

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3569739号  
(P3569739)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 F 4/654  
C O 8 F 210/06

C O 8 F 4/654  
C O 8 F 210/06

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平8-313210	(73) 特許権者	000183657
(22) 出願日	平成8年11月25日(1996.11.25)		出光石油化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-152531		東京都墨田区横綱一丁目6番1号
(43) 公開日	平成10年6月9日(1998.6.9)	(74) 代理人	100086759
審査請求日	平成12年3月27日(2000.3.27)		弁理士 渡辺 喜平
		(72) 発明者	瀬田 寧
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	中塚 聡
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(72) 発明者	澤田 道宏
			兵庫県姫路市白浜町甲841番地3
		(72) 発明者	津乗 良一
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		審査官	三谷 祥子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系ランダム共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の触媒(A)、(B)、(C)を用いてプロピレン及びエチレンを共重合する、下記の(i)~(v)を満足するプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

(A)担体、チタン化合物、四塩化ケイ素、フタル酸ジ-n-ブチルを接触させて得られる、マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とする固体触媒成分

(B)有機アルミニウム化合物

(C)ジシクロペンチルジメトキシシラン

(i) 共重合体中のエチレン単位の含有量 (wt%) が 0.2 ~ 4.2wt% である

(ii) 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が 0.1 ~ 4g/10min (4g/10minは含まない) である 10

(iii) 沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (wt%)) と が式(1)又は(2)の関係を満たす

$$E \leq 0.25 + 1.1 \times (MI - 0.2) \quad (0.2 < MI < 6) \quad \dots (1)$$

$$E \leq 2.6 \times (MI - 6) \quad (MI > 6) \quad \dots (2)$$

(iv) 示差走査型熱量計で測定した融点 (Tm (°C)) と が式(3)の関係を満たす

$$Tm \leq 165 - 5 \times (MI - 6) \quad \dots (3)$$

(v) <sup>13</sup>C-NMRで測定したPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mm分率 (mol%)) が、98mol%以上である

【請求項2】

前記プロピレン系ランダム共重合体が、下記の(vi)を満足する請求項1に記載のプロピ 20

レン系ランダム共重合体の製造方法。

(vi) 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) と周波数分散測定により得られる周波数  $\omega_0 = 10^0$  rad/secにおける緩和時間 (sec)が式(4)の関係を満たす

$$0.523 - 0.077 \log MI \quad \dots (4)$$

【請求項3】

前記チタン化合物が、四塩化チタンである請求項1又は2に記載のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、プロピレン系ランダム共重合体及びその組成物並びにその用途に関するものである。さらに詳しくは、プロピレンとエチレンの二元ランダム共重合体及びその組成物並びにそれらを用いた延伸フィルムと多層延伸フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

加熱すると収縮するシュリンクフィルムを用いて、被包装体を包んだ後、加熱して該フィルムを収縮させることで被包装体に密着、又は複数からなる被包装体を結束するシュリンク包装は、カップ麺の外装、ノート等の集積包装等に多用されている。従来、このシュリンク包装には、皺や弛みがなくきれいに包装できるということから塩化ビニル系樹脂からなるシュリンクフィルムが主に使用されていたが、該樹脂からなるフィルムは成形時、ヒートシール時及び焼却時に有害な塩化水素ガスを発生させるという問題がある。そのため、ポリレフィン系樹脂への転換が要望されている。

20

【0003】

ポリレフィン系樹脂フィルムとしては、結晶性プロピレン系重合体フィルムがその優れた剛性、透明性、防湿性等を有することから包装用フィルムとして広く用いられている。しかし、プロピレン単独重合体フィルムをシュリンク包装に用いた場合は、融点が高いため溶断シール工程速度を速くできず、また熱収縮工程の設定温度を高くせざるを得ない等の欠点がある。

【0004】

また、低温でのヒートシール性や熱収縮性の改良手段として従来よりプロピレンにエチレンや他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることが行われており、この従来の共重合体からなるフィルムをシュリンク包装に用いた場合は、十分なヒートシール性や熱収縮性の改良効果を得るために多量のエチレンや他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させたため、べとつき成分を多量に副成し、また結晶性が大幅に低下するため、具体的には、剛性、アンチブロッキング性、ホットスリップ性が非常に低下する等の欠点が生じて、実用に耐えるものではない。また、不活性溶媒に該べとつき成分を溶解させて除去する方法も従来試みられているが、このものからなるフィルムをシュリンク包装に用いた場合は、低温でのヒートシール性や熱収縮性の改良効果が不十分なものに終わっている。

30

【0005】

ところで、このシュリンク包装用フィルムは、通常テンター法やチューブラー法により縦横二方向に延伸して製膜する必要があり、該フィルムに用いる樹脂及びその組成物には、その延伸特性が主要な要求特性となっている。また、該フィルムには、その巻き返し工程を支障なく行うためにスリップ性及びアンチブロッキング性を発現すること並びに外観や透明性も重要である。さらに、近年フィルム加工の生産性向上もため、大型成形機による高速製膜化が進められており、その条件においてもフィルム品質が低下したりしないことが要求されている。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、良好な延伸特性を有して延伸フィルムの製造に好適に用いることができ、その延伸フィルムは、ポリプロピレンのフィルムが本来有する好ましい特性をできるだけ損な

50

うことなく、また優れた低温ヒートシール性、良好な熱収縮性等の好ましい特性を有するものとなるプロピレンとエチレンの二元ランダム共重合体及びその組成物並びにそれらを用いた延伸フィルムと多層延伸フィルムを提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは上記課題につき鋭意検討した結果、以下に示すような特定の特性を有するプロピレン系ランダム共重合体及びその組成物が、上記の目的に好適に用いることができ、それらを用いた延伸フィルムと多層延伸フィルムも従来にない良好な特性を有することを見出して、本発明を完成するに至った。

(1) プロピレンとエチレンのランダム共重合体であって、下記の 1 ~ 5 を満足するプロピレン系ランダム共重合体。 10

1 共重合体中のエチレン単位の含有量 (wt%) が 0.2 ~ 10 wt% である

2 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が 0.1 ~ 4 g/10min (4 g/10min は含まない) である

3 沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (wt%)) と が式 (1) 又は (2) の関係を満たす

$$E \geq 0.25 + 1.1 \times (0.2 < MI < 6) \dots (1)$$

$$E \geq 2.6 \times (6 < MI < 10) \dots (2)$$

4 示差走査型熱量計で測定した融点 (Tm (°C)) と が式 (3) の関係を満たす

$$Tm \geq 165 - 5 \times \dots (3) \quad 20$$

5 <sup>13</sup>C-NMR で測定した PPP 連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mmol%) が、98 mol% 以上である

【0008】

(2) 下記の 6 を満足する上記 (1) に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

6 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) と周波数分散測定により得られる周波数  $\omega = 10^0 \text{ rad/sec}$  における緩和時間 (sec) が式 (4) の関係を満たす

$$0.523 - 0.077 \log MI \dots (4)$$

(3) 上記 (1) 又は (2) に記載のプロピレン系ランダム共重合体 60 ~ 95 wt% とポリオレフィン系重合体 40 ~ 5 wt% とからなるプロピレン系ランダム共重合体組成物 30

【0009】

(4) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を製膜し、かつ延伸してなる延伸フィルム。

(5) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を少なくとも 1 層とした多層フィルムを製膜し、かつ延伸してなる多層延伸フィルム。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明について、以下に詳細に説明する。 40

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンとエチレンをランダム共重合したものであって、下記の 1 ~ 5 を満足するものである。

1 共重合体中のエチレン単位の含有量 (wt%) が 0.2 ~ 10 wt%、好ましくは 2 ~ 6 wt% である。が 0.2 wt% 未満の場合はヒートシール温度を十分に低くすることができないし、熱収縮性が満足のものではない。一方、が 10 wt% を超える場合は、結晶性が低下し、剛性が不十分なものとなる。

2 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が 0.1 ~ 4 g/10min のものである。MI が 0.1 g/10min 未満の場合も、4 g/10min を超える場合も成形不良が起こりやすくなる。

【0011】

3 沸騰ジエチルエーテル抽出量 ( E ( w t % ) ) と が式 ( 1 ) 又は ( 2 ) の関係を満たすものである。

$$E \leq 0.25 + 1.1 (0.2 < 6) \dots (1)$$

$$E \leq 2.6 (6 < 10) \dots (2)$$

E がこの範囲より多くなるとアンチブロッキング性が低下する。また、ヒートシール温度を十分に低くすることができない。

好ましくは、

$$E \leq 0.2 + 1.1 (0.2 < 6) \dots (1) \quad '$$

$$E \leq 2.3 (6 < 10) \dots (2) \quad '$$

である。

10

【 0 0 1 2 】

4 示差走査型熱量計で測定した融点 ( T m ( ° C ) ) と が式 ( 3 ) の関係を満たすものである。

$$T_m \leq 165 - 5 \dots (3)$$

T m がこの範囲よりも高くなるとヒートシール温度を十分に低くすることができない。また、熱収縮性が不十分なものとなる。

好ましくは、

$$T_m \leq 162 - 5 \dots (3) \quad '$$

である。

20

【 0 0 1 3 】

5 <sup>13</sup>C - NMR で測定した P P P 部のアイソタクチックトライアド分率 ( m m 分率 ( m o l % ) ) が、98 m o l % 以上、好ましくは98.5 m o l % 以上である。なお、P はプロピレン単位を示す。

m m 分率が98 m o l % 未満では、べとつき成分が多くなりアンチブロッキング性が低下する。また、結晶性が低下し、剛性が低くなる。さらに共重合量に対する融点降下が小さくなり、十分にヒートシール温度を低くすることができない。

シュリンクフィルムにおいては、シュリンク包装後のホットスリップ性に欠ける。

【 0 0 1 4 】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の好ましい態様としては、下記の 6 を満足するものである。

30

6 共重合体のメルトインデックス ( M I ( g / 10 m i n ) ) と周波数分散測定により得られる周波数  $\omega = 10^0 \text{ rad / sec}$  における緩和時間 ( s e c ) が式 ( 4 ) の関係を満たすものである。

$$0.523 - 0.077 \log MI \leq \dots (4)$$

緩和時間がこの範囲よりも小さいと成形不良、特に延伸成形時の成形不良が発生しやすくなる。

好ましくは、

$$0.540 - 0.077 \log MI \leq \dots (4) \quad '$$

である。

上記のプロピレン系ランダム共重合体は、ポリプロピレンのフィルムが本来有する好ましい特性をできるだけ損なうことなく、優れた低温ヒートシール性、良好な剛性、アンチブロッキング性、スリップ性等を有するフィルムを提供できるものであり、また良好な延伸特性を有することから、延伸フィルムの製造に好適に用いることができる。

40

【 0 0 1 5 】

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、上記のプロピレン系ランダム共重合体 60 ~ 95 w t % とポリオレフィン系重合体 40 ~ 5 w t % とからなる組成物であり、好ましくは、プロピレン系ランダム共重合体 80 ~ 95 w t % とポリオレフィン系重合体 20 ~ 5 w t % とからなるものである。

上記のプロピレン系ランダム共重合体が 60 w t % 未満では、所望の低温ヒートシール性、アンチブロッキング性、剛性等の好ましい特性を有するものが得られない。また、上記

50

のプロピレン系ランダム共重合体が95wt%を越えると、ポリオレフィン系重合体による特性改善効果が得られない。

【0016】

このポリオレフィン系重合体としては、エチレン単重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン単重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィン単重合体等を挙げることができる。

具体的には、エチレン単重合体として、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、プロピレン単重合体として、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィン単重合体として、ポリブテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。

10

【0017】

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、エチレンと炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(但し、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は除く)であり、この $\alpha$ -オレフィンとして、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の直鎖状モノオレフィン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1,2-エチル-1-ヘキセン、2,2,4-トリメチル-1-ペンテン等の分岐鎖モノオレフィン、さらにはスチレン等の芳香核で置換されたモノオレフィン等を挙げることができる。これらは、単独でエチレンと共重合体するのに用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0018】

さらに、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、プロピレンと炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、この $\alpha$ -オレフィンとして、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の直鎖状モノオレフィン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2,2,4-トリメチル-1-ペンテン等の分岐鎖モノオレフィン、さらにはスチレン等の芳香核で置換されたモノオレフィン等を挙げることができる。これらは、単独でプロピレンと共重合体するのに用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中では、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体( $\alpha$ -オレフィンの炭素数が4~10)、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン三元共重合体等が好ましい。さらに好ましくは、所謂LLDPEと言われるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体( $\alpha$ -オレフィンの炭素数が4~8)である。また、MIが0.1~4g/10minの範囲にあるものが好ましく用いられる。

30

【0019】

また、本発明は上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を製膜してなる延伸フィルムである。

この延伸フィルムは、上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物が有する延伸特性、低温ヒートシール性等の好ましい特性から、後述する二軸延伸成形時等で成形安定性が良好であり、延伸して得られたフィルムは剛性、低温ヒートシール性、熱収縮性、ホットスリップ性、アンチブロッキング性、スリップ性等にも優れたものである。

40

【0020】

さらに、本発明は上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を製膜してなる延伸フィルムを少なくとも1層とする多層延伸フィルムである。

この多層延伸フィルムは、少なくとも1層に上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を用いることから、上記延伸フィルムと同様に、後述する二軸延伸成形時等で成形安定性が良好であり、延伸して得られたフィルムも上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物が有する好ましい特性を反映し、剛性、熱収縮性等が良好なものとなる。特に、上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を最外層に用いた場合は、低温ヒートシール性、ホットスリップ性、アンチブロッキング性、スリップ性等に優れた

50

ものとなる。

【0021】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、以下に示すような特定の触媒成分の組み合わせではじめて製造方法できたものであるが、これに限定されるものではなく、上記のプロピレン系ランダム共重合体を得られる製造方法であればいずれでもよい。

製造に使用できる触媒としては、マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分(a)、有機アルミニウム化合物(b)、及び特定の有機ケイ素化合物(c)から形成される触媒であり、代表的なものとして、以下のような触媒成分が使用できる。

【0022】

(a) 固体触媒成分

固体触媒成分の好ましい担体となるものは、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物から得られる。この場合、金属マグネシウムは、顆粒状、リボン状、粉末状等のマグネシウムを用いることができる。また、この金属マグネシウムは、表面に酸化マグネシウム等の被覆が生成されていないものが好ましい。

アルコールとしては、炭素数1~6の低級アルコールを用いるのが好ましく、特に、エタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる上記担体を得られる。

ハロゲンとしては、塩素、臭素、又はヨウ素が好ましく、特にヨウ素を好適に使用できる。また、ハロゲン含有化合物としては、 $MgCl_2$ 、 $MgI_2$  が好適に使用できる。

アルコールの量は、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2~100モル、特に好ましくは5~50モルである。

【0023】

ハロゲン又はハロゲン含有化合物の使用量は、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン原子又はハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が、0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは、0.001グラム原子以上である。ハロゲン及びハロゲン含有化合物はそれぞれ1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物との反応方法は、例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/またはハロゲン含有化合物とを、還流下(約79℃)で水素ガスの発生が認められなくなるまで(通常20~30時間)反応させて、担体を得る方法である。これは、不活性ガス(例えば窒素ガス、アルゴンガス)雰囲気下で行うことが好ましい。

得られた担体を次の固体触媒成分の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また濾別後へプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。

【0024】

また、この担体は粒状に近く、しかも粒径分布がシャープである。さらには、粒子一つ一つをとってみても、粒形度のばらつきは非常に小さい。

固体触媒成分の製造のため、上記の担体に少なくともチタン化合物を接触させる。

【0025】

このチタン化合物としては、一般式(5)



(式中、 $X^{1-n}$  はハロゲン原子、特に塩素原子が好ましく、 $R^1$  は炭素数1~10の炭化水素基、特に直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、 $R^1$  が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 $n$ は0~4の整数である。)で表されるチタン化合物を用いることができる。具体的には、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-C_4H_9)_4$ 、 $TiCl(O-C_2H_5)_3$ 、 $TiCl(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $TiCl(O-C_4H_9)_3$ 、 $TiCl_2(O-C_4H_9)_2$ 、 $TiCl_2(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $TiCl_4$ 等を挙げることができるが、特に $TiCl_4$ が好ましい。

【0026】

10

20

30

40

50

固体触媒成分は、上記の担体にさらに電子供与性化合物を接触させて得られる。この電子供与性化合物としては、フタル酸ジ - n - ブチルを用いる。

また、上記の担体にチタン化合物と電子供与性化合物を接触させる際に、四塩化ケイ素等のハロゲン含有ケイ素化合物を接触させるとよい。

#### 【0027】

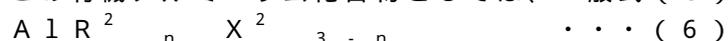
上記の固体触媒成分は、公知の方法で調製することができる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ペプタン又はオクテン等の不活性炭化水素を溶媒に、上記の担体、電子供与性化合物及びハロゲン含有ケイ素化合物を投入し、攪拌しながらチタン化合物を投入する方法である。通常は、マグネシウム原子換算で担体1モルに対して電子供与性化合物は、0.01 ~ 10モル、好ましくは0.05 ~ 5モルを加え、また、マグネシウム原子換算で担体1モルに対してチタン化合物は、1 ~ 50モル、好ましくは2 ~ 20モルを加え、0 ~ 200にて、5分 ~ 10時間の条件、好ましくは30 ~ 150にて30分 ~ 5時間の条件で接触反応を行えばよい。

なお、反応終了後は不活性炭化水素（例えば、n - ヘキサン、n - ヘプタン）で、生成した固体触媒成分を洗浄するのが好ましい。

#### 【0028】

(b) 有機アルミニウム化合物

この有機アルミニウム化合物としては、一般式(6)



(式中、 $R^2$  は炭素数1 ~ 10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、 $X^2$  はハロゲン原子であり、塩素原子または臭素原子が好ましい。nは1 ~ 3の整数である。)で表される化合物が広く用いられる。具体的には、トリアルキルアルミニウム化合物、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げることができる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。

#### 【0029】

(c) 有機ケイ素化合物

有機ケイ素化合物としては、ジシクロペンチルジメトキシシランを用いる。

上記の固体触媒成分は、前処理してから、重合に用いる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ペプタン又はオクテン等の不活性炭化水素を溶媒に、上記の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物を投入し、攪拌しながら、プロピレンを供給し、反応させる。また、通常、有機アルミニウム化合物は、固体触媒成分中のチタン原子1モルに対して0.01 ~ 10モル、好ましくは0.05 ~ 5モルを加え、有機ケイ素化合物は、固体触媒成分中のチタン原子1モルに対して0.01 ~ 20モル、好ましくは0.1 ~ 5モルを加えるとよい。プロピレンは、大気圧よりも高いプロピレンの分圧下で供給し、0 ~ 100にて、0.1 ~ 24時間前処理するとよい。なお、反応終了後は不活性炭化水素（例えば、n - ヘキサン、n - ヘプタン）で、前処理したものを洗浄するのが好ましい。

#### 【0030】

重合条件は、特に制限されず、公知の方法と同様の条件を用いることができる。例えば、大気圧よりも高いプロピレンの分圧下で、-80 ~ 150の温度下で、製造することができる。好ましくは、20 ~ 150の温度下で、プロピレンの分圧は大気圧 ~ 40 kg/cm<sup>2</sup> Gの範囲である。また、通常、有機アルミニウム化合物は、固体触媒成分中のチタン原子1モルに対して0.1 ~ 400モル、好ましくは1 ~ 200モルを加え、有機ケイ素化合物は、固体触媒成分中のチタン原子1モルに対して0.1 ~ 100モル、好ましくは1 ~ 50モルを加えるとよい。

また、エチレン含量及び分子量は、重合装置内のエチレン及び水素の両方の影響を受けるが、エチレン含量は、主にエチレン供給量で調節し、共重合体の分子量は、主に水素供給量で調節し、所望のエチレン含量及び分子量となるように選択する必要がある。

## 【0031】

以上のようにして製造することで、PPP連鎖部の立体規則性を高くし、そこにエチレンをランダムに共重合させることが可能となり、高い結晶性を示し、かつ低い融点を有するプロピレン系ランダム共重合体が得られる。共重合性が良好なため、少ない共重合量で効果的に融点を低くできる。また、組成分布が狭いものとなり、フィルムのブロッキング原因であるべとつき成分（沸騰ジエチルエーテル可溶分として評価）が少ないものが得られる。さらに、後述するように良好な延伸特性を有し、その延伸フィルムは良好な熱収縮性を示す。

## 【0032】

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物に用いられるポリオレフィン系重合体は、所謂チーグラ・ナッタ触媒、すなわちハロゲン化マグネシウム化合物にチタン化合物を担持させた固体触媒と有機アルミニウム化合物、必要に応じて電子供与体からなる触媒等を用いた公知の方法によって製造されるものである。また、所謂メタロセン触媒、すなわち少なくとも1つのシクロペンタジエニル基又はその誘導体を配位とした遷移金属化合物とアルミノキサン又は該遷移金属化合物とイオン性錯体を形成しうる化合物からなる触媒を用いた公知の方法によって製造されるものであってもよい。

10

## 【0033】

上記のポリオレフィン系重合体は、上記のプロピレン系ランダム共重合体と共に、所望により各種添加剤を配合して、従来公知の方法で混合又は溶融混練後、フィルム等の成形に供することができる。この公知の方法としては、例えば、タンブラーブレンダー、ヘンシエルミキサー等で混合する方法、又は混合後さらに単軸押出機や多軸押出機を用いて溶融混練造粒する方法、もしくはニーダー、バンパリーミキサー等で溶融混練造粒する方法等が挙げられる。

20

## 【0034】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体及びその組成物には、常用される添加剤、具体的には酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤又は耐電防止剤などを必要に応じて配合することができる。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体及びその組成物は、公知のTダイキャスト製膜法又はインフレーション製膜法等により製膜することで、一般的なフィルムとして供することもできるが、特に以下に示す延伸フィルムや多層延伸フィルム用に好ましく用いることができるものである。

30

## 【0035】

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を製膜し、かつ延伸してなる延伸フィルムは、公知の溶融押出成形法により延伸用フィルム原反を製膜し、これを縦横二方向に延伸することで得られるものである。

この溶融押出成形法としては、通常、Tダイキャスト製膜法又はインフレーション製膜法が採用され、厚みが100～700 μm、好ましくは200～500 μmの範囲の延伸用フィルム原反を製膜する。

次いで、この延伸用フィルム原反は、通常Tダイキャスト製膜法で製膜したものはテンター法で、インフレーション製膜法で製膜したものはチューブラー法により縦横二方向にそれぞれ1.5～20倍、好ましくは、2～15倍延伸することで延伸フィルムとする。テンター法では、同時に縦横二方向に延伸してもよいし、縦方向に延伸した後、横方向に延伸してもよいし、その逆であってもよい。

40

## 【0036】

延伸時の加熱条件、延伸速度等の諸条件は、プロピレン系ランダム共重合体のエチレン含量、MI等、その組成物においてはポリオレフィンの種類、配合割合又はMI等に応じて、また延伸用フィルム原反の厚みと延伸倍率等に応じて適宜調製すればよい。

さらに、本発明のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を少なくとも1層とした多層フィルムを製膜し、かつ延伸してなる多層延伸フィルムは、公知の溶融押出成形法により多層延伸用フィルム原反を製膜し、これを縦横二方向に延伸することで得られるもの

50

である。

【0037】

所望の多層延伸用フィルム原反に対応した多層用ダイスとそれに対応した押出機を設けた成形機を用いる以外は、上記の延伸フィルムと同様に成形することができる。

製膜法は近年、大型製膜機により高速製膜が図られているが、本発明のプロピレン系ランダム共重合体及びその組成物は良好な延伸特性を有することから、成形安定性に優れ、高速化が可能である。

【0038】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例 10  
に限定されるものではない。

まず、樹脂特性の評価方法、フィルムの製膜方法及びフィルムの品質の評価方法について、説明する。

(ア) 樹脂特性の評価方法

1) 共重合体中のエチレン単位の含有量 (wt%)

エチレン含有量は以下の条件にて300 μm 厚のシートを作成し、日本分光製FT/IR 5300を用い718、733 cm<sup>-1</sup>の吸光度から次式により計算した。

・シート成形条件

プレス温度：220

加・冷圧時の圧締圧：50 kg/cm<sup>2</sup> G

余熱：5 min ; 加圧：5 min ; 冷圧：3 min

・IR測定条件

積算回数：20回 ; 分解能：4 cm<sup>-1</sup>

エチレン含量 (wt%)

$$1 = 0.599 \times (A_{733} / d \cdot l) - 0.161 \times (A_{718} / d \cdot l)$$

$$2 = 0.599 \times (A_{718} / d \cdot l) - 0.161 \times (A_{733} / d \cdot l)$$

$$= 0.809 \times (1 + 2)$$

但し、A<sub>718</sub> : 718 cm<sup>-1</sup>の吸光度、

A<sub>733</sub> : 733 cm<sup>-1</sup>の吸光度、

d : 0.9、l : 試料の厚さ。

【0039】

2) メルトインデックス (MI (g/10min))

JIS K7210に従い、温度230、荷重2160gで測定した。

3) 沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (wt%))

1 mm メッシュパスの大きさに粉碎したペレットを円筒濾紙に3 g、抽出溶剤のジエチルエーテルを平底フラスコに160 ml入れ、リフラックス頻度を1回/5 min程度にしてソックスレー抽出器で10時間抽出する。抽出後、ジエチルエーテルをエバポレーターで回収し、さらに真空乾燥器で、恒量になるまで乾燥し、その重量 40  
から沸騰ジエチルエーテル抽出量を求めた。

【0040】

4) 示差走査型熱量計で測定した共重合体の融点 (Tm ( ))

示差走査型熱量計 (パーキンエルマー社製 DSC7) を用いて、あらかじめ試料 10 mgを窒素雰囲気下230で3 min 溶融した後、10 /minで40まで降温する。この温度で3 min 保持した後、10 /minで昇温させて得られた融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点とした。

5) <sup>13</sup>C-NMRで測定した共重合体、及びフィルムのPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mm分率 (mol %))

プロピレン系共重合体のPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率は、共重合体 50

分子鎖のPPP連鎖におけるトライアド単位のアイソタクチック分率であり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求めることができる。

プロピレン単独重合体の場合は、次の式(a)でそれを計算できる。

【0041】

【数1】

$$\text{mm分率} = \frac{I_{mm}}{I_{mm} + I_{mr} + I_{rr}} \times 100 \quad (\text{mol}\%) \cdots (a)$$

10

【0042】

但し、 $I_{mm}$ 、 $I_{mr}$ 及び $I_{rr}$ は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルでメチル炭素領域をmm、mr及びrrの3領域に区分けしたときの、それぞれの領域のピーク強度を示す。mm領域は化学シフトで21.4~22.2ppm、mr領域は化学シフトで20.6~21.4ppm、rr領域は化学シフトで19.8~20.6ppmである。

【0043】

プロピレン系ランダム共重合体の場合は、エチレン単位に隣接するプロピレン単位のメチル炭素の吸収位置がエチレン単位により影響を受ける。具体的には、EPE連鎖中のプロピレン単位のメチル炭素の吸収ピークは、rr領域に現れ、PPE連鎖の中央のプロピレン単位のメチル炭素の吸収ピークはmr領域に現れる。

20

【0044】

このEPE連鎖中のプロピレン単位のメチル炭素の吸収ピーク強度は、T(33.3ppm)のピーク強度で代用ができる。また、このPPE連鎖中のプロピレン単位のメチル炭素の吸収ピーク強度は、S(38.0ppm)のピーク強度で代用ができる。そこで、プロピレン系ランダム共重合体のPPP連鎖のアイソタクチックトライアド分率を求めるには、次の式(b)を用いる。

【0045】

【数2】

$$\text{mm分率} = \frac{I_{mm}}{I_{mm} + (I_{mr} - S\alpha\gamma) + (I_{rr} - T\delta\delta)} \times 100 \quad (\text{mol}\%) \cdots (b)$$

30

【0046】

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用いて測定した。測定条件は、以下のとおりである。

試料濃度 : 220mg / NMR溶媒 3 ml  
 NMR溶媒 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン / 重ベンゼン (90 / 10 vol%)  
 測定温度 : 130  
 パルス幅 : 45°  
 パルス繰返し時間 : 4 秒  
 積算回数 : 4000 回

40

【0047】

6) 緩和時間  
 レオメトリクス社製回転型レオメーターにおいて、コーンプレート(直径25.0mm、コーンアングル 0.10 ラジアン)を用い、温度175において周波数分散測定を行なったときの周波数  $\omega = 10^0 \text{ rad/sec}$  における緩和時間 (sec) であり、以下のようにして、計算した。

50

複素弾性率  $G^*(\omega)$  を応力  $\sigma^*$  とひずみ  $\epsilon^*$  により  $\sigma^* / \epsilon^*$  で定義したとき、 $G^*(\omega)$  は、

$$G^*(\omega) = \sigma^* / \epsilon^* = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

であり、 $G'(\omega)$  は、

$$G'(\omega) = G'(\omega) / G''(\omega)$$

但し、 $\omega$  : 周波数 (rad/sec)、 $G'$  : 貯蔵弾性率、 $G''$  : 損失弾性率である。

#### 【0048】

(イ) 延伸用フィルム原反の製膜方法

プロピレン系ランダム共重合体及びその組成物を 40 mm の押出成形機を 3 台と 50 mm の環状ダイスからなる下吹き水冷フィルム製膜装置を用いて成形樹脂温度 230 10  
で製膜した。また、多層フィルムは、各層に応じた共重合体又は組成物を用いることで同様に製膜した。

押出量と引取速度は最終フィルム厚みを延伸倍率で逆算して求め、押出量 10 ~ 60 kg/hr、引取速度 3 ~ 20 m/min の範囲から適宜組合せ選択した。

#### 【0049】

(ウ) 延伸フィルムの製膜方法

ニップロールを上下 2 組設け、そのニップロール間に加熱炉を予熱器と本熱器の 2 台設けたチューブラー型延伸フィルム製膜機を用いて、(イ) で得られたチューブ状のフィルム原反を加熱し、それを延伸することで、延伸フィルムを得た。また、多層延伸フィルムは 20  
、多層フィルムから同様にして得た。

延伸条件としては、延伸直前のフィルム原反表面温度が 100 ~ 120 の範囲になるように加熱炉温度を調整し、縦×横の延伸倍率が 30 倍となるようにして延伸した。縦延伸倍率 (MD 方向) と横延伸倍率 (TD 方向) は、所謂バブル安定性が最良となる条件からその延伸倍率の組合せを適宜選択すればよいが、縦延伸倍率 6 倍と横延伸倍率 5 倍を基準にして微調整した。

#### 【0050】

(エ) 延伸フィルムのアニーリング処理

延伸フィルム及び多層延伸フィルムは、上記のチューブ型延伸フィルム製膜機を利用して、70 で、10 秒間の条件でアニーリングを行った。 30

(オ) フィルムの品質の評価方法

フィルムの品質は全て試料を温度  $23 \pm 2$  、湿度  $50 \pm 10$  % で、16 時間以上状態調節した後、同じ温度、湿度条件下にて、測定を行った。

#### 【0051】

7) ヒートシール特性

JIS K-1707 に準拠して測定した。融着条件を以下に記す。なお、ヒートシールバーの温度は表面温度計により較正されている。シール後、室温で一昼夜放置し、その後室温で剥離速度を 200 mm/min にして T 型剥離法で剥離強度を測定した。ヒートシール温度は剥離強度が 300 g/15 mm になる温度をシール強度 - 剥離強度曲線から計算して求めた。 40

シール時間: 1 sec

シール面積:  $15 \times 10$  mm

シール圧力: 2 kg/cm<sup>2</sup>

シール温度: ヒートシール温度を内挿できように数点。

#### 【0052】

8) 熱収縮率

フィルムから MD 及び TD へ幅 15 mm、長さ 200 mm の短冊状に試験片を切り抜き、その長手方向に 100 mm の間隔で標線を入れ、この試験片を 80、100 又は 120 の温度に調整したグリセリンバス中に 10 秒間浸漬した後、取り出し、室温にて 5 分間冷却した。その標線間の距離 (mm) を測定し、下記の式に従い算出したものを 50

収縮率とした。

熱収縮率(%) = [ ( 1 0 0 - 浸漬後の標線間距離 ) / 1 0 0 ] × 1 0 0

【 0 0 5 3 】

9) シュリンク包装外観

カップ麺及び紙箱をそれぞれ少し余裕を持たせて、延伸フィルム又は多層延伸フィルムで包装し、開口部をシールする。これらをコンベヤの上に置き、協和電気社製 NS - 3 5 0 型熱風循環式加熱炉(以下、シュリンクトンネルとする)内に通して、該フィルムを収縮させた。その収縮後の該フィルムにおける角立ち部の大きさ、コーナー部の皺の発生量を目視で評価した。

10) ホットスリップ性

9)と同様にして、シュリンクトンネルを通過した直後の収縮したフィルムで包装された物について、それらの 2 個をくっつけた場合のブロッキングの有無、及びコンベヤの通過のし易さを評価した。

【 0 0 5 4 】

11) 引張弾性率

J I S K 7 1 2 7 に準拠した引張試験により測定した。測定条件は以下のとおりとした。

クロスヘッド速度 : 5 0 0 mm / min

測定方向 : マシン方向 ( M D 方向 )

ロードセル : 1 0 kg

12) アンチブロッキング性

重ね合わせた二枚のフィルムについて以下の条件で密着させた後の引剥強度により評価した。

密着条件 : 温度 : 6 0 , 時間 : 3 hr , 荷重 : 3 6 g / cm<sup>2</sup>

引剥試験の条件は次のとおりである。

テストスピード : 2 0 mm / min

ロードセル : 2 kg

測定面は内側 / 内側、及び外側 / 外側とした。

【 0 0 5 5 】

13) スリップ性

フィルムを張ったスレットを、フィルムを張ったガラス板の上に静置した後、ガラス板を傾けていきスレットが滑り出したときの傾き角の tan で評価する。東洋精機製作所製の摩擦角測定機を用い、以下の条件にて測定した。

測定面 : 内側 / 内側、及び外側 / 外側

傾斜速度 : 2 . 7 ° / sec

スレッド重量 : 1 kg

スレッド断面積 : 6 5 cm<sup>2</sup>

面間圧力 : 1 5 g / cm<sup>2</sup>

14) 透明性 (ヘイズ及びグロス)

J I S K 7 1 0 5 に従い測定した。

【 0 0 5 6 】

〔実施例 1〕

(1) マグネシウム化合物の調整

攪拌機付き反応槽 (内容積 5 0 0 リットル) 窒素ガスで十分に置換し、エタノール 9 7 . 2 kg、ヨウ素 6 4 0 g、及び金属マグネシウム 6 . 4 kg を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生が無くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより目的のマグネシウム化合物 (固体触媒の担体) を得た。

(2) 固体触媒成分の調整

窒素ガスで十分に置換した攪拌機付き反応槽 (内容積 5 0 0 リットル) に、前記マグネ

10

20

30

40

50

シウム化合物（粉碎していないもの） 30 kg、精製ヘプタン（n-ヘプタン）150 リットル、四塩化ケイ素 4.5 リットル、及びフタル酸ジ-n-ブチル 5.4 リットル を加えた。系内を 90 に保ち、攪拌しながら四塩化チタン144 リットルを投入して110 で2 時間反応させた後、固体成分を分離して 80 の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン228 リットルを加え、110 で2 時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

【0057】

（3）前処理

内容積500 リットルの攪拌機付き反応槽に精製ヘプタン230 リットルを投入し、前記の固体触媒成分を 25 kg、トリエチルアルミニウムを固体触媒成分中のチタン原子に対して1.0 mol/mol、ジシクロペンチルジメトキシシランを1.8 mol/mol の割合で供給した。その後、プロピレンをプロピレン分圧で 0.3 kg/cm<sup>2</sup> Gになるまで導入し、25 で4 時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、更に二酸化炭素を供給し 24 時間攪拌した。

（4）重合

内容積200 リットルの攪拌機付き重合装置に前記処理済の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3 mmol/hrで、トリエチルアルミニウムを4 mmol/kg-PPで、ジシクロペンチルジメトキシシランを1 mmol/kg-PPでそれぞれ供給し、重合温度 80、重合圧力（全圧）28 kg/cm<sup>2</sup> G でプロピレンとエチレンを反応させた。この時、重合装置内のエチレン濃度を、3.2 mol %、水素濃度を、3.1 mol %とし、所望のエチレン含有量及び分子量となるようにした。

なお、エチレン濃度及び水素濃度は、ガスクロマトグラムによる重合装置内のガス部の組成分析値である。

【0058】

（5）添加剤処方

こうして得たプロピレン系共重合体パウダーに以下の添加剤を処方し、混練機にて押出造粒した。

チバガイギー社製イルガノックス1010： 1000 ppm

及びチバガイギー社製イルガフォス 168： 1000 ppm

2) 中和剤 ステアリン酸カルシウム： 1000 ppm

3) アンチブロッキング剤 シリカ系： 2000 ppm

4) スリブ剤 エルカ酸アミド： 1000 ppm

こうして得たプロピレン系ランダム共重合体ペレットの樹脂特性を上記の（ア）の方法で評価した。また、上記の（イ）～（エ）の方法で製膜・延伸及び処理し、そのフィルム品質は（オ）の方法で評価した。その結果は第1表に示す。

なお、延伸用フィルム原反の厚みは、356 μmとし、延伸後のフィルムの厚みは12 μmとした。

【0059】

〔実施例2〕

重合時のエチレン濃度 2.9 mol %、及び水素濃度 1.6 mol %に設定して、エチレン含量及び分子量を調節した以外は全て実施例1と同様にして行なった。その結果は第1表に示す。

〔比較例1〕

フタル酸ジ-n-ブチルの代わりにフタル酸ジエチルを、ジシクロペンチルジメトキシシランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用し、重合時のエチレン濃度 2.5 mol %、及び水素濃度 3.6 mol %に設定した以外は実施例1と同様にして行なった。その結果は第1表に示す。

〔比較例2〕

フタル酸ジ-n-ブチルの代わりにフタル酸ジエチルを、ジシクロペンチルジメトキシシ

10

20

30

40

50

ランの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用し、重合時のエチレン濃度を 3.3 mol%、水素濃度を 2.5 mol% に設定した以外は実施例 1 と同様にして行なった。その結果は第 1 表に示す。

【0060】

〔比較例 3〕

重合時のエチレン濃度を 2.0 mol%、水素濃度を 5.3 mol% に設定した以外は実施例 1 と同様にして行なった。その結果は第 1 表に示す。

〔比較例 4〕

市販のポリプロピレンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、製膜・延伸及び処理し、そのフィルム品質を評価した。

樹脂特性も含め、結果を第 1 表に示す。

【0061】

【表 1】

第1表 1種3層製膜フィルムの性能

		実施例-1	実施例-2	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	
樹脂特性	エフレン含量 wt%	4.2	4.0	3.5	4.4	3.9	4.3	
	MI g/10min	2.3	1.8	2.9	2.0	6.7	2.5	
	沸騰エフェクト抽出量 wt%	1.5	1.4	2.7	3.0	1.8	1.5	
	融点 °C	137.2	139.4	142.6	139.2	136.9	137.8	
	アタクチックライッド分率 mol%	99.3	99.4	97.0	96.8	99.1	97.3	
	緩和時間 $\tau$ sec	0.532	0.584	0.525	0.563	0.376	0.544	
フィルム品質	フィルム肉厚 $\mu$	12	12	12	12	—	12	
	成形性	良好	良好	良好	良好	成形不能	良好	
	ヒートシール温度 °C	146	147	156	153	—	152	
	熱収縮率 %	80 °C	5	5	5	10	—	10
		100 °C	15	15	15	20	—	20
		120 °C	40	40	35	40	—	40
	シュリンク包装外観	良好	良好	良好	良好	—	良好	
	ホットスリップ性	良好	良好	不良	不良	—	不良	
	引張弾性率 MPa MD	1720	1950	1460	1490	—	1370	
	破断伸び/強度 %/MPa	26 /115	28 /107	26 /109	27 /112	—	30 /116	
アブソグ性 N/m <sup>2</sup>	内/内	24	21	72	77	—	108	
	外/外	19	18	60	61	—	97	
スリップ性 tan $\theta$	内/内	0.37	0.36	0.42	0.39	—	0.97	
	外/外	0.42	0.43	0.50	0.47	—	0.83	
ヘイズ/グロス %/%	2.0/127	2.2/122	1.9/128	2.3/124	—	1.5/132		

## 【0062】

## 〔実施例4〕

実施例1で得られたプロピレン系ランダム共重合体（以下、RPPと示す。）と上記の市販のポリプロピレン（比較例4で使用したものと同一。以下、PPと示す。）とを用いて、多層フィルムを（イ）の方法で製膜し、（ウ）の方法で延伸し、かつ（エ）の方法で処理した。

この多層フィルムの層構成は、RPP/PP/RPPからなり、その層比は、1/2/1とした。

また、延伸用多層フィルム原反の厚みは、356  $\mu$ mとし、延伸後の多層フィルムの厚

10

20

30

40

50

みは  $12\ \mu\text{m}$  とした。その評価結果は第 2 表に示す。

【 0 0 6 3 】

〔実施例 5〕

多層フィルムの層構成を、 $PP/ RPP/ PP$  とし、その層比を、 $1/2/1$  とした以外は実施例 4 と同様にした。その評価結果は第 2 表に示す。

〔実施例 6〕

実施例 1 で得られた  $RPP$  と上記の  $PP$  及び市販の直鎖状低密度ポリエチレン（出光石油化学製モアテック 0138N、以下  $LL$  と示す）の組成物とを用いて、多層フィルムを（イ）の方法で製膜し、（ウ）の方法で延伸し、かつ（エ）の方法で処理した。

この多層フィルムの層構成は、 $RPP/ PP + LL/ RPP$  からなり、その層比は、 $1/2/1$  とした。この（ $PP + LL$ ）の組成物は、 $PP$  を  $40\ \text{wt}\%$ 、 $LL$  を  $60\ \text{wt}\%$  の割合でブレンドしたものである。

また、延伸用多層フィルム原反の厚みは、 $356\ \mu\text{m}$  とし、延伸後の多層フィルムの厚みは  $12\ \mu\text{m}$  とした。その評価結果は第 2 表に示す。

なお、この  $LL$  の樹脂特性は、 $MI = 1.3\ \text{g}/10\ \text{min}$ （温度  $190$ 、荷重  $2160\ \text{g}$ ）、密度 =  $917\ \text{kg}/\text{m}^3$  であった。

【 0 0 6 4 】

〔比較例 5〕

上記の  $PP$  と上記の  $PP$  及び上記の  $LL$  の組成物とを用いて、多層フィルムを（イ）の方法で製膜し、（ウ）の方法で延伸し、かつ（エ）の方法で処理した。この多層フィルムの層構成は、 $PP/ PP + LL/ PP$  からなり、その層比は、 $1/2/1$  とした。この（ $PP + LL$ ）の組成物は、実施例 6 と同様に  $PP$  を  $40\ \text{wt}\%$ 、 $LL$  を  $60\ \text{wt}\%$  の割合でブレンドしたものである。

また、延伸用多層フィルム原反の厚み及び延伸後の多層フィルムの厚みも実施例 6 と同様にした。その評価結果は第 3 表に示す。

【 0 0 6 5 】

〔実施例 7〕

（ $PP + LL$ ）の組成物を、 $PP$  を  $90\ \text{wt}\%$ 、 $LL$  を  $10\ \text{wt}\%$  の割合とし、また、多層フィルムの層構成を、 $PP + LL/ RPP/ PP + LL$ 、その層比を、 $1/2/1$  とした以外は実施例 6 と同様にした。その評価結果は第 2 表に示す。

〔比較例 6〕

上記の  $PP$  と上記の  $PP$  及び上記の  $LL$  の組成物とを用いて、多層フィルムを（イ）の方法で製膜し、（ウ）の方法で延伸し、かつ（エ）の方法で処理した。この多層フィルムの層構成は、 $PP + LL/ PP/ PP + LL$  からなり、その層比は、 $1/2/1$  とした。この（ $PP + LL$ ）の組成物は、実施例 7 と同様に  $PP$  を  $90\ \text{wt}\%$ 、 $LL$  を  $10\ \text{wt}\%$  の割合でブレンドしたものである。

また、延伸用多層フィルム原反の厚み及び延伸後の多層フィルムの厚みも実施例 7 と同様にした。その評価結果は第 3 表に示す。

【 0 0 6 6 】

〔実施例 8〕

実施例 1 で得られた  $RPP$  及び上記の  $LL$  の組成物と上記の  $LL$  とを用いて、多層フィルムを（イ）の方法で製膜し、（ウ）の方法で延伸し、かつ（エ）の方法で処理した。

この多層フィルムの層構成は、 $RPP + LL/ LL/ RPP + LL$  からなり、その層比は、 $1/2/1$  とした。この（ $RPP + LL$ ）の組成物は、 $RPP$  を  $90\ \text{wt}\%$ 、 $LL$  を  $10\ \text{wt}\%$  の割合でブレンドしたものである。

また、延伸用多層フィルム原反の厚みは、 $356\ \mu\text{m}$  とし、延伸後の多層フィルムの厚みは  $12\ \mu\text{m}$  とした。その評価結果は第 2 表に示す。

【 0 0 6 7 】

〔実施例 9〕

多層フィルムの層構成を、 $LL/ RPP + LL/ LL$ 、その層比を、 $1/2/1$  とした以

10

20

30

40

50

外は実施例 8 と同様にした。その評価結果は第 2 表に示す。

〔比較例 7〕

上記の LL のみを用いて、フィルムを (イ) の方法で製膜し、(ウ) の方法で延伸し、かつ (エ) の方法で処理した。

また、延伸用フィルム原反の厚みは、356  $\mu\text{m}$  とし、延伸後のフィルムの厚みは 12  $\mu\text{m}$  とした。その評価結果は第 3 表に示す。

【0068】

【表 2】

第 2 表 製膜フィルムの性能

		実施例-4	実施例-5	実施例-6	実施例-7	実施例-8	実施例-9	
フ ィ ル ム 品 質	フィルム肉厚 $\mu$	12	12	12	12	12	12	
	成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
	ヒートシール温度 $^{\circ}\text{C}$	146	150	141	136	131	106	
	熱収縮率 %	80 $^{\circ}\text{C}$	5	5	15	15	10	15
		100 $^{\circ}\text{C}$	20	20	35	35	25	35
		120 $^{\circ}\text{C}$	40	40	55	55	50	55
	シュリンク包装外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
	ホットスリップ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
	引張弾性率 MPa MD		1690	1700	1030	1450	520	490
		破断伸び %	26	25	91	35	90	92
		破断強度 MPa	115	116	910	330	900	890
	フロッピング性 $\text{N}/\text{m}^2$	内/内	25	28	58	49	77	76
		外/外	20	24	51	47	69	68
スリップ性 $\tan\theta$	内/内	0.35	0.37	0.39	0.37	0.42	0.40	
	外/外	0.43	0.42	0.47	0.48	0.50	0.55	
ヘイズ %		2.0	2.3	3.0	3.1	2.1	3.2	
グロス %		126	127	125	141	130	139	

【0069】

【表 3】

10

20

30

40

第3表 製膜フィルムの性能

		比較例-4	比較例-5	比較例-6	比較例-7	
フ ィ ル ム 品 質	フィルム肉厚 $\mu$	12	12	12	12	
	成形性	良好	良好	良好	良好	
	ヒートシール温度 $^{\circ}\text{C}$	152	146	138	106	
	熱収縮率 %	80 $^{\circ}\text{C}$	10	15	15	15
		100 $^{\circ}\text{C}$	20	35	35	35
		120 $^{\circ}\text{C}$	40	55	55	55
	シュリンク包装外観	良好	良好	良好	良好	
	ホットスリップ性	不良	不良	不良	不良	
	引張弾性率 MPa MD	1370	760	1190	290	
	破断伸び %	30	92	38	102	
	破断強度 MPa	116	900	350	980	
	アンチブロッキング性 $\text{N}/\text{m}^2$	内/内	108	100 以上	94	100 以上
外/外		97	100 以上	97	100 以上	
スリップ性 $\tan\theta$	内/内	0.97	0.94	0.98	0.92	
	外/外	0.83	0.85	0.79	0.90	
ヘイズ %	1.5	2.9	3.0	4.0		
グロス %	132	126	142	137		

10

20

30

## 【0070】

## 【発明の効果】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、高い結晶性を示し、かつ低い融点であり、また、べとつき成分が少ないため、この共重合体からなるフィルムは優れたヒートシール性、良好な剛性、アンチブロッキング性、スリップ性等を示す。また、良好な延伸特性を有することから、延伸フィルムの製造に好適に用いることができる。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、上記のプロピレン系ランダム共重合体が有する好ましい特性を反映し、またポリオレフィン系重合体による特性改善効果も得られる。

また、本発明は上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を製膜してなる延伸フィルムは、上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物が有する延伸特性、低温ヒートシール性等の好ましい特性から、二軸延伸成形時等で成形安定性が良好であり、延伸して得られたフィルムは剛性、低温ヒートシール性、熱収縮性、ホットスリップ性、アンチブロッキング性、スリップ性等に優れる。

## 【0071】

さらに、本発明は上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を少なくとも1層とした多層延伸フィルムは、少なくとも1層に上記のプロピレン系ランダム共重合体又は

40

50

その組成物を用いることから、上記延伸フィルムと同様に、二軸延伸成形時等で成形安定性が良好であり、延伸して得られたフィルムも上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物が有する好ましい特性を反映し、剛性、熱収縮性等が良好である。特に、上記のプロピレン系ランダム共重合体又はその組成物を最外層に用いた場合は、低温ヒートシール性、ホットスリップ性、アンチブロッキング性、スリップ性等に優れる。

【0072】

一方、本発明によれば、1-ブテンその他の炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを用いる必要がなく、エチレンとプロピレンの二元ランダム共重合体にて上記の品質のフィルムを得ることができ、モノマーコストの低減ができる。また、共重合量が少なく、容易に製造ができる範囲においてフィルム品質に望ましい効果を与えられる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-073530(JP,A)  
特開平09-272718(JP,A)  
特開平10-130336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08F10/00-10/14  
C08F110/00-110/14  
C08F210/00-210/18  
C08F4/64-4/69