



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116490359 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 25

(21) 申请号 202180075295.7

(22) 申请日 2021.11.11

(30) 优先权数据

2020-189251 2020.11.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/041525 2021.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/102706 JA 2022.05.19

(71) 申请人 富比食品包装有限公司

地址 日本广岛县

申请人 胜亚诺盟股份有限公司

(72) 发明人 上野晋吾 中岛武 池田正幸

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 顾营安 张志楠

(51) Int.Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

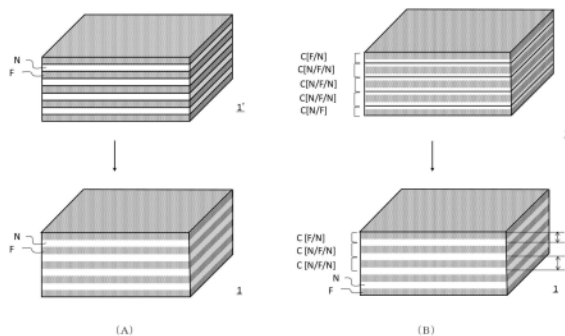
权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

聚丙烯多层片材

(57) 摘要

一种聚丙烯多层片材,其是一种由具有熔点 T_mF 的双轴拉伸聚丙烯层F、和具有熔点 T_mN 的双轴拉伸聚丙烯层N交替层叠而成的厚度为0.30~3.0mm的聚丙烯多层片材,其中, $T_mF > T_mN$,总层数为3~11,上述层F由含有作为成分(A)的聚丙烯类树脂和作为成分(B)的无机填充材料的树脂组合物形成,成分(B)/[成分(A)+成分(B)]的重量比为0.5~60重量%,上述层N由含有作为成分(a)的聚丙烯类树脂和任选的上述成分(B)的树脂组合物形成,成分(B)/[成分(a)+成分(B)]的重量比为0~10重量%。



1. 一种聚丙烯多层片材,

其是一种由具有熔点 T_mF 的双轴拉伸聚丙烯层F、和具有熔点 T_mN 的双轴拉伸聚丙烯层N交替层叠而成的厚度为0.15mm~3.0mm的聚丙烯多层片材,

其中,

$T_mF > T_mN$,

总层数为3~11,

所述层F由含有作为成分(A)的聚丙烯类树脂和作为成分(B)的无机填充材料的树脂组合物形成,成分(B)/[成分(A)+成分(B)]的重量比为0.5重量%~60重量%,

所述层N由含有作为成分(a)的聚丙烯类树脂和任选的所述成分(B)的树脂组合物形成,

成分(B)/[成分(a)+成分(B)]的重量比为0重量%~10重量%。

2. 根据权利要求1所述的聚丙烯多层片材,其中,

所述成分(A)为由成分(A1)和任选成分(A2)构成的聚丙烯类树脂,

所述成分(A1)为100重量%~60重量%的丙烯(共)聚合物,所述(共)聚合物含有0重量%~1重量%的源自共聚单体的单元,所述共聚单体选自不包括C3- α 烯烃的C2~C10- α 烯烃;

成分(A2)为0重量%~40重量%的乙烯- α -烯烃共聚物,该共聚物含有10重量%~90重量%的源自乙烯的单元;

成分(A)的MFR在230°C,载荷2.16kg下为0.1g/10分钟~15g/10分钟。

3. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯多层片材,其中,所述成分(a)选自以下成分:丙烯均聚物;丙烯无规共聚物,其包含5重量%以下的选自不包括C3- α 烯烃的C2~C10- α 烯烃的至少一种共聚单体;或者它们的组合。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,

其含有所述层F和层N交替层叠地共挤出的共挤出层,

该共挤出层的厚度为0.08mm~0.50mm,该共挤出层的总数为2片~6片。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,所述层F的总厚度 D_F 与所述层N的总厚度 D_N 之比 D_F/D_N 为1~30。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,所述无机填充材料为板状无机填充材料。

7. 根据权利要求6所述的聚丙烯多层片材,其中,所述板状无机填充材料为滑石。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,所述层F中成分(B)/[成分(A)+成分(B)]的重量比为20重量%~55重量%。

9. 一种权利要求1至8中任一项所述的聚丙烯多层片材的制造方法,

其中,其包括以下工序:

工序1,其用于制备由具有熔点 T_mF 的层F和具有熔点 T_mN 的层N以层F彼此不相邻的方式层叠而成的前驱体;和

工序2,其用于使加热体与所述前驱体的最外层接触,并对所述片材的层间进行加热熔接;

$T_mF > T_mN$ 。

10. 根据权利要求9所述的制造方法,其中,
所述最外层的熔点 $T_{m_{out}}$ 和所述加热体的温度 T 满足以下条件:
 $T_{m_{out}} - T \geq 4 (^{\circ}\text{C})$,
其中,熔点是使用DSC在从 30°C 到 230°C 且升温速度为 10°C 的条件下进行测定而得的。
11. 根据权利要求9或10所述的制造方法,其中,所述工序1包括以下工序:将所述层F的原料和所述层N的原料共挤出,制备具有多层的共挤出原料片材,使用将其双轴拉伸后得到的材料来制备所述前驱体。
12. 一种成型体,其由权利要求1至8中任一项所述的聚丙烯多层片材成型而成。
13. 根据权利要求12所述的成型体,其中,其为容器。
14. 一种权利要求1至8中任一项所述的聚丙烯多层片材的前驱体,
其中,
其由具有熔点 T_{mF} 的双轴拉伸聚丙烯层F和具有熔点 T_{mN} 的双轴拉伸聚丙烯层N以层F彼此不相邻的方式层叠而成,并且具有未熔接的1个以上的层间。
15. 一种聚丙烯多层片材,其中,其通过权利要求9至11中任一项所述的方法来制造。

聚丙烯多层片材

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯多层片材。

背景技术

[0002] 聚丙烯的拉伸膜用于除了要求高耐热性以外,还要求优异的透明性和机械性能领域,并对进一步提高该特性的技术进行了各种研究。例如,专利文献1公开了从分子量分布等为特定范围且共聚单体和结晶成核剂的含量为特定范围的聚丙烯组合中得到在刚性、透明性、耐热性、均匀拉伸性、低温冲击性和易热成型性的平衡方面极其优异的片材。此外,专利文献2公开了一种由高分子纳米取向晶体材料构成的片材,该高分子纳米取向晶体材料通过在高分子取向熔融液的状态下冷却并使其结晶化,从而以晶体尺寸为纳米级、高分子链高度取向的高分子纳米取向晶体作为主要成分。

[0003] 由于这些片材较薄,因此用途受到限制,如果能够增大其厚度,则可期待扩大至其他用途。关于这一点,专利文献3公开了交替层叠熔点不同的聚丙烯的双轴拉伸膜,制造除了高耐热性之外还具有优异的透明性和机械性能的厚度为0.5~5mm的多层片材。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2018-095698号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2012-096526号公报

[0008] 专利文献3:国际公开第2020/075755号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 专利文献3中记载的多层片材具有优异的刚性,但发明者们得到了以下构思:如果能够进一步提高该多层片材的刚性,则能够进一步扩大聚丙烯的用途。鉴于上述情况,本发明的课题在于提供一种具有高刚性的聚丙烯多层片材。

[0011] 用于解决课题的方案

[0012] 发明者们发现,将无机填充材料的含量不同的2种双轴拉伸聚合物层交替层叠而成的聚丙烯多层片材解决了上述课题,从而完成了本发明。即,上述课题通过以下的本发明来解决。

[0013] (1)一种聚丙烯多层片材,

[0014] 其是一种由具有熔点 T_{mF} 的双轴拉伸聚丙烯层F、和具有熔点 T_{mN} 的双轴拉伸聚丙烯层N交替层叠而成的厚度为0.15~3.0mm的聚丙烯多层片材,

[0015] 其中,

[0016] $T_{mF} > T_{mN}$,

[0017] 总层数为3~11,

[0018] 上述层F由含有作为成分(A)的聚丙烯类树脂和作为成分(B)的无机填充材料的树

脂组合物形成,成分(B)/[成分(A)+成分(B)]的重量比为0.5~60重量%,

[0019] 上述层N由含有作为成分(a)的聚丙烯类树脂和任选的上述成分(B)的树脂组合物形成,

[0020] 成分(B)/[成分(a)+成分(B)]的重量比为0~10重量%。

[0021] (2)根据(1)所述的聚丙烯多层片材,其中,

[0022] 上述成分(A)为由成分(A1)和任选成分(A2)构成的聚丙烯类树脂,

[0023] 上述成分(A1)为100~60重量%的丙烯(共)聚合物,该(共)聚合物含有0~1重量%的源自共聚单体的单元,上述共聚单体选自C2~C10- α 烯烃(但是,C3- α 烯烃除外);

[0024] 成分(A2)为0~40重量%的乙烯- α -烯烃共聚物,该共聚物含有10~90重量%的源自乙烯的单元,

[0025] 成分(A)的MFR(230℃,载荷2.16kg)为0.1~15g/10分钟。

[0026] (3)根据(1)或(2)所述的聚丙烯多层片材,其中,上述成分(a)选自以下成分:丙烯均聚物;丙烯无规共聚物,其包含5重量%以下的选自C2~C10- α 烯烃(但是,C3- α 烯烃除外)的至少一种共聚单体;或者它们的组合。

[0027] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,

[0028] 含有上述层F和层N交替层叠地共挤出的共挤出层,

[0029] 该共挤出层的厚度为0.08~0.50mm,该共挤出层的总数为2~6片。

[0030] (5)根据(1)至(4)中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,上述层F的总厚度DF与上述层N的总厚度DN之比DF/DN为1~30。

[0031] (6)根据(1)至(5)中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,上述无机填充材料为板状无机填充材料。

[0032] (7)根据(6)所述的聚丙烯多层片材,其中,上述板状无机填充材料为滑石。

[0033] (8)根据(1)至(7)中任一项所述的聚丙烯多层片材,其中,上述层F中成分(B)/[成分(A)+成分(B)]的重量比为20~55重量%。

[0034] (9)一种(1)至(8)中任一项所述的聚丙烯多层片材的制造方法,

[0035] 其中,其包括以下工序:

[0036] 工序1,其用于制备前驱体,该前驱体由具有熔点 T_{mF} 的层F和具有熔点 T_{mN} 的层N以层F彼此不相邻的方式层叠而成;和

[0037] 工序2,其用于使加热体与上述前驱体的最外层接触,并对上述片材的层间进行加热熔接;

[0038] $T_{mF} > T_{mN}$ 。

[0039] (10)根据(9)所述的制造方法,其中,

[0040] 上述最外层的熔点 $T_{m_{out}}$ 和上述加热体的温度T满足以下条件:

[0041] $T_{m_{out}} - T \geq 4 (^{\circ}\text{C})$,

[0042] (其中,熔点是使用DSC在从30℃到230℃且升温速度为10℃的条件下进行测定而得到的)。

[0043] (11)根据(9)或(10)所述的制造方法,其中,上述工序1包括以下工序:将上述层F的原料和上述层N的原料共挤出,制备具有多层的共挤出原料片材,使用将其双轴拉伸后得到的材料来制备所述前驱体。

- [0044] (12)一种成型体,其由(1)至(8)中任一项所述的聚丙烯多层片材成型而成。
- [0045] (13)根据(12)所述的成型体,其中,其为容器。
- [0046] (14)一种(1)至(8)中任一项所述的聚丙烯多层片材的前驱体,
- [0047] 其中,
- [0048] 其由具有熔点 T_mF 的双轴拉伸聚丙烯层F和具有熔点 T_mN 的双轴拉伸聚丙烯层N以层F彼此不相邻的方式层叠而成,并且具有未熔接的1个以上的层间。
- [0049] (15)一种聚丙烯多层片材,其中,其通过(9)至(11)中任一项所述的方法来制造。
- [0050] 发明效果
- [0051] 根据本发明,可以提供具有高刚性的聚丙烯多层片材。

附图说明

- [0052] 图1是说明本发明的聚丙烯多层片材的概要的图。
- [0053] 图2是说明本发明的聚丙烯多层片材的制造方法的一个方式的图。
- [0054] 图3是说明本发明的聚丙烯多层片材的制造方法的另一个方式的图。

具体实施方式

[0055] 以下,对本发明进行详细说明。在本发明中,“X~Y”包括其端值,即包括X和Y。在本发明中,片材和膜可以以相同的涵义使用,但有时特别地将厚度为 $150\mu\text{m}$ 以上的膜状部件称为片材,将厚度不足 $150\mu\text{m}$ 的膜状部件称为膜。此外,有时将片材和膜总称为“片状部件”。

[0056] 1. 聚丙烯多层片材

[0057] (1) 厚度

[0058] 本发明的聚丙烯多层片材(以下也简称为“多层片材”)的厚度为 $0.15\sim 3.0\text{mm}$ 。下限值优选为 0.18mm 以上,更优选为 0.20mm 以上。上限值优选为 1.5mm 以下,更优选为 1.0mm 以下,进一步优选为 0.80mm 以下。多层片材的厚度可根据用途适当调整。

[0059] (2) 多层结构

[0060] 本发明的多层片材具有双轴拉伸聚丙烯层F和双轴拉伸聚丙烯层N交替层叠而成的多层结构。以下,双轴拉伸聚丙烯层F也称为“填料层F”,双轴拉伸聚丙烯层N也称为“纯层N”。由于各层间熔接,因此本发明的多层片材为一体化片材。关于该片材的各层间是否熔接而一体化,如专利文献3所述,可以通过利用偏光显微镜观察截面来确认。

[0061] 如后所述,本发明的多层片材中的填料层F来源于该层用的聚丙烯双轴拉伸片状部件,而纯层N来源于该层用的双轴拉伸聚丙烯片状部件。各层也可以独立地由该片状部件构成。该方式如图1(A)所示。在图中,1'是后述的前驱体,F和N是填料层F和纯层N,1是多层片材。对前驱体1'的层间进行熔接而成为本发明的多层片材1。

[0062] 所有层中的至少一部分可以由共挤出层构成,该共挤出层由通过共挤出成型得到的填料层F和纯层N交替层叠而成。该方式如图1(B)所示。在图中,C表示共挤出层,例如C[F/N]是具有填料层F和纯层N这两层的共挤出层。由前驱体1'形成本发明的多层片材1,上述前驱体1'中,在C[F/N]和C[N/F]之间存在3片C[N/F/N]。

[0063] 本发明的多层片材的总层数为 $3\sim 11$ 。通过使总层数在该范围内,在将本发明的多层片材成型为成型体时表现出优异的成型性,即具有优异的成型性。在图1(B)的方式中,多

层片材中的总层数为9。此外,在包含共挤出层的方式中,共挤出层的厚度优选为0.08~0.50mm。此外,共挤出层的总数优选为2~6片,更优选为2~5片,进一步优选为2~4片,特别优选为2~3片。共挤出层的厚度是指C整体的厚度(在图1(B)中用t表示)。在图1(B)的情况下,共挤出层的总数为5片。

[0064] 关于填料层F的总厚度(合计厚度)DF与纯层N的总厚度(合计厚度)DN之比DF/DN,如果值过小,则多层片材的刚性不充分,如果值过大,则多层片材的层间的熔接性不充分。从熔接性与刚性的平衡出发,上述比率优选为1~30,更优选为1~25,进一步优选为4~15。各层的厚度可以相同也可以不同。而且,对各层的厚度进行适当调整,以使上述比率处于上述范围内。填料层F的一层的厚度优选为50 μ m~200 μ m。纯层N的一层的厚度优选为5 μ m~200 μ m。

[0065] 填料层F的熔点 T_{mF} 和纯层N的熔点 T_{mN} 满足 $T_{mF} > T_{mN}$ 的关系。 $T_{mF} - T_{mN}$ 并不受限定,但优选为1 $^{\circ}$ C以上,更优选为10 $^{\circ}$ C以上,进一步优选为25 $^{\circ}$ C以上。此外, $T_{mF} - T_{mN}$ 优选为60 $^{\circ}$ C以下。如果这些熔点过低,则多层片材的刚性和耐热性变得不充分。从该观点出发, T_{mF} 优选为160 $^{\circ}$ C以上,更优选为165 $^{\circ}$ C以上, T_{mN} 优选为100 $^{\circ}$ C以上,更优选为120 $^{\circ}$ C以上,进一步优选为130 $^{\circ}$ C以上。这些熔点通过使用DSC在从30 $^{\circ}$ C至230 $^{\circ}$ C且升温速度10 $^{\circ}$ C/分钟的条件下进行测定而得到。

[0066] (3) 机械性能、耐热性

[0067] 本发明的多层片材以及由多层片材得到的容器等成型体具有优异的机械性能。例如,作为刚性,该片材和成型体具有优选为3000MPa以上、更优选为3500MPa以上、进一步优选为4000MPa以上的拉伸弹性模量(JIS K7161-2)。此外,本发明的多层片材的耐寒冲击性也很优异。例如,本发明的多层片材和成型体具有优选为4.0J以上、更优选为5.0J以上、进一步优选为7.0J以上的表面冲击强度(-30 $^{\circ}$ C、JIS K7211-2)。

[0068] 由本发明的多层片材得到的容器由于耐热性优异,因此可以在宽范围的温度下使用。特别是,该容器的压曲试验中的耐热温度优选为120 $^{\circ}$ C以上,更优选为130 $^{\circ}$ C以上,进一步优选为140 $^{\circ}$ C以上,特别优选为150 $^{\circ}$ C以上。在压曲试验中具有该范围的耐热温度的容器具有优异的微波炉适用性。压曲试验按以下工序实施。

[0069] 1) 将容器以开口部朝下的方式载置在金属等耐热性高的板上,在烘箱中以无载荷状态加热保持1小时。

[0070] 2) 打开烘箱的门后,迅速地在容器上加载载荷(640g),10秒后除去载荷。

[0071] 3) 从烘箱中取出上述板和容器,目视确认容器有无压曲。

[0072] 4) 将容器开始压曲的温度作为耐热温度。

[0073] (4) 表面

[0074] 可以对本发明的多层片材的表面赋予官能团。作为官能团,优选含氧官能团。作为含氧官能团,可列举出羧基、羧酸酯基、酸酐基、羟基、醛基或环氧基等。通过这些官能团,本发明的多层片材与其他材料的密合性提高。

[0075] (5) 各层

[0076] 1) 填料层F

[0077] 填料层F由含有成分聚丙烯类树脂(A)和无机填充材料(B)的树脂组合物形成。

[0078] [聚丙烯类树脂(成分(A))

[0079] 聚丙烯类树脂是指以聚丙烯为主要成分的树脂。构成上述填料层F的聚丙烯类树脂由100~60重量%的成分(A1)和0~40重量%的任选成分(A2)构成。在成分(A2)超过0重量%的情况下,成分(A)可以是将成分(A1)聚合,并在该成分的存在下将成分(A2)聚合而得到的所谓异相共聚物(HECO),也可以是将各自聚合而制备的成分(A1)和成分(A2)混合而成的物质,但从以更少的制造工序得到成分(A)的方面考虑,优选为HECO。

[0080] 成分(A1)是含有0~1重量%的源自共聚单体的单元的丙烯(共)聚合物,该共聚单体选自C2~C10 α -烯烃(但是,C3 α -烯烃除外)。本发明中选自C2~C10- α 烯烃的共聚单体当然不包含C3- α 烯烃。在含有共聚单体的情况下,从经济性的观点出发,优选乙烯。如果该源自共聚单体的单元的量超过上限,则多层片材的刚性有时会降低。从该观点出发,成分(A1)优选不含有源自共聚单体的单元,即丙烯均聚物。或者,在成分(A1)含有源自共聚单体的单元的情况下,其量优选为大于0重量%且为0.5重量%以下。

[0081] 聚丙烯类树脂中,成分(A1)的含量为60~100重量%。如果成分(A1)的含量少,则难以制造聚丙烯类树脂。因此,成分(A1)的上述含量优选为70~100重量%,更优选为75~100重量%。

[0082] 成分(A)的MFR(230℃,载荷2.16kg)为0.1~15g/10分钟。如果MFR超过上限值,则难以制备作为多层片材的原料的双轴拉伸聚丙烯片状部件,此外,如果低于下限值,则难以制造成分(A)。从该观点出发,上述MFR的下限值优选为1g/10分钟以上,更优选为2g/10分钟以上,其上限值优选为10g/10分钟以下,更优选为8g/10分钟以下。

[0083] 任选成分(A2)是含有10~90重量%的源自乙烯的单元的乙烯- α -烯烃共聚物。在源自乙烯的单元低于下限值或超过上限值的情况下,耐寒冲击性降低。从该观点出发,源自乙烯的单元的含量优选为15~85重量%,更优选为20~80重量%。 α -烯烃只要不是乙烯就不受限定,优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯,更优选为丙烯、1-丁烯,进一步优选为丙烯。

[0084] 聚丙烯类树脂中,成分(A2)的含量为0~40重量%。如果成分(A2)的含量过多,则难以制造聚丙烯类树脂。因此,成分(A2)的上述含量优选为0~35重量%,进一步优选为0~30重量%。

[0085] 无机填充材料(成分(B))

[0086] 无机填充材料主要是出于提高材料的刚性的目的而添加的。作为无机填充材料,从物质的观点出发,例如可以举出以下材料。

[0087] 滑石、高岭石、粘土、叶蜡石、透明石膏、硅灰石或云母等天然硅酸或硅酸盐;含水硅酸钙、含水硅酸铝、含水硅酸或无水硅酸等合成硅酸或硅酸盐;沉淀碳酸钙、重质碳酸钙或碳酸镁等碳酸盐;氢氧化铝或氢氧化镁等氢氧化物;氧化锌或氧化镁等氧化物。

[0088] 此外,作为无机填充材料,从形状的观点出发,例如可以举出以下材料。

[0089] 含水硅酸钙、含水硅酸铝、含水硅酸或无水硅酸等合成硅酸或硅酸盐等粉末状填充材料;滑石、高岭石、粘土或云母等板状填充材料;碱性硫酸镁晶须、钛酸钙晶须、硼酸铝晶须、海泡石、PMF(Processed Mineral Filler)、硬硅钙石、钛酸钾或硅磷灰石等晶须状填充材料;玻璃泡或飘尘泡等的气球状填充材料;玻璃纤维等纤维状填充材料。

[0090] 作为该无机填充材料,可以使用1种,也可以合用2种以上。为了提高这些填充材料的分散性,也可以根据需要对无机填充材料进行表面处理。本发明中使用的无机填充材料

不受限定,但从通过促进填料层F中的聚丙烯结晶沿着片材面的方向的取向来提高刚性和耐冲击性的观点出发,优选板状无机填充材料。作为板状无机填充材料,可以使用滑石、高岭石、粘土或云母等公知的材料,但考虑到与聚丙烯类树脂的亲合性或作为原料的采购容易性或经济性等,优选滑石或云母,进一步优选滑石。板状无机填充材料的体积平均粒径优选为1~10 μm ,更优选为2~7 μm 。在体积平均粒径小于上述下限值的情况下,填料层F的刚性有时会降低。在体积平均粒径超过上述上限值的情况下,在拉伸时容易产生断裂,因此难以制备作为多层片材的原料的双轴拉伸片状部件。上述体积平均粒径可以通过激光衍射法(基于JIS R1629)作为体积基准的累积分率的50%直径来测定。

[0091] [成分(A)和(B)的重量比]

[0092] 填料层F中的成分(A)和(B)的重量比如下所示。

[0093] 成分(B)/[成分(A)+成分(B)]=0.5~60重量%

[0094] 如果成分(B)的量少,则多层片材的刚性不充分,如果成分(B)的量多,则难以制造多层片材。从该观点出发,上述重量比优选为5~55重量%,更优选为10~55重量%,进一步优选为20~55重量%。

[0095] 2)纯层N

[0096] 纯层N由含有作为成分(a)的聚丙烯类树脂和任选的上述成份(B)的树脂组合物形成。选择成分(a)以满足上述 T_mF 与 T_mN 之间的关系,优选地选自以下成分:丙烯均聚物(HOMO);丙烯无规共聚物(RACO),其包含5重量%以下的选自C2~C10- α 烯烃(但是,C3- α 烯烃除外)的至少一种共聚单体;或者这些HOMO和RACO的组合。如果源自共聚单体的单元的量过少,则其与层F的熔接性有时会不充分,如果过多,则多层片材的刚性有时会降低。从该观点出发,源自共聚单体的单元的量优选为大于0重量%且为4.5重量%以下。作为共聚单体,优选乙烯(C2- α 烯烃)。

[0097] 构成纯层N的聚合物或树脂组合物的MFR(230 $^{\circ}\text{C}$,载荷2.16kg)优选为1~15g/10分钟,更优选为2~10g/10分钟,进一步优选为3~8g/10分钟。如果MFR过小,则难以制造作为原料的聚丙烯类树脂,或者如果过大,则在双轴拉伸时产生断裂,有时无法稳定地生产多层片材。

[0098] [成分(a)和(B)的重量比]

[0099] 纯层N中的成分(a)和(B)的重量比如下所示。

[0100] 成分(B)/[成分(a)+成分(B)]=0~10重量%

[0101] 特别是在多层片材的制造中,在包括通过共挤出来制备原料片材的工序的情况下,如果原料片材N'(相当于多层片材的纯层N)中的成分(B)的量多,则原料片材的拉伸变得困难,因此上述重量比优选为5重量%以下。上述重量比更优选为小于5重量%,进一步优选为1重量%以下,特别优选为0.5重量%以下,最优选为0重量%。但是,纯层N中的上述重量比小于填料层F中的上述重量比。

[0102] (6)成核剂

[0103] 层F或层N可以由含有成核剂的树脂组合物构成,也可以由不含有成核剂的树脂组合物或聚合物构成。成核剂是用于增加树脂中的结晶成分以提高刚性的添加剂。作为这样的添加剂,可以使用公知的添加剂。从经济的观点出发,相对于聚合物100重量份,成核剂的量优选为1重量份以下。

[0104] (7) 其它添加剂

[0105] 构成填料层F和纯层N的树脂组合物还可以含有抗氧化剂、氯吸收剂、耐热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、内部润滑剂、外部润滑剂、抗粘连剂、抗静电剂、防雾剂、阻燃剂、分散剂、铜抑制剂、中和剂、增塑剂、交联剂、过氧化物、充油、有机颜料或无机颜料等聚烯烃中通常使用的惯用的添加剂。各添加剂的添加量可以为公知的量。此外,在不损害本发明的效果的范围内,也可以含有聚丙烯以外的合成树脂或合成橡胶。该合成树脂或合成橡胶可以为1种,也可以为2种以上。

[0106] (8) 前驱体

[0107] 如后所述,本发明的多层片材优选通过前驱体来制造,该前驱体由上述填料层F和纯层N以层F彼此不相邻的方式层叠而成,且具有未熔接的1个以上的层间。该前驱体的层间熔接形成本发明的多层片材。此外,该前驱体被赋形为所希望的形状,并且层间熔接,由此直接形成成型体。构成前驱体的层的一部分可以由上述共挤出层构成。因此,在一个方式中前驱体的所有层间剥离,在另一个方式中1个以上的层间熔接且1个以上的层间剥离。另一个方式中的层间的熔接起因于共挤出,而并非起因于后述的加热压接。

[0108] 2. 用途

[0109] 本发明的多层片材在面内方向上具有高取向度和特定的高次结构,并且取向度在厚度方向上的依赖性小,因此,轻量并且具有优异的机械性能。此外,因此,本发明的多层片材作为与以往相比厚度薄且重量轻的食品包装材料、容器或盖等是有用的。此外,由于本发明的多层片材是高刚性的,因此作为杂货、日用品、家电部件、玩具部件、家具部件、建材部件、包装部件、工业材料、物流材料、或者农业材料等是有用的。进一步,本发明的多层片材也可以作为钢板的替代品用于汽车部件、电机电子部件、或壳体部件等。

[0110] 特别是,本发明的多层片材由于具有优异的成型性,因此作为食品包装材料或容器等是有用的。该容器等厚度薄,重量轻,具有较宽的使用温度范围。

[0111] 3. 制造方法

[0112] 本发明的多层片材优选通过具备如下工序的方法来制造:工序1,制备填料层F和纯层N以填料层F彼此不相邻的方式层叠而成的前驱体;工序2,使加热体与上述前驱体的最外层接触,并对上述片材的层间进行加热熔接。填料层F的熔点 T_{mF} 和纯层N的熔点 T_{mN} 满足 $T_{mF} > T_{mN}$ 的关系,优选满足 $T_{mF} - T_{mN} \geq 1$ (°C)的关系。由于该熔点差,层间的密合性较好。以下,将参照图2和3对各工序进行说明。在图中,f和n是最终构成层F和层N的树脂组合物。 F'' 和 N'' 是最终构成层F和层N的未拉伸片材(原料片材)。 F' 和 N' 是最终构成层F和层N的双轴拉伸片状部件。 $1'$ 是前驱体,1是多层片材,F是填料层,N是纯层。此外,2是未拉伸片材制备工序,3是拉伸工序,4是层叠工序,5是层间熔接工序。树脂组合物的熔点 T_{mf} 和 T_{mn} 、未拉伸片材的熔点 $T_{mF''}$ 和 $T_{mN''}$ 、双轴拉伸片状部件的熔点 $T_{mF'}$ 和 $T_{mN'}$ 、层的熔点 T_{mF} 和 T_{mN} 具有以下关系。

$$[0113] \quad T_{mf} = T_{mF''}$$

$$[0114] \quad T_{mF'} = T_{mF} = T_{mf} + x \text{ (°C)}$$

$$[0115] \quad T_{mn} = T_{mN''}$$

$$[0116] \quad T_{mN'} = T_{mN} = T_{mn} + y \text{ (°C)}$$

[0117] x和y随拉伸状态等而发生变化,但各自独立地优选为1~10°C,更优选为约2~7

°C。

[0118] (1) 工序1

[0119] 在本工序中,准备上述前驱体。构成前驱体的层的一部分可以由上述共挤出层构成。前驱体的所有层均未熔接、或者为部分熔接。

[0120] 本工序例如可以通过分别准备填料层F用的双轴拉伸聚丙烯片状部件F'和纯层N用的双轴拉伸聚丙烯片状部件N'并将它们交替层叠来实施。例如,可以如F'/N'/•••/F'这样层叠来制备前驱体1'。在该情况下,优选所有层之间不熔接。从提高得到的多层片材的耐热性的观点出发,两侧的最外层优选为F'。

[0121] 本工序的一个方式如图2所示。在本实施方式中,分别准备双轴拉伸聚丙烯片状部件F'和N',并将其交替层叠来制备前驱体1'。此时,在这种情况下,优选所有层之间未熔接,但是也可以1个或几个层间熔接。从提高得到的片材的耐热性的观点出发,两侧的最外层优选为双轴拉伸聚丙烯片状部件F'。

[0122] 双轴拉伸聚丙烯片状部件N'可以通过公知的方法来制备。例如,可以由原料树脂组合物n制备原料片材(未拉伸聚丙烯片状部件N''),并用公知的方法将其双轴拉伸,得到双轴拉伸聚丙烯片状部件N'。原料片材的厚度优选超过0.15mm,其上限不受限定,但从操作容易性等观点出发,优选为6mm以下。双轴拉伸时的温度不受限定,但优选在(TmN''-10°C)~TmN''的范围内。

[0123] 双轴拉伸聚丙烯片状部件F'也可以以与双轴拉伸聚丙烯片状部件N'相同的方法进行制造,但由于含有较多的无机填充材料,因此优选将双轴拉伸时的温度V设定为满足以下关系。

[0124] $-3 \leq V - TmF'' \leq 3$

[0125] TmF''是原料片材的熔点(°C)。在从30°C到230°C且升温速度为10°C/分钟的条件下进行DSC测定,求出树脂组合物的熔点Tmf,根据上述的Tmf=TmF''的关系求出TmF''。

[0126] 原料片材的厚度优选超过0.15mm,其上限不受限定,但从操作容易性等观点出发,优选为6mm以下。此外,从刚性的观点出发,对于一个轴,拉伸倍率优选为4~6倍。一个轴的倍率和另一个轴的倍率可以相同,也可以不同。两轴优选正交。

[0127] 本工序优选使用具有层F和层N的共挤出片状部件来实施。由此,能够简化工序2。该方式如图3所示。具体而言,通过将层F的原料和层N的原料共挤出来制备具有多个层的共挤出原料片材C'',通过对其进行双轴拉伸来制备共挤出双轴拉伸片状部件C'。优选地,对共挤出原料片材C''进行双轴拉伸时的温度V以满足上述关系的方式进行选择。接着,通过将共挤出双轴拉伸片状部件C'彼此、或者将共挤出双轴拉伸片状部件C'和上述的双轴拉伸片状部件F'或N'层叠,由此来制备前驱体1'。在这种情况下,前驱体1'中的共挤出层的总数不受限定,优选为2~6片。共挤出双轴拉伸片状部件C'的厚度优选为0.08~0.50mm,进一步优选为0.10~0.50mm。

[0128] 如图3所示,可以由共挤出双轴拉伸片状部件C'、双轴拉伸片状部件F'和双轴拉伸片状部件N'得到前驱体,由此制造多层片材。

[0129] 前驱体:F'/C'[N/F/N]/F'

[0130] 多层片材:F/N/F/N/F

[0131] 在该前驱体中,F'和C'的层间未熔接。

[0132] 此外,通过如下所述的前驱体,中央的N层之间熔接而得到3层的多层片材。

[0133] 前驱体:C' [F/N]/C' [N/F]

[0134] 多层片材:F/N/F

[0135] 或者,通过使用了共挤出3层双轴拉伸片状部件的前驱体,中央的2个N层之间熔接而形成5层的多层片材。

[0136] 前驱体:C' [F/N]/C' [N/F/N]/C' [N/F]

[0137] 多层片材:F/N/F/N/F

[0138] 单层双轴拉伸片状部件和共挤出双轴拉伸片状部件中的每一个都可以沿任意方向放置。通过该放置方法,能够调整多层片材面内的取向方向。

[0139] (2) 工序2

[0140] 在本工序(图2和图3中的5)中,使加热体与上述多层片材的前驱体1'的最外层接触并对各层间进行加热熔接。最外层的熔点 $T_{m_{out}}$ 与上述加热体的温度 T 优选满足 $T_{m_{out}} - T \geq 4$ (°C)的关系。当满足该关系时,层间能够良好地熔接。从该观点出发,该温度差更优选为6°C以上。该温度差的上限没有限定,但从聚丙烯的制造上的观点出发,优选为40°C以下,更优选为30°C以下。 T 可以用任意的的方法测定,但优选使用辐射温度计等非接触型温度计进行测定。 $T_{m_{out}}$ 相当于配置于最外层的层的熔点。该熔点被定义为通过DSC在升温速度10°C/分钟条件下从30°C至230°C进行测定而得到的溶解曲线的峰值温度。

[0141] 温度 T 优选满足 $T_{mF} \geq T \geq T_{mN}$ 的关系,更优选满足 $T_{mF} \geq T \geq T_{mN} + 10$ (°C)的关系。如果 T 超过上限,则层叠体熔接,机械性能可能会降低。此外,如果 T 小于下限值,则层间无法充分熔接,机械性能可能会降低。作为具体的加热体的温度,优选为约120~190°C,更优选为140~170°C,进一步优选为150~165°C。

[0142] 本工序优选使用加热辊作为加热体连续实施。具体而言,使上述多层片材的前驱体通过加热后的2根辊之间而使层间熔接。也可以将2根辊设为1组,将组合了2组以上的辊的加热辊用作加热体进行熔接。可以适当调整此时施加的压力。该辊轧成型中的卷取速度没有限定,但优选为约0.05~10m/分钟。

[0143] 作为辊轧成型以外的方法,可举出压接成型、熔接成型等。此外,在对片状部件进行加热熔接时,为了在抑制热收缩的同时进一步促进取向,优选进行加压。此时的压力随着熔接温度而调整。在工序2中,优选使施加在层叠体上的载荷为2.0MPa以下。如果施加超过该值的载荷,则刚性可能会降低。

[0144] (3) 其他工序

[0145] 本发明的制造方法也可以还具备对在之前工序中得到的多层片材进行冷却等公知的工序。冷却方法没有限定,但可以列举出在室温下自然冷却的方法、在室温或10~20°C下进行冷压的方法等。

[0146] 本发明的多层片材由于层间的密合性良好,层间几乎不存在不连续性。因此,能够作为一体化片材进行处理。在以往的方法中得到厚度为0.20mm以上的双轴拉伸多层片材,从成本等观点出发这在工业上是不现实的,但根据本发明,能够工业化制造厚度为0.15mm以上且具有两个方向以上的取向的多层片材。

[0147] 通过与目的相应的方法对本发明的多层片材进行成型(也包括赋形为期望的形状),能够得到各种成型体。作为成型方法,可列举出已知的压制成型、热板成型、拉伸成型、

压延成型、拉深加工成型、压接成型、熔接成型、真空成型、压空成型或真空压空成型等。此外,出于装饰性、表面改性等目的,也可以将特殊膜粘贴在本发明的多层片材的最外面。作为粘贴的膜,例如可以列举出防雾膜、低温密封膜、粘接性膜、印刷膜、压花加工膜或蒸煮膜等。最外面的膜的厚度没有特别限制,但如果过厚,则有可能损害多层片材的特性,此外,由于特殊膜通常成本高,在经济上也不优选,因此优选膜的厚度较薄。在工序2中,也可以在配置于最外层的片状部件的表面上层叠特殊膜。

[0148] 此外,也可以对本发明的多层片材实施涂装,制成在该片材上具有涂膜的涂装片材。涂膜的种类没有限定,通常只要是涂装领域中使用的涂膜就没有限定。然而,在本发明中,优选在车身涂装中使用的涂膜。作为优选的涂膜,可列举出环氧系涂膜、氨基甲酸酯系涂膜或聚酯系涂膜等。根据需要,也可以设置下层涂膜(底漆涂膜)、中层涂膜或上层涂膜(透明涂膜)。当将本发明的多层片材作为用于实施涂布的片材(涂布片材)时,优选实施涂装的面具有官能团。

[0149] (4)官能团的赋予

[0150] 对本发明的多层片材的表面赋予官能团的方法没有限定。例如,通过将该片材用于等离子体处理和电晕处理,能够对表面赋予含氧官能团。或者,准备具有官能团的聚丙烯膜,在上述工序1中以该含官能团的膜成为最外层的方式制备前驱体,由此也能够对多层片材的表面赋予含氧官能团。

[0151] 具有含氧官能团的聚丙烯膜可以通过将马来酸酐改性聚丙烯或环氧改性聚丙烯等公知的聚丙烯成型为膜而得到。该含官能团的膜的厚度没有限定,优选小于150 μm 。此外,该含官能团的膜可以进行双轴拉伸,也可以不进行双轴拉伸。在层叠工序中,可以将具有官能团的聚丙烯膜和不具有官能团的聚丙烯片材同时层叠,也可以预先将不具有官能团的聚丙烯片材层叠而制造层叠片材,并在该片材的表面层叠具有官能团的聚丙烯膜。但是,若考虑到作业性,优选同时进行层叠的方法。

[0152] [实施例]

[0153] 1.双轴拉伸片状部件的制备

[0154] 表1所示的各双轴拉伸片状部件如下制备。

[0155] [聚合物1]

[0156] 根据欧洲专利第674991号公报的实施例1中记载的方法制备用于聚合的固体催化剂。该固体催化剂是通过上述专利公报中记载的方法在 MgCl_2 上负载Ti和作为内部供体的邻苯二甲酸二异丁酯而得到的。使该固体催化剂(1)与三乙基铝(TEAL)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)以TEAL相对于固体催化剂的重量比为11、TEAL/DCPMS的重量比为10的量在-5 $^{\circ}\text{C}$ 下接触5分钟。将得到的催化剂体系在液体丙烯中以悬浮状态在20 $^{\circ}\text{C}$ 下保持5分钟,由此进行预聚合。将得到的预聚合物导入聚合反应器后,导入氢气和丙烯,将聚合温度和氢气浓度分别设为75 $^{\circ}\text{C}$ 和0.23摩尔%,通过调整压力获得作为丙烯均聚物的聚合物1。

[0157] [树脂组合物(a)]

[0158] 相对于60重量份的聚合物1,混配40重量份的滑石(Neolite兴产株式会社制Neo滑石UNI05(通过激光衍射法测定的体积平均粒径:5 μm)、0.2重量份的抗氧化剂(BASF公司制B225)以及0.05重量份的中和剂(淡南化学工业株式会社制硬脂酸钙),用亨舍尔混合机搅拌1分钟后进行混合。使用Nakatani机械株式会社制NVC ϕ 50mm单螺杆挤出机,在料筒温度

230℃下将该混合物熔融混炼,将挤出的线料在水中冷却后,用造粒机切割,得到颗粒状的树脂组合物(a)。树脂组合物(a)的MFR(温度230℃、载荷2.16kg)为7.0g/10分钟。

[0159] [聚合物2]

[0160] 使上述固体催化剂(1)与TEAL和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)以TEAL相对于固体催化剂的重量比为11、TEAL/DCPMS的重量比为3的量在-5℃下接触5分钟。将得到的催化剂体系在液体丙烯中以悬浮状态在20℃下保持5分钟,由此进行预聚合。将得到的预聚合物导入聚合反应器后,导入氢、丙烯、以及乙烯。然后,在聚合温度75℃、氢浓度0.44摩尔%、乙烯浓度1.07摩尔%下调整聚合压力,由此得到作为丙烯-乙烯共聚物的聚合物2。

[0161] [树脂组合物(b)]

[0162] 相对于100重量份聚合物2,混配抗氧化剂(BASF公司制B225)0.2重量份和中和剂(淡南化学工业株式会社制硬脂酸钙)0.05重量份,用亨舍尔混合机搅拌1分钟进行混合。使用Nakatani机械株式会社制NVC φ 50mm单螺杆挤出机,在料筒温度230℃下将该混合物熔融混炼,将挤出的线料在水中冷却后,用造粒机切割,得到颗粒状的树脂组合物(b)。树脂组合物(b)包含4.0重量%的源自乙烯的单元,MFR(温度230℃、载荷2.16kg)为7.5g/10分钟。

[0163] [树脂组合物(c)]

[0164] 相对于99.7重量份聚合物2,混配上述滑石0.3重量份、抗氧化剂(BASF公司制B225)0.2重量份和中和剂(淡南化学工业株式会社制硬脂酸钙)0.05重量份,用亨舍尔混合机搅拌1分钟进行混合。使用Nakatani机械株式会社制NVC φ 50mm单螺杆挤出机,在料筒温度230℃下将该混合物熔融混炼,将挤出的线料在水中冷却后,用造粒机切割,得到颗粒状的树脂组合物(c)。树脂组合物(c)包含4.0重量%的源自乙烯的单元,MFR(温度230℃、载荷2.16kg)为7.5g/10分钟。

[0165] [聚合物3]

[0166] 上述固体催化剂(1)与TEAL及环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)以TEAL相对于固体催化剂的重量比为8、TEAL/CHMMS的重量比为8的量在-5℃下接触5分钟。将得到的催化剂体系在液体丙烯中以悬浮状态在20℃下保持5分钟,由此进行预聚合,将由此得到的催化剂作为预聚合催化剂。

[0167] 将获得的预聚合催化剂导入聚合反应器,供给丙烯作为单体,并且供给作为分子量调节剂的氢使得聚合反应器内的氢浓度为0.041摩尔%。通过将聚合温度设为75℃并调整聚合压力来得到丙烯均聚物(聚合物3)。

[0168] [树脂组合物(d)]

[0169] 相对于100重量份聚合物1,混配抗氧化剂(BASF公司制B225)0.2重量份和中和剂(淡南化学工业株式会社制硬脂酸钙)0.05重量份,用亨舍尔混合机搅拌1分钟进行混合。使用Nakatani机械株式会社制NVC φ 50mm单挤出机,在料筒温度230℃下将该混合物熔融混炼,将挤出的线料在水中冷却后,用造粒机切割,得到颗粒状的树脂组合物(d)。树脂组合物(d)的MFR(温度230℃、载荷2.16kg)为7.0g/10分钟。

[0170] [树脂组合物(e)]

[0171] 相对于100重量份聚合物3,混配BASF公司制B225 0.2重量份作为抗氧化剂、混配淡南化学工业株式会社制硬脂酸钙0.05重量份作为中和剂、以及壬糖醇系成核剂(milliken公司制Millad NX8000J)0.05重量份,用亨舍尔混合机搅拌1分钟进行混合。使用

Nakatani机械株式会社制NVC挤出机,在料筒温度230℃下熔融混炼,将挤出的线料在水中冷却后,用造粒机切割,得到颗粒状的树脂组合(e)。树脂组合(e)的MFR(温度230℃、载荷2.16kg)为3.0g/10分钟。

[0172] [双轴拉伸片材A]

[0173] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下由树脂组合(a)得到厚度3.8mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。接着,使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV)在160℃对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度0.15mm的双轴拉伸片材A。

[0174] [双轴拉伸片材B]

[0175] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下由树脂组合(b)得到厚度3.8mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV)在140℃下对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度0.15mm的双轴拉伸片材B。

[0176] [双轴拉伸片材C]

[0177] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下由树脂组合(c)得到厚度3.8mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV)在140℃下对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度0.15mm的双轴拉伸片材C。

[0178] [双轴拉伸片材AB、双轴拉伸膜AB]

[0179] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下,在接触辊侧共挤出树脂组合(a),在流延辊侧共挤出树脂组合(b),得到厚度3.8mm和2.5mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV),在165℃下对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度为0.15mm的共挤出的双轴拉伸片材AB、以及厚度为0.10mm的共挤出的双轴拉伸膜AB。树脂组合(a)/树脂组合(b)的厚度比为91/9。

[0180] [双轴拉伸片材BA、双轴拉伸膜BA]

[0181] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下,在接触辊侧共挤出树脂组合(b),在流延辊侧共挤出树脂组合(a),得到厚度3.8mm和2.5mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV),在165℃下对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度为0.15mm的共挤出的双轴拉伸片材BA、以及厚度为0.10mm的共挤出的双轴拉伸膜BA。树脂组合(b)/树脂组合(a)的厚度比为9/91。

[0182] [双轴拉伸片材AC]

[0183] 除了使用树脂组合(c)代替树脂组合(b)以外,以与双轴拉伸片材AB相同的方法制造双轴拉伸片材AC。

[0184] [双轴拉伸片材CA]

[0185] 除了使用树脂组合(c)代替树脂组合(b)以外,以与双轴拉伸片材BA相同的方法制造双轴拉伸片材CA。

[0186] [双轴拉伸片材BAB]

[0187] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下按照树脂组合物(b)/树脂组合物(a)/树脂组合物(b)的方式共挤出,得到厚度3.8mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV)在165℃下对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度0.15mm的共挤出的双轴拉伸片材BAB。厚度比为8/84/8。

[0188] [双轴拉伸片材D]

[0189] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下由树脂组合物(d)得到厚度5.0mm的原料片材(大小10cm \times 10cm以上)。接着,使用膜拉伸装置(Bruckner公司制KARO-IV)在160℃下对该原料片材进行同时双轴拉伸(5倍 \times 5倍),得到厚度0.20mm的双轴拉伸片材D。

[0190] [无拉伸片材E]

[0191] 使用25mm ϕ 3种3层膜·片材成型机(Thermo Plastics工业株式会社制),在成型温度230℃下由树脂组合物(e)得到厚度0.20mm的无拉伸片材E(大小10cm \times 10cm以上)。

[0192] 树脂组合物的物性及双轴拉伸片状部件的物性如表1及表2所示。

[0193] 2. 多层片材及容器的制造

[0194] [实施例1]

[0195] 将双轴拉伸片材AB和双轴拉伸片材BA按此顺序层叠,制备两侧的最外层为双轴拉伸片材A的前驱体。使用辊成型机(TOKUDEN株式会社制感应发热夹套辊,型号JR-D0-W,辊径200mm ϕ \times 2根,辊面长410mm)作为加热体,对该前驱体的各层间进行加热熔接而制造作为层叠体的多层片材。成型条件如表3所示。

[0196] 将多层片材切成250mm见方,使用株式会社胁坂工程制造的小型真空压空成型机(型号FVS-500型),在上下加热器设定温度360℃、加热时间36秒、压空压力0.6MPa的条件下,成型为托盘状的容器。作为成型体的容器的形状为长度130mm、宽度100mm、深度25.4mm,平坦部(底部)的长度为90mm、宽度为60mm,厚度为多层片材的厚度的0.95倍。此时,按照容器的长度方向为片材的MD的方式进行成型。对多层片材及容器进行了如后所述的评价。在容器的刚性、耐寒冲击性、透明性的测定中,使用从平坦部(底部)采集的试验片。

[0197] [实施例2]

[0198] 将双轴拉伸片材AB、BAB、BA按此顺序层叠,制备两侧的最外层为双轴拉伸片材A的前驱体。以与实施例1相同的方法制造多层片材及容器,并进行评价。

[0199] [实施例3]

[0200] 将双轴拉伸片材AB、BAB、BAB、BA按此顺序层叠,制备两侧的最外层为双轴拉伸片材A的前驱体。以与实施例1相同的方法制造多层片材及容器,并进行评价。

[0201] [实施例4]

[0202] 将双轴拉伸片材AB、BAB、BAB、BA按此顺序层叠,制备两侧的最外层为双轴拉伸片材A的前驱体。将该前驱体切成250mm见方,使用株式会社胁坂工程制造的小型真空压空成型机(型号FVS-500型),在上下加热器设定温度360℃、加热时间36秒、压空压力0.6MPa的条件下,成型为托盘状的容器。容器的形状与实施例1中制造的容器的形状相同。

[0203] [实施例5]

[0204] 除了使用双轴拉伸片材AC代替双轴拉伸片材AB、使用双轴拉伸片材CA代替双轴拉

伸片材BA以外,以与实施例1相同的方法制造多层片材及容器,并进行评价。

[0205] [实施例6]

[0206] 除了使用双轴拉伸膜AB代替双轴拉伸片材AB、使用双轴拉伸膜BA代替双轴拉伸片材BA以外,以与实施例1相同的方法制造多层片材及容器,并进行评价。

[0207] [比较例1]

[0208] 仅仅使用双轴拉伸片材A,并以与实施例1相同的方法制造比较用片材及容器,并进行评价。

[0209] [比较例2、3]

[0210] 除了改变加热辊温度以外,以与实施例2相同的方法制造比较用片材及容器,并进行评价。比较例2中得到的多层片材的层间未充分熔接。在比较例3中,由于通过使用拉伸辊而使各层熔解,因此在得到的片材中无法确认多层结构。

[0211] [比较例4]

[0212] 除了改变双轴拉伸片材BAB的片数以外,以与实施例2相同的方法制造比较用片材及容器,并进行评价。

[0213] [比较例5]

[0214] 仅仅使用双轴拉伸片材D,并以与实施例1相同的方法制造比较用片材及容器,并进行评价。

[0215] [参考例1]

[0216] 使用无拉伸片材E,并以与实施例1相同的方法制造参考用片材及容器,并进行评价。

[0217] [表1]

	树脂组合物 (a)	树脂组合物 (b)	树脂组合物 (c)	树脂组合物 (d)	树脂组合物 (e)
主层/粘接层	主层用	粘接层用	粘接层用	粘接层用	参考例(无拉伸片材)用
聚合物种类	聚合物 1 HOMO	聚合物 2 RACO	聚合物 2 RACO	聚合物 1 HOMO	聚合物 3 HOMO
成分(A1)中源自乙烯的单元含量[重量%]	0.0	-	-	0.0	0.0
[0218] 成分(A2)[重量%]	0	0	0	0	0
成分(a)中源自乙烯的单元含量[重量%]	-	4.0	4.0	-	-
聚合物混配量[重量份]	60	100	99.7	100	100
滑石混配量[重量份]	40	0	0.3	0	0
MFR(230° C, 2.16kg)[g/10分钟]	7.0	7.5	7.5	7.0	3.0
Tmf(° C)	164	-	-	-	-
Tmn(° C)	-	138	138	164	164

[0219] [表2]

[0220]

	双轴拉伸片状部件・无拉伸片状部件											
	A	B	C	AB		BA		AC	CA	BAB	D	E
	单层挤出 (a)	单层挤出 (b)	单层挤出 (c)	2种双层共挤出 (a)/(b)		2种双层共挤出 (b)/(a)		2种双层共挤出 (a)/(c)	2种层共挤出 (c)/(a)	2种3层共挤出 (b)/(a)/(b)	单层挤出 (d)	单层挤出 (e)
原料片材厚度 (mm)	3.8	3.8	3.8	3.8	2.5	3.8	2.5	3.8	3.8	3.8	5.0	0.20
厚度比(层 1/层 2、层 1/层 2/层 1)	-	-	-	91/9	91/9	9/91	9/91	91/9	9/91	8/84/8	-	-
双轴拉伸片状部件的厚度[1片] (mm)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.15	0.10	0.15	0.15	0.15	0.20	-
双轴拉伸温度(°C)	160	140	140	165	165	165	165	165	165	165	160	-
双轴拉伸倍率	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	-
T _{mF} ' (°C)	169	-	-	169	169	169	169	169	169	169	-	-
T _{mN} ' (°C)	-	140	140	140	140	140	140	140	140	140	169	-
T _{mF} ' - T _{mN} ' (°C)	-	-	-	29	29	29	29	29	29	29	-	-

[0221] [表3-1]

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
结构	AB/BA	AB/BAB/BA	AB/BAB/BA B/BA	AB/BAB/BA B/BA	AC/CA	AB/BA
总层数	3	5	7	7	3	3
双轴拉伸片状部件的片数	2	3	4	4	2	2
前驱体的总厚度(mm)	0.30	0.45	0.60	0.60	0.30	0.20
层F与层N的总厚度之比(DF/DN)	10	7.8	7.0	7.0	10	10
加热辊温度 T(°C)	155	155	155	省略多层 片材的制 作	155	155
加热辊成型卷取速度(m/分钟)	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1
T _{mF} (°C)	169	169	169		169	169
T _{mN} (°C)	140	140	140		140	140
T _{mF} -T _{mN} (°C)	29	29	29		29	29
T _{m_{out}} -T	14	14	14		14	14
多层片材的厚度(mm)	0.30	0.45	0.60	(0.60)	0.30	0.20
多层片材的刚性						
拉伸弹性模量(MPa)	4500	4300	3900	-	4500	4500
多层片材的耐寒冲击性						
表面冲击强度(-30°C)(J)	8.0	8.8	9.0	-	8.0	5.3
容器成型温度(°C)	165	165	165	165	165	165
容器的厚度(mm)	0.29	0.43	0.57	0.57	0.29	0.19
容器的刚性						
弯曲弹性模量(MPa)	4700	4500	4100	3300	4700	4700
容器的耐寒冲击性						
表面冲击强度(-30°C)(J)	8.4	9.4	9.5	4.4	8.4	7.5
容器的耐热性						
压曲试验的耐热温度(°C)	139	148	160	143	139	125
容器有无分层剥离	无	无	无	无	无	无

[0222]

[0223] [表3-2]

	比较例					参考例
	1	2	3	4	5	无拉伸片材
结构	A	AB/BAB/BA	AB/BAB/BA	AB/BAB/... /BAB/BA	D	E
总层数	1	5	5	15	1	
双轴拉伸片状部件的片数	1	3	3	8	1	1 ¹⁾
前驱体的总厚度(mm)	0.15	0.45	0.45	1.20	0.20	0.20 ²⁾
层 F 与层 N 的总厚度之比(DF/DN)	-	7.8	7.8	6.0	-	-
加热辊温度 T(°C)	155	135	175	155	155	-
加热辊成型卷取速度(m/分钟)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
T _{mF} (°C)	169	169	169	169	-	-
T _{mN} (°C)	-	140	140	140	169	-
T _{mF} -T _{mN} (°C)	-	29	29	29	-	-
T _{m, out} -T	14	34	-6	14	14	-
[0224] 多层片材的厚度(mm)	0.15	0.45	0.45	1.20	0.22	0.20 ²⁾
多层片材的刚性						
拉伸弹性模量(MPa)	4000	2600	2400	3300	2200	1300 ²⁾
多层片材的耐寒冲击性						
表面冲击强度(-30°C)(J)	1.4	0.9	1.4	11	0.5	0.1 ²⁾
容器成型温度(°C)	165	165	165	165	165	165
容器的厚度(mm)	0.14	0.43	0.43	1.14	0.19	0.19
容器的刚性						
弯曲弹性模量(MPa)	4100	2700	2500	3400	2200	1370
容器的耐寒冲击性						
表面冲击强度(-30°C)(J)	1.5	1.0	1.5	12	3.0	0.1
容器的耐热性						
压曲试验的耐热温度(°C)	124	122	105	165	113	90
容器有无分层剥离	无	有	无	有	无	无

[0225] 1) 无拉伸片材的片数

[0226] 2) 无拉伸片材的物性

[0227] 3. 评价

[0228] (1) MFR

[0229] 对于聚合物,向试样5g中添加0.05g的本州化学工业株式会社制造的H-BHT,通过干混合使其均匀化后,根据JIS K7210-1,在温度为230°C、载荷为2.16kg的条件下进行测定。对于树脂组合物,根据JIS K7210-1,在温度230°C和载荷2.16kg的条件下进行测定。

[0230] (2) 聚合物中所含的源自乙烯的单元含量(重量%)

[0231] 对于溶解于1,2,4-三氯苯/氘代苯的混合溶剂中的试样,使用Bruker公司制 AVANCE III HD400 (¹³C共振频率100MHz),在测定温度120°C、翻转角45度、脉冲间隔7秒、试样转速20Hz、累积次数5000次的条件下得到¹³C-NMR的光谱。使用上述得到的光谱,通过M.Kakugo, Y.Naito, K.Mizunuma and T.Miyake, Macromolecules, 15, 1150-1152 (1982) 的文献中记载的方法,求出聚合物中所含的源自乙烯的单元含量(重量%)。

[0232] (3) 基于DSC的熔点

[0233] 从树脂组合物颗粒或双轴拉伸片状部件取样约5mg,用电子天平称量后,用差示热

分析仪(DSC) (TA Instruments公司制Q-200)在30℃下保持5分钟后,以10℃/分钟的升温速度加热至230℃,得到熔解曲线。将熔解曲线的峰值温度作为熔点。当各层中观察到多个熔点峰时,将最大峰的温度作为熔点。

[0234] (4)刚性(拉伸弹性模量、弯曲弹性模量)

[0235] 由得到的片材对JIS K7139中规定的类型A2的多用途试验片进行机械加工,根据JIS K7161-2,使用株式会社岛津制作所制造的精密万能试验机(Autograph AG-X10kN),在温度23℃、相对湿度50%、试验速度1mm/分钟条件下测定拉伸弹性模量。此外,对容器的平坦部(底部)进行切削,得到JIS K7139中规定的类型B3的试验片(宽10mm,长80mm)。使用株式会社岛津制作所制造的精密万能试验机(Autograph AG-X 10kN),在温度23℃、相对湿度50%、支点间距离64mm、试验速度2mm/分钟条件下测定弯曲弹性模量。

[0236] (5)耐寒冲击性(面冲击强度)

[0237] 对于得到的片材,根据JIS K7211-2,使用株式会社岛津制作所制造的Hydroshot HITS-P10,在调整为-30℃的槽内,在开有内径40mm ϕ 的孔的支撑台上放置测定用试验片,使用内径76mm ϕ 的试样按压件进行固定后,用具有半球状的击打面的直径12.7mm ϕ 的撞击器,以1m/秒的冲击速度击打试验片,求出穿孔能量(J)。将4个测定用试验片各自的穿孔能量的平均值作为面冲击强度。此外,由容器的底部制作相同形状的试验片,在相同条件下评价容器的表面冲击强度。

[0238] (6)容器的剥离状态

[0239] 目视观察容器,评价有无剥离。

[0240] (7)容器的耐热性

[0241] 将托盘状的容器以开口部与铝板接触的方式载置在铝板上,在设定为各温度的烘箱中以无载荷状态保持1小时。打开烘箱的门后,迅速地在容器上加载载荷(640g)。10秒后除去载荷,从烘箱中取出铝板和容器,目视确认容器有无压曲。测定容器开始压曲的温度(压曲试验的耐热温度)并评价耐热性。

[0242] 显而易见,本发明的多层片材具有优异的透明性和机械性能,并且可以形成具有优异的透明性和机械性能的成型体。

[0243] 符号说明

[0244] 1多层片材

[0245] F填料层F

[0246] N纯层N

[0247] 1'前驱体

[0248] F'双轴拉伸聚丙烯片状部件

[0249] N'双轴拉伸聚丙烯片状部件

[0250] f构成层F的树脂组合物

[0251] n构成层N的树脂组合物

[0252] F''未拉伸聚丙烯片材(原料片材)

[0253] N''未拉伸聚丙烯片材(原料片材)

[0254] C'双轴拉伸共挤出片状部件

[0255] 2未拉伸片材制备工序

- [0256] 3拉伸工序
- [0257] 4层叠工序
- [0258] 5层间熔接工序。

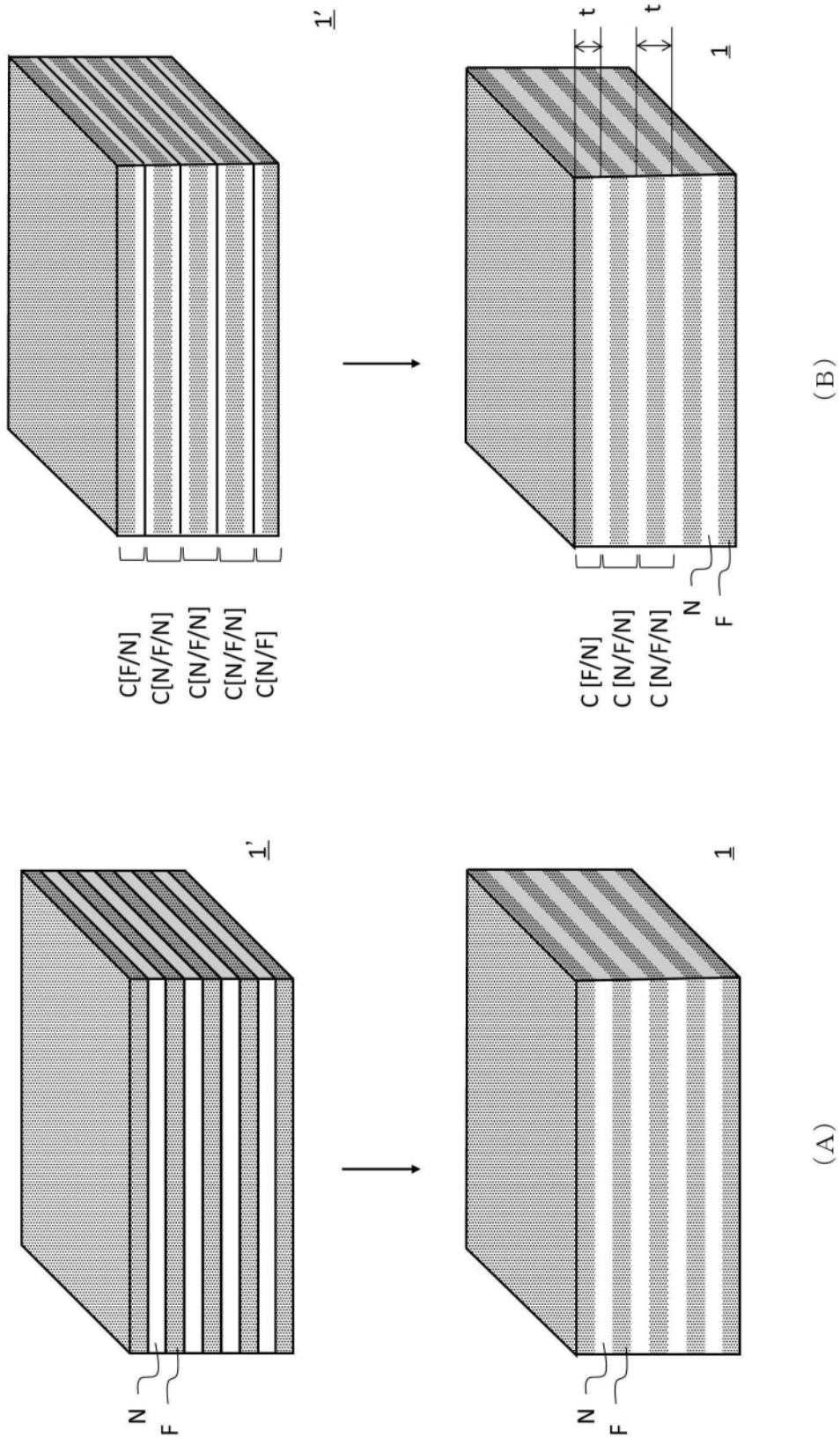


图1

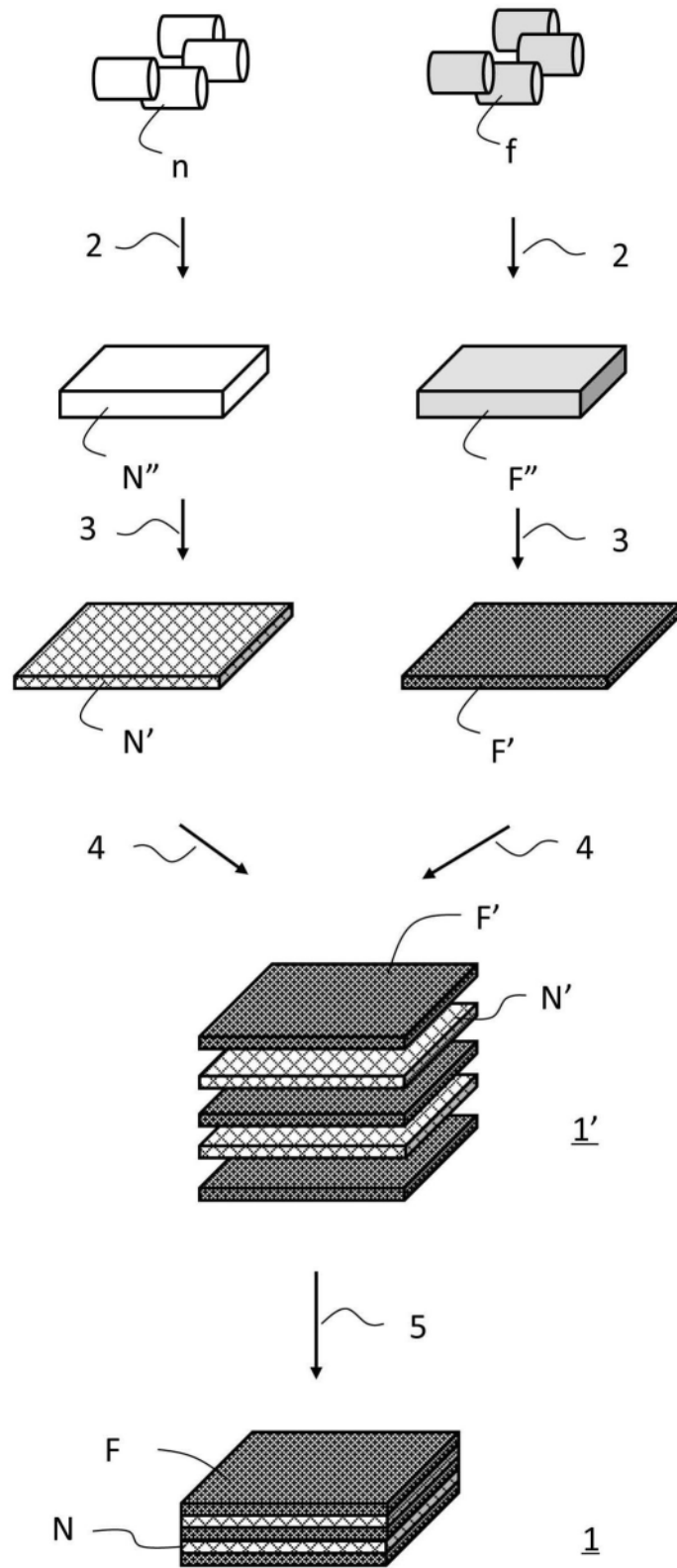


图2

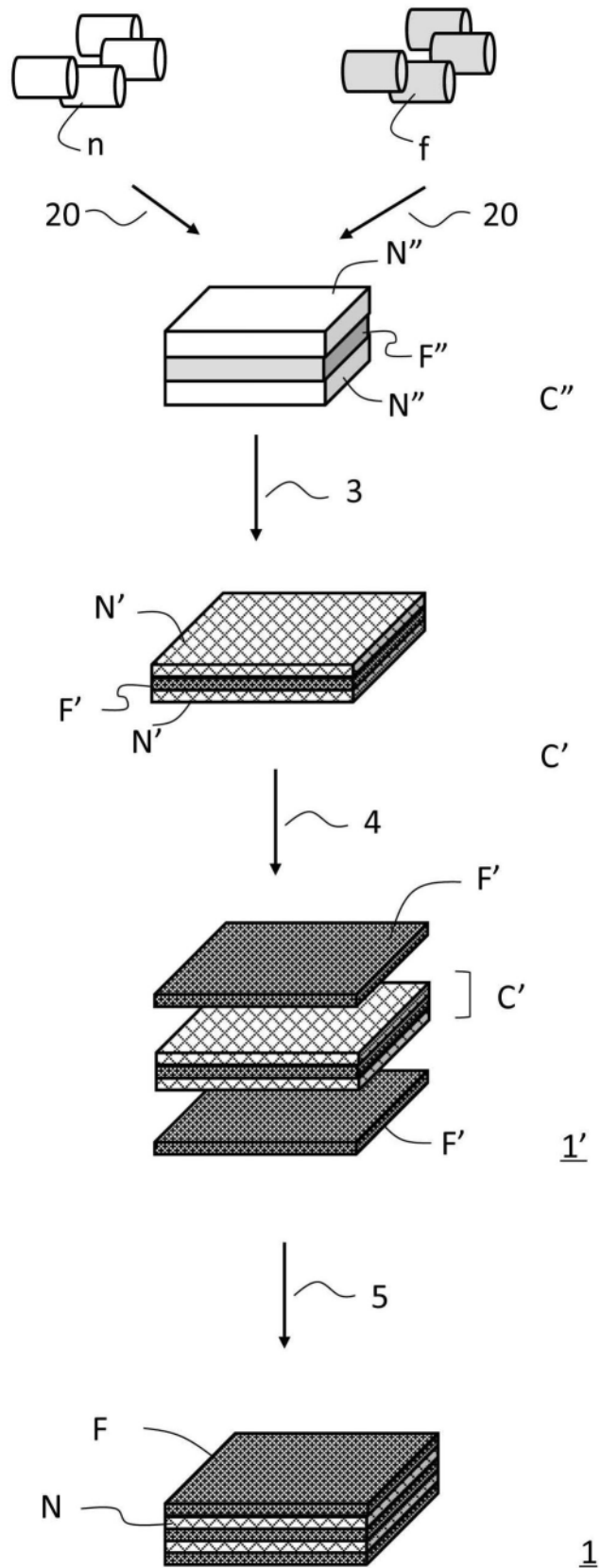


图3