~3%である(iii)で定義したターポリマー35~70%、好ましくは35~55%とのブレンド、からなる群から選ばれるコポリマーとブレンドしてもよい。

適切な C_{4-10} -オレフィンには、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、3,4-ジメチルブテン-1、1-ヘプテン、3-メチル-1-ヘキセン、及び1-オクテン等の線状又は枝分かれ C_{4-10} -オレフィンが含まれる。

成分(2)がBMWDプロピレンポリマー材料と上記プロピレンホモポリマー又はコポ

リマーとのブレンドである場合、ブレンド全体に対するBMW Dプロピレンポリマー材料の量は、10～70重量%、好ましくは10～50重量%であってよい。

【0008】

本発明で用いる前述の分子量分布の広いプロピレンポリマー材料は、特定のチーグラール・ナッタ触媒の使用に基づく重合工程により調製できる。

好ましくは、該触媒は、共に活性型のハロゲン化マグネシウムに担持された、チタン・ハロゲン結合を少なくとも1つ有するチタン化合物と、電子供与体化合物とを含む固体触媒成分(a)を必須成分として含有し、キシレンに不溶なフラクションが25で94%以上、好ましくは96%以上であるプロピレンポリマーを製造することが可能であるという特徴を有し、分子量調節剤(特に水素)に対する感度が十分に高いことにより、メルト
10
インデックス(MIL)がASTM D 1238において定義されているように10分当たり0.5g以下及び50g以上のプロピレンホモポリマーを製造することが可能な触媒である。従って、本発明で用いる分子量分布の広いプロピレンポリマー材料を調製するために用いる触媒は、

- (a) 上述の固体触媒成分；
 - (b) Al-アルキル化合物；
 - (c) 外部電子供与体化合物、
- を含むことによって得られる。

上述の特性を有する固体触媒成分(a)は、特許文献において周知である。

特に好適な固体触媒成分は、米国特許第4,339,054号明細書、及び欧州特許第45,977号明細書に記載の触媒に用いられている固体触媒成分である。他の例は米国特許第4,472,524号明細書に記載されている。
20

一般に、該触媒に用いられる固体触媒成分は、電子供与体化合物としてエーテル、ケトン、ラクトン、N、P、及び/又はS原子を含む化合物、及びモノ及びジカルボン酸エステルから選ばれる化合物を含む。

特に好適なものは、フタル酸エステル(ジイソブチル、ジオクチル及びジフェニルフタレート等)；マロン酸エステル(ジイソブチル及びジエチルマロネート等)；アルキル及びアリールピバレート、アルキル、シクロアルキル及びアリールマレエート、ジイソブチルカルボネート、アルキル及びアリールカルボネート(エチルフェニルカルボネート及びジフェニルカルボネート等)；琥珀酸エステル(モノ及びジエチルスクシネート等)である。
30

【0009】

前記の触媒は様々な方法で調製することができる。

例えば、ハロゲン化マグネシウム(無水、即ち含水率1%未満のもの)、チタン化合物及び電子供与体化合物を、ハロゲン化マグネシウムの活性条件下で微粉碎することができる。次に微粉碎生成物を、温度80～135で過剰なTiCl₄で1回又は複数回処理し、その後炭化水素(例えばヘキサン)で繰返し洗浄して全ての塩素イオンを除去する。

他の方法では、無水ハロゲン化マグネシウムを公知の方法であらかじめ活性化し、次に溶液状の電子供与体化合物を含む過剰なTiCl₄と反応させる。ここでも操作は80
40
～135の温度で行う。所望によりTiCl₄による処理を繰返し、固体をヘキサン又は他の炭化水素溶剤で洗浄し、未反応のTiCl₄の全ての痕跡を除去する。

また他の方法では、MgCl₂・nROHアダクト(特に球状粒子のもの)であって、nが一般には1～3を含み、ROHがエタノール、ブタノール又はイソブタノールであるものを、溶液状の電子供与体化合物を含む過剰なTiCl₄と反応させる。温度範囲は一般に80～120である。次に固体を単離して再度TiCl₄と反応させた後、分離し、炭化水素で洗浄して全ての塩素イオンを除去する。

更に他の方法では、マグネシウムアルコレートとクロロアルコレート(特にクロロアルコレートは米国特許第4,220,554号明細書に記載の方法で調製したものを)、既に記載した反応条件の下で溶液状の電子供与体化合物を含む過剰なTiCl₄と反応させる。
50

【0010】

固体触媒成分(a)において、Tiと表現するチタン化合物は一般に0.5~10重量%存在する。固体成分上に固定されたままとなる電子供与体化合物(内部供与体)の量は、一般に二ハロゲン化マグネシウムに対して5~20モル%である。

固体触媒成分(a)の調製に用いられうるチタン化合物は、ハロゲン化物及びハロゲンアルコールである。四塩化チタンが好ましい化合物である。

三八ロゲン化チタン、特にTiCl₃OR(Rはフェニルラジカル)を用いても満足な結果が得られる。

前記の反応は、活性型のハロゲン化マグネシウムの構造をもたらす。これらの反応の他にも、ハロゲン化物とは異なるマグネシウム化合物(例えばマグネシウムのカルボン酸塩)から開始して、活性化されたハロゲン化マグネシウムの構造をもたらす方法が文献において公知である。

10

固体触媒成分(a)中のハロゲン化マグネシウムの活性型は、触媒成分のX線スペクトルにおいて、(3m²/g未満の表面積を有する)非活性化塩化マグネシウムのスペクトルに出現する大きな反射強度がもはや存在せず、かわりにその場所に、非活性化二ハロゲン化マグネシウムの大きな反射強度の位置に対してシフトした、最大強度のハローがあるという事実、又は大きな反射強度の半値幅が、非活性化塩化マグネシウムの場合に出現する大きな反射強度の半値幅よりも少なくとも30%大きいという事実により、確認される。

最も活性のある型は、該成分のX線スペクトルに上述のハローが出現するものである。

20

ハロゲン化マグネシウムのうち、塩化マグネシウムが好ましい化合物である。塩化マグネシウムの最も活性のある型の場合、触媒成分のスペクトルは、非活性化塩化マグネシウムの場合の反射のかわりに、2.56の距離にハローを示す。

【0011】

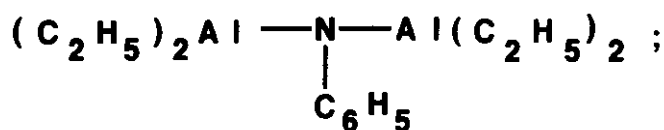
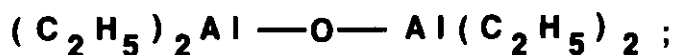
助触媒として用いられるAl-アルキル化合物(b)は、Al-トリエチル、Al-トリイソブチル、Al-トリ-n-ブチル等のAl-トリアルキル、及びO又はN原子、又はSO₄及びSO₃基により結合された2つ以上のAl原子を含む線状又は環状のAl-アルキル化合物を含む。

これらの化合物の例としては、

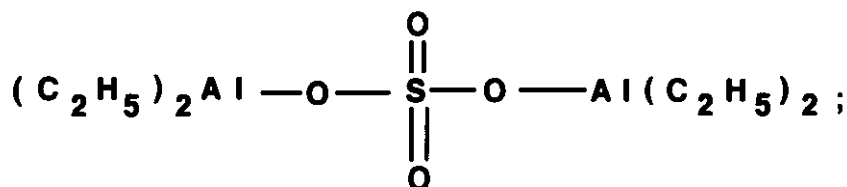
30

【0012】

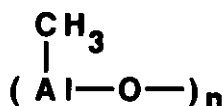
【化 1】



10



20



30

【0013】

(式中、nは1～20の数である)

がある。

Al-アルキル化合物は、一般にAl/Ti比が1～1000となる量で用いられる。固体触媒成分(a)及びAl-アルキル化合物(b)に加えて、本発明の工程で用いる触媒は外部電子供与体化合物(c)(即ち、Al-アルキル化合物に添加する電子供与体)を含む。該外部電子供与体化合物は、触媒に対して、立体特異性(キシレン中、25℃で不溶なフラクションの含有量が多いことにより決定する)及び分子量調節剤に対する感度の上記水準を付与しうるシランから選ぶ。

この目的に対して好適なシランは、珪素原子と結合している少なくとも1つのシクロペンチル基と、更に該珪素原子と結合している1つ又は複数の-O-R基(RはC₁-C₁₈アルキル、C₃-C₁₈シクロアルキル、C₆-C₁₈アリール、又はC₇-C₁₈アラルキル基である)を含むシランである。好ましくはRはメチル又はエチルである。特に好適なのはジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)である。上述の外部供与体を、Al-アルキル化合物(b)のモル数に対して、一般には0.001～15モル、好ましくは1～10モルの量で用いる。

40

【0014】

好ましくは、本発明で用いる分子量分布の広いプロピレンポリマー材料の製造方法は、上記触媒の存在下でモノマーを重合することからなる。この場合、重合は少なくとも2段階で起こり、フラクション(A)及び(B)を独立かつ逐次の工程で形成し、各工程にお

50

いてその前の工程から得られたポリマー及び触媒の存在下で操作される。

公知の手法に従い、不活性希釈剤の存在下又は不在下で、液相、気相、又は液 - 気相、好ましくは気相で操作することにより、バッチ又は連続モードで該重合工程を行うことができる。

反応時間及び温度は臨界的なものではないが、温度は 20 ~ 100 であれば最良である。

前述のように公知の調節剤、特に水素を用いて分子量調節を行う。

該触媒は少量のオレフィンと予備接触させることができる（予備重合）。予備重合は触媒活性とポリマーのモルホロジーの両方を改良する。

該触媒は、炭化水素溶媒（例えばヘキサン又はヘプタン）の懸濁液として保持し、重合温度は室温 ~ 60 として、固体成分の 0.5 ~ 3 倍の量のポリマーを製造するのに十分な時間、予備重合を行う。液体プロピレン中で上記の温度条件で予備重合を行うこともでき、触媒成分 1 g 当たり 1000 g までの量のポリマーを製造しうる。

【0015】

本発明によるフィルム材料の厚さについては、一般にはシートと呼ばれる厚さ 0.51 ~ 2.54 mm (20 ~ 100 ミル) の厚手のフィルム材料とともに、従来の厚さの二軸延伸フィルム材料及び約 2.5 μm (約 0.1 ミル) ~ 0.51 mm (20 ミル) の薄膜を製造することができる。本発明のフィルム又はシートの製造方法については、特別な制限はない。任意の従来の同時押出装置及び工程条件を利用して、本発明のフィルム又はシートを製造することができる。

他に特定しない限り、次の分析方法を用いてポリマー材料、それから製造したフィルム、及び比較用フィルムを解析した。

【0016】

【表 1】

表 1

特性	方法
透湿度 (MVTR)	ASTM-E 96
破断点伸び (MD/CD), %	ASTM-D 638
破断点引張強さ (MD/CD), %	ASTM-D 638
接線モジュラス	ASTM 638
曇り度, %	ASTM-D 1003
メルトフローレート (MFR)	ASTM-D 1238, 条件 L
分子量分布 (Mw/Mn)	ウォーターズ社 150-C ALC /GPCにより、トリクロロベンゼン 中、145°Cで、示差屈折率検出器を 用いて測定。

【実施例】

【0017】

比較例 1

3層フィルムを同時押出し、二軸延伸して、20 μm の厚さを得た。3 ~ 4 の MFR を有するプロピレンホモポリマーであって、シェルケミカル社製の KF6100 で該フィルムの内部層を調製し、該層がフィルムの厚さ全体の 80 % を占めるようにした。内部層の両側の 2 つの表面層は、各々内部層に用いたものと同じプロピレンホモポリマーからなり、各々フィルムの厚さの 10 % を構成するものとした。

比較例 2

3層フィルムを同時押出し、二軸延伸して、全体で 20 μm の厚さを得た。内部層がフィルムの厚さ全体の 80 % を占めるように、Mw/Mn が 20 よりも大きく、MFR が 3 ~ 5 であるプロピレンホモポリマーでフィルムの該層を調製した。両側の 2 つの表面層は、各々フィルムの厚さの 10 % を構成するものとした。表面層は各々内部層に用いたもの

と同じプロピレンホモポリマーからなるものとした。

【0018】

実施例 1

3層フィルムを同時押出し、二軸延伸して、全体で20 μ mの厚さを得た。該フィルムの内部層は上記比較例1で用いたものと同じプロピレンホモポリマーKF6100であって、該層がフィルムの厚さ全体の80%を占めるようにした。両側の2つの表面層は、各々フィルムの厚さの10%を構成するものとした。表面層は各々Mw/Mnが20よりも大きく、MFRが3~5であるプロピレンホモポリマーからなるものとした。

結果として得られた実施例1の本発明のフィルム、及び比較例1及び2のフィルムの物性を、次の表2に記載した。

10

【0019】

【表2】

表2

特性	樹脂		
	実施例1	比較例1	比較例2
破断点伸び (MD/CD), %	152/30	151/28	110/28
破断点引張強さ (MD/CD), %	24/36	26/40	21/36
接線モジュラス (MD /CD), kg/m ² (kpsi)	331/644 (233/453)	333/577 (234/406)	465/649 (327/456)
曇り度, %	2.4	0.4	1.1
MVTR g/m ² /24hr.(g/100in ² /24hr.)	3 (0.2)	6 (0.4)	5 (0.3)

20

【0020】

表2から、実施例1の本発明によるフィルムは、比較例1及び2のフィルムと比べて剛性と防湿性が改善されていることがわかる。

30

【0021】

比較例 3

3層フィルムを同時押出し、二軸延伸して、20 μ mの厚さを得た。3~4のMFRを有するプロピレンホモポリマーであるKF6100で該フィルムの内部層を調製し、該層がフィルムの厚さ全体の90%を占めるようにした。内部層の両側の2つの表面層は、各々内部層に用いたものと同じプロピレンホモポリマーからなり、各々フィルムの厚さの5%を構成するものとした。

実施例 2

3層フィルムを同時押出し、二軸延伸して、合計20 μ mの厚さを得た。3~4のMFRを有するプロピレンホモポリマーであるKF6100で該フィルムの内部層を調製し、該層がフィルムの厚さ全体の90%を占めるようにした。両側の2つの表面層は、各々フィルムの厚さの5%を構成するものとした。表面層は各々Mw/Mnが20よりも大きく、MFRが3~5であるプロピレンホモポリマーからなるものとした。

40

実施例 3

2つの表面層のブレンドが50%の分子量分布の広いポリプロピレンと50%のプロピレンホモポリマーからなるものとしたことを除いて、実施例2と同じく3層フィルムを同時押出し、二軸延伸して、各表面層がフィルムの厚さの5%を構成するものとした。

表3に、結果として得られた実施例3及び4の本発明のフィルムの透湿度を、比較例3のポリプロピレンと対比した。

【0022】

50

【表 3】

表 3

樹脂	透湿度
比較例 3	6.5
実施例 2	5.0
実施例 3	5.7

【0023】

上記表 2 からわかるように、本発明のフィルムは、プロピレンホモポリマーの層のみを含む比較例 2 のフィルムに対し、透湿度について約 30% ~ 50% の改良を示した。

10

ここで開示した発明の他の特徴、長所及び実施態様は、先に開示したものを讀んだ後では、当業者には容易に明らかなものとなるであろう。この点に関しては、本発明の具体的な実施態様についてかなり詳細に記載したが、明細書に記載し、特許請求の範囲とした発明の精神及び範囲から逸脱することなく、これらの実施態様の変更や修正を行うことが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 クマー オーガレ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19707 ホッケシン ニュー キャッスル カウンティー
ブルック ラン 110

Fターム(参考) 4F100 AK04J AK07A AK07B AK07C AK07J AK08A AK08J AK64B AK64C AK66A
AK66B AK66C AK80B AK80C AL01 AL01A AL05B AL05C BA02 BA03
BA10B BA10C EJ38 GB16 JA07B JA07C JA11A JD04 JK01 YY00B