

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3545809号

(P3545809)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/10

C O 8 L 23/10

C O 8 L 23/08

C O 8 L 23/08

// C O 8 J 5/18

C O 8 J 5/18

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-202928	(73) 特許権者	000000077
(22) 出願日	平成6年8月5日(1994.8.5)		アキレス株式会社
(65) 公開番号	特開平8-48831		東京都新宿区大京町22番地の5
(43) 公開日	平成8年2月20日(1996.2.20)	(73) 特許権者	000005887
審査請求日	平成13年8月3日(2001.8.3)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(74) 代理人	100085224
			弁理士 白井 重隆
		(72) 発明者	佐藤 正明
			栃木県足利市朝倉町624-2
		(72) 発明者	山内 健一
			栃木県足利市南大町3365
		審査官	關 政立

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カレンダー成形用ポリオレフィン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) シンジオタクチックポリプロピレン51～99重量%、ならびに (b) エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体およびエチレンーエチルアクリレート共重合体の群から選ばれた少なくとも1種の、エチレン含有量が70～95重量%であるエチレン系共重合体49～1重量% [(a) + (b) = 100重量%] を主成分とするカレンダー成形用ポリオレフィン組成物。

【請求項2】

(a') シンジオタクチックポリプロピレンと他のポリオレフィン樹脂の混合物で、シンジオタクチックポリプロピレンが70重量%以上の混合物51～99重量%、ならびに (b) エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体およびエチレンーエチルアクリレート共重合体の群から選ばれた少なくとも1種の、エチレン含有量が70～95重量%であるエチレン系共重合体49～1重量% [(a') + (b) = 100重量%] を主成分とするカレンダー成形用ポリオレフィン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、シンジオタクチックポリプロピレンと、エチレン系共重合体を主成分とする、

10

20

透明性、加工性に優れ、食品包装用、農業用、医療用、産業資材用、文具用などのあらゆる用途に用いることができる比較的硬質なポリオレフィンシートおよびフィルムを与えるカレンダー成形用ポリオレフィン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン（以下「PP」と略記する）は、機械強度、耐摩耗性、透明性に優れることから各種成形品に使用されている汎用性ポリマーであるが、硬質であるため、シートなどに加工した際の耐衝撃性が十分でない。このため、従来から、可塑剤の添加や、エチレンなどとの共重合などが行われているが、前者によると、可塑剤の移行などの問題が生じ、後者によってもPPの本質的な性質は変わらず、特に引き裂き強さが弱いという問題があった。また、透明フィルム、透明シートなどに加工した際、折り曲げると白化してしまうという欠点があった。

10

【0003】

しかし、PPの中でもシンジオタクチックPPは、メタロセン触媒によって高純度で得られること、アイソタクチックPPよりもカレンダー加工が容易であることなどの優れた性質を有し、広汎に利用されるべきポリマーであるため、可塑剤の添加やエチレンなどとの共重合を行わない方法の開発が求められている。

【0004】

一方、汎用性ポリマーとしては、ポリ塩化ビニル（以下「PVC」と略記する）が知られているが、透明性に優れる反面、硬質で可撓性に欠けるために柔軟性をコントロールする必要があり、その手段として可塑剤を使用する点でPPとは変わりないうえ、PPと比較して比重が大きく、燃焼すると塩素ガスを発生し酸性雨の原因ともなることから、前記方法の開発が待たれている。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、可塑剤を使用せずに柔軟性をコントロールでき、カレンダー加工が可能で、PVCのような透明性を有し、比重が小さく、燃焼時に有害ガスが発生しない比較的硬質の組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a)シンジオタクチックPP 51～99重量%、ならびに(b)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体およびエチレン-エチルアクリレート共重合体の群から選ばれた少なくとも1種の、エチレン含有量が70～95重量%であるエチレン系共重合体49～1重量% [(a)+(b)=100重量%] を主成分とするカレンダー成形用ポリオレフィン組成物（以下、ポリオレフィン組成物という）を提供するものである。

30

【0007】

本発明に用いられるシンジオタクチックPPは、メタロセン触媒により得られたものを用いる。メタロセン触媒により製造されたシンジオタクチックPPは、アイソタクチックPPと比べて結晶性が小さく、他のポリマーとの相溶性が良いため、本発明の組成物に好適に用いられる。

40

【0008】

一方、エチレン系共重合体は、一般に軟質であり、シンジオタクチックPPとの相溶性に優れるため、本発明に用いられる。

本発明に用いるエチレン系共重合体としては、曲げ剛性率 $150 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ のものが好ましく、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体が挙げられる。エチレン系共重合体は、1種でも2種以上の混合物でもよい。

【0009】

また、エチレン系共重合体のエチレン含有量は、シンジオタクチックPPとの相溶性を考

50

慮しながら選ぶことができ、その含有量は70～95重量%である。エチレン含量が70重量%未満では、フィルムに製造する際にロールに粘着し易くなり、一方95重量%を超えると、エチレン共重合体を混入する効果が著しく減少する。

【0010】

本発明の組成物中における配合割合は、(a) シンジオタクチックPP 51～99重量%、好ましくは70～99重量%、(b) エチレン系共重合体 49～1重量%、好ましくは30～1重量%である。但し、(a) + (b) = 100重量%である。

(a) シンジオタクチックPPの割合が51重量%未満では、比較的軟質な組成物となるためカレンダー加工によりフィルムを製造する際にロールに粘着したり伸びたりし易くなり、一方99重量%を超えると、シートなどに加工した際の柔軟性に欠け、加工上では温度範囲が狭くなる。

10

【0011】

なお、シンジオタクチックPPには、他のポリオレフィン樹脂を混合した(a')混合物を用いることもできる。但し、(a') + (b) = 100重量%である。他のポリオレフィン樹脂としては、シンジオタクチックPP以外のポリプロピレン樹脂、ポリエチレン、エチレン-プロピレンブロック共重合体、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などが挙げられる。

この(a')混合物中のシンジオタクチックPPの割合は70重量%以上であり、70重量%未満では、相分離を生じて透明性の減少や肌荒れなどが起こり、シンジオタクチックPPを配合する場合の本発明の効果が得られない。

20

【0012】

本発明のポリオレフィン組成物は、シンジオタクチックPPおよびエチレン系共重合体を主成分とするが、そのほか顔料、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤などの添加剤を配合することができる。

【0013】

顔料としては、低収縮フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノン系イエロー、キナクリドン系レッド、ペリレン系レッドなどの無機系顔料が挙げられる。また、群青、コバルトブルー、クロムオキサイドグリーン、チタンホワイト、カーボンブラック、ベンガラ、カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの無機顔料を用いることもできる。

30

【0014】

帯電防止剤としては、第1級アミン塩、第3級アミン、第4級アンモニウム化合物、ピリジン誘導体などのカチオン系の帯電防止剤、硫酸化油、石鹼、硝酸化エステル油、硫酸化アミド油、硫酸エステル塩類、脂肪族アルコール、アルキル硫酸エステル塩、炭素数4～10の飽和脂肪酸、炭素数10以上の飽和、不飽和脂肪酸、炭素数8以上の飽和、不飽和脂肪酸のリチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムなどの高級脂肪酸の金属塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩などのアニオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとアルキルアミドとの縮合物、エチレングリコールもしくはプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールのエーテルもしくはエステルと3価以上の多価アルコールまたは多価アルコールのアルキルエステルとのエーテル化物、エチレングリコールもしくはプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールのアルキルエーテルもしくはアルキルエーテルまたはアルキルア릴エーテルもしくはアルキルエステルなどのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドの誘導体、グリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール、多価アルコールの部分脂肪酸エステル、ナフテン酸エステル、分子量1万以下の低分子量ポリビニルアルコール、低分子量ポリビニルアルコール

40

50

の部分エステル化物脂肪族アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミンまたは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコールなどの非イオン系の帯電防止剤、カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体などの両性系の帯電防止剤などが挙げられる。

【0015】

帯電防止剤の使用量は、組成物100重量部に対して0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部である。1.0重量部を超えると、例えばシート状に加工した時に、帯電防止剤が表面にブリードし外観を損なう場合があるので好ましくない。

【0016】

紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系、フタル酸系などが挙げられる。

紫外線吸収剤の使用量は、組成物100重量部に対して0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部である。

【0017】

酸化防止剤としては、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、*n*-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネートなどのフェノール系が挙げられる。

酸化防止剤の使用量は、組成物100重量部に対して0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部である。

【0018】

滑剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、リン酸エステル類などが挙げられる。

滑剤の使用量は、組成物100重量部に対して0.05～1.0重量部、好ましくは0.1～0.5重量部である。

【0019】

本発明のポリオレフィン組成物の調製は、それぞれのポリマー、および必要に応じてその他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ブレンダー、バンバリーミキサーなどの混合機により混合し、混練ロールまたは押し出し機などにより混練され、さらに必要に応じて造粒され、これをシートあるいはフィルム用材料として使用される。

【0020】

シート化あるいはフィルム化するには、カレンダー加工法、Tダイ法、インフレーション法、好ましくはカレンダー加工法などの押出成形法の技術が採用される。

シートあるいはフィルムは、所望幅に、0.1mm～1.5mmの範囲の所望の厚さにフィルム状に製膜後、一旦ロール状に巻き取る。巻取り方式は従来のものでよく、例えばセンターワインダー、サーフェスワインダーなどによって巻取り、ロール状の製品とする。

【0021】

本発明のポリオレフィン組成物は、可塑剤を使用せずに柔軟性のコントロールができ、カレンダー加工が可能で、PVCのような透明性を有し、比重が小さく、燃焼時に有害ガスが発生しない、成型したシート、フィルムが透明性に優れる、折り曲げ白化を生じない、引裂強度が強いなどの性質を有する比較的硬質な組成物であり、この組成物により形成されたシートおよびフィルムは、食品包装用、農業用、医療用、産業資材用、文具用などのあらゆる用途に用いることができる。

【0022】**【実施例】**

以下、実施例を挙げ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に限定されるものではない。なお、実施例中、%は、特に断らない限り重量基準である。

10

20

30

40

50

また、実施例中の各種の評価は、下記に従った。

【0023】

透明性

J I S K 6 7 1 4 に基づき、ヘイズ測定（単位％）を行った。

○；ヘイズ増加が10％未満

×；ヘイズ増加が10％以上

平滑性

表面荒れを目視測定した。

○；実用範囲

×；実用範囲外

10

【0024】

折り曲げ白化

シートを180°折り曲げて折れ筋をつけたのち、広げた時の折り曲げ部の白化の有無を目視判定した。

引裂強度

J I S K 6 7 7 2 に基づき、10kgショッパー引張試験機を用いて測定した。

密度

J I S K 7 1 1 2 に基づいて測定した。

【0025】

さらに、実施例（表1）および比較例（表2）中、EVAはエチレン-酢酸ビニル共重合体、EMMAはエチレン-メチルメタクリレート共重合体、SPPはシンジオタクチックPP、IPPはアイソタクチックPPを表す。

20

【0026】

実施例1～7、比較例1～6

表1～2に示す配合処方（部）のポリオレフィン組成物を、バンバリーミキサーに仕込み、攪拌混合したのち、145℃に加熱溶解してロール混練りし、次いでカレンダー装置により厚さ0.3mmのフィルムを形成した。その際、酸化防止剤として、チバガイギー社製、イルガノックス1010を用い、滑剤として、旭電化（株）製、アデカスタブAX38を用いた。

このフィルムについて、透明性、平滑性、折り曲げ白化、引裂強度、密度を評価した。結果を表3～4に示す。

30

【0027】

【表1】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
配合処方（部）							
SPP	90	80	64	60	90	90	60
IPP	—	—	16	—	—	—	—
EVA(VA=40%)	—	—	—	—	—	—	—
EVA(VA=25%)	10	20	20	40	—	—	—
EVA(VA=19%)	—	—	—	—	10	10	—
EVA(VA=15%)	—	—	—	—	—	—	—
EMMA(MMA=20%)	—	—	—	—	—	—	40
ランダムPP	—	—	—	—	—	—	—
ブロックPP	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
滑剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カレンダー-ロール温度（℃）	160	160	160	160	160	160	160

40

50

【0028】

【表2】

	比較例				
	1	2	4	5	6
配合処方 (部)					
S P P	—	—	100	36	60
I P P	—	—	—	24	—
EVA (VA=40%)	—	—	—	—	40
EVA (VA=25%)	—	—	—	40	—
EVA (VA=19%)	—	—	—	—	—
EVA (VA=15%)	10	20	—	—	—
EMMA (MMA=20%)	—	—	—	—	—
ランダム P P	90	—	—	—	—
ブロック P P	—	80	—	—	—
酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
滑剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カレンダー-ロール温度 (°C)	180	185	170	160	160

10

【0029】

【表3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
透明性	○	○	○	○	○	○	○
平滑性	○	○	○	○	○	○	○
折り曲げ白化	無	無	無	無	無	無	無
引裂強度 (kgf)	1.8	1.7	1.7	1.8	1.9	1.8	1.7
密度 (g/cm ³)	0.89	0.90	0.90	0.90	0.89	0.89	0.90
カレンダー加工性	○	○	○	○	○	○	○

20

【0030】

【表4】

	比較例				
	1	2	4	5	6
透明性	×	×	○	×	○
平滑性	×	×	○	×	○
折り曲げ白化	有	有	無	無	無
引裂強度 (kgf)	0.45	0.45	1.05	1.60	1.70
密度 (g/cm ³)	0.91	0.91	0.88	0.91	0.91
カレンダー加工性	○	○	×	○	×

30

40

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、可塑剤を使用せずに柔軟性のコントロールができ、カレンダー加工が可能で、PVCのような透明性を有し、比重が小さく、燃焼時に有害ガスが発生せず、また引裂強度が強い硬質な組成物を得ることができる。このように、本発明による組成物により成形されたシートおよびフィルムは、透明感に優れ、しなやかで折り曲げ白化を生ぜず、さらに環境に悪影響を与えないことから、食品包装用、農業用、医療用、産業資材用、文具用などのあらゆる用途に用いることができる。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-024030 (JP, A)
特開平05-065385 (JP, A)
特開平05-162158 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L 23/10
C08L 23/08
C08J 5/18