



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117120523 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 24

(21) 申请号 202280025592.5

(22) 申请日 2022.01.20

(30) 优先权数据

2021-057873 2021.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002029 2022.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/209190 JA 2022.10.06

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 井上直 金坂将 桑崎直人

高野真幸

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

膜、膜的制造方法以及丙烯系聚合物组合物

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种膜,在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量)、在TD方向上具有较低的加热收缩率,并且在制造时的TD方向的均匀拉伸性比较优异。所述膜含有丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物,且满足下式(I)等。 $-0.35 < B0^{MD} - B0^{TD} < 1.00 \dots$
(I) $-0.35 < B0^{MD} - B0^{TD} < 1.00 \dots$ (I) (式(I)中, $B0^{MD}$ 表示使用双折射法测定的膜的MD方向的取向度。 $B0^{TD}$ 表示使用双折射法测定的膜的TD方向的取向度)。

1. 一种膜, 含有丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物, 满足下述要件 (1) ~ (3):

(1) 满足下式 (I),

$$-0.35 < B0^{MD} - B0^{TD} < 1.00 \dots (I)$$

式 (I) 中,

$B0^{MD}$ 表示使用双折射法测定的膜的 MD 方向的取向度,

$B0^{TD}$ 表示使用双折射法测定的膜的 TD 方向的取向度;

(2) 满足下式 (II),

$$I_{0.2}^{MD} / I_{0.6}^{TD} < 1.5 \dots (II)$$

式 (II) 中,

$I_{0.2}^{MD}$ 表示使用小角 X 射线散射法测定的膜的 MD 方向的 Kratky 曲线上的散射矢量 q 为 0.2 nm^{-1} 的位置的强度,

$I_{0.6}^{TD}$ 表示使用小角 X 射线散射法测定的膜的 TD 方向的 Kratky 曲线上的散射矢量 q 为 0.6 nm^{-1} 的位置的强度;

(3) 满足下式 (III),

$$I_{0.2}^{TD} / I_{0.6}^{MD} < 1.5 \dots (III)$$

式 (III) 中,

$I_{0.2}^{TD}$ 表示使用小角 X 射线散射法测定的膜的 TD 方向的 Kratky 曲线上的散射矢量 q 为 0.2 nm^{-1} 的位置的强度,

$I_{0.6}^{MD}$ 表示使用小角 X 射线散射法测定的膜的 MD 方向的 Kratky 曲线上的散射矢量 q 为 0.6 nm^{-1} 的位置的强度。

2. 根据权利要求 1 所述的膜, 其中, 进一步满足下述要件 (4),

(4) 满足下式 (IV),

$$\text{Int}_1 / \text{Int}_2 > 1.1 \dots (IV)$$

式 (IV) 中,

Int_1 表示在使用广角 X 射线散射法测定的膜的二维散射图像中, 丙烯系聚合物的 α 型晶体的 110 面的 TD 方向上的峰顶强度,

Int_2 表示在使用广角 X 射线散射法测定的膜的二维散射图像中, 丙烯系聚合物的 α 型晶体的 110 面的从 TD 方向起 45° 的峰顶强度。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的膜, 其中, 进一步满足下述要件 (5), (5) 使用广角 X 射线衍射法测定的丙烯系聚合物的 α 型晶体的 040 面的衍射峰为 16.81° 以上。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的膜, 其中, 进一步满足下述要件 (6),

(6) 满足下述式 (V),

$$0.5 \times (\text{Int}_A + \text{Int}_B) / \text{Int}_C > 1.1 \dots (V)$$

式 (V) 中,

Int_A 表示在使用广角 X 射线散射法测定的膜的二维散射图像中, 丙烯系聚合物的 α 型晶体的 110 面的 TD 方向上的峰顶强度,

Int_B 表示在使用广角 X 射线散射法测定的膜的二维散射图像中, 丙烯系聚合物的 α 型晶体的 110 面的 MD 方向上的峰顶强度,

Int_C 表示在使用广角 X 射线散射法测定的膜的二维散射图像中, 丙烯系聚合物的 α 型

晶体的110面的从TD方向起 45° 的峰顶强度。

5. 一种膜的制造方法,包括以下工序:

挤出工序,通过使用挤出机将含有丙烯系聚合物与拉伸性改良剂的丙烯系聚合物组合物加热熔融,挤出到冷却辊上,得到未拉伸片,所述拉伸性改良剂为选自 β 晶型成核剂和烃树脂中的至少一种;

MD拉伸工序,通过使用拉伸辊将得到的未拉伸片在MD方向上拉伸至6倍~10倍,得到单轴拉伸片;

TD拉伸工序,通过使用沿MD方向排列的2列夹具在加热炉内将得到的单轴拉伸片在TD方向上拉伸至4倍~20倍,得到双轴拉伸膜;

松弛工序,通过使用沿MD方向排列的2列夹具,在加热炉内,使得到的双轴拉伸膜的TD方向的拉伸在TD方向上松弛16%~30%。

6. 一种丙烯系聚合物组合物,含有丙烯系聚合物和拉伸性改良剂,满足下述要件(11)~(16),

(11) 在温度 230°C 、载荷2.16kg下测定的熔体流动速率为1g/10分钟~10g/10分钟,

(12) 在温度 230°C 、载荷2.16kg下测定的挤出胀大比为1.23~1.45,

(13) 通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)为4.0~7.0,

(14) 通过凝胶渗透色谱法测定的Z均分子量(M_z)与数均分子量(M_n)之比(M_z/M_n)为10.0~25.0,

(15) 通过凝胶渗透色谱法测定的分子量10万以下的成分量为30质量%~50质量%,

(16) 通过凝胶渗透色谱法测定的分子量150万以上的成分量为2.3质量%~5.0质量%。

7. 根据权利要求6所述的丙烯系聚合物组合物,其中,所述拉伸性改良剂为选自 β 晶型成核剂和烃树脂中的至少一种。

膜、膜的制造方法以及丙烯系聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有丙烯系聚合物的膜、膜的制造方法以及丙烯系聚合物组合物。

背景技术

[0002] 以往,例如作为各种包装材料使用的膜,已知有以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)系双轴拉伸膜为基材膜,在该基材膜上层叠有聚丙烯(PP)系未拉伸膜、聚乙烯(PE)系未拉伸膜作为密封膜的构成的膜。这样的构成的膜中,基材膜具有高刚性和高耐热性,且密封膜在低温下具有热封性,由此能够发挥出作为各种包装袋的优异的功能。

[0003] 近年来,对这种膜的再循环的期望也越来越高,并要求单一材料化。具体而言,优选采用与由聚丙烯、聚乙烯等烯烃系树脂构成的密封膜为相同种类的烯烃系树脂的聚丙烯系双轴拉伸膜作为基材膜。

[0004] 然而,聚丙烯系双轴拉伸膜与聚对苯二甲酸乙二醇酯系双轴拉伸膜等相比,拉伸弹性模量(杨氏模量)低。因此,使用聚丙烯系双轴拉伸膜作为基材膜的膜,存在其用途受到限制的问题。

[0005] 因此,作为改善了拉伸弹性模量(杨氏模量)的聚丙烯系双轴拉伸膜,专利文献1提出使用含有丙烯系聚合物和 β 晶型成核剂的丙烯系聚合物组合物而形成的双轴拉伸膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-199686号公报;

发明内容

[0009] 然而,专利文献1记载的双轴拉伸膜不能说是在与制造时的流动方向(以下,记为“MD方向”)交叉的方向(以下,记为“TD方向”)上的高温下的尺寸稳定性良好的膜。另外,专利文献1记载的双轴拉伸膜,由于在制造时难以向TD方向均匀拉伸,因此可能会产生厚度不均、撕裂,存在拉伸加工性差的问题。

[0010] 因此,本发明的课题在于提供一种在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量)、在TD方向上的高温下的尺寸稳定性比较优异,并且制造时的TD方向的均匀拉伸性比较优异的膜。另外,本发明的课题还在于提供这种膜的制造方法以及这种膜的制造中使用的丙烯系聚合物组合物。

[0011] 本发明涉及的膜含有丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物,且满足下述要件(1)~(3)。

[0012] (1) 满足下式(I)。

[0013] $-0.35 < B0^{MD} - B0^{TD} < 1.00 \dots (I)$

[0014] (式(I)中,

[0015] $B0^{MD}$ 表示使用双折射法测定的膜的MD方向的取向度。

[0016] $B0^{TD}$ 表示使用双折射法测定的膜的TD方向的取向度。)

[0017] (2) 满足下式 (II)。

$$[0018] \quad I_{0.2}^{\text{MD}}/I_{0.6}^{\text{TD}} < 1.5 \cdot \cdot \cdot \text{ (II)}$$

[0019] (式 (II) 中,

[0020] $I_{0.2}^{\text{MD}}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的MD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.2nm^{-1} 的位置的强度。

[0021] $I_{0.6}^{\text{TD}}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的TD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.6nm^{-1} 的位置的强度。)

[0022] (3) 满足下式 (III)。

$$[0023] \quad I_{0.2}^{\text{TD}}/I_{0.6}^{\text{MD}} < 1.5 \cdot \cdot \cdot \text{ (III)}$$

[0024] (式 (III) 中,

[0025] $I_{0.2}^{\text{TD}}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的TD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.2nm^{-1} 的位置的强度。

[0026] $I_{0.6}^{\text{MD}}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的MD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.6nm^{-1} 的位置的强度。)

[0027] 本发明涉及膜的制造方法包括以下工序:

[0028] 挤出工序, 通过使用挤出机将含有丙烯系聚合物与拉伸性改良剂的丙烯系聚合物组合物加热熔融, 挤出到冷却辊上, 得到未拉伸片, 所述拉伸性改良剂为选自 β 晶型成核剂和烃树脂中的至少一种;

[0029] MD拉伸工序, 通过使用拉伸辊将得到的未拉伸片在MD方向上拉伸至6倍~10倍, 得到单轴拉伸片;

[0030] TD拉伸工序, 通过使用沿MD方向排列的2列夹具在加热炉内将得到的单轴拉伸片在TD方向上拉伸至4倍~20倍, 得到双轴拉伸膜;

[0031] 松弛工序, 通过使用沿MD方向排列的2列夹具, 在加热炉内, 使得到的双轴拉伸膜的TD方向的拉伸在TD方向上松弛16%~30%。

[0032] 本发明涉及的丙烯系聚合物组合物含有丙烯系聚合物和拉伸改良剂, 且满足下述要件 (11)~(16)。

[0033] (11) 在温度 230°C 、载荷 2.16kg 下测定的熔体流动速率为 $1\text{g}/10\text{分钟}$ ~ $10\text{g}/10\text{分钟}$ 。

[0034] (12) 在温度 230°C 、载荷 2.16kg 下测定的挤出胀大比为 1.23 ~ 1.45 。

[0035] (13) 通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 为 4.0 ~ 7.0 。

[0036] (14) 通过凝胶渗透色谱法测定的Z均分子量 (M_z) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_z/M_n) 为 10.0 ~ 25.0 。

[0037] (15) 通过凝胶渗透色谱法测定的分子量10万以下的成分量为30质量%~50质量%。

[0038] (16) 通过凝胶渗透色谱法测定的分子量150万以上的成分量为2.3质量%~5.0质量%。

[0039] 根据本发明, 能够提供一种在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量)、在TD方向上高温下的尺寸稳定性比较优异, 并且在制造时的TD方向的均匀拉伸性

比较优异的膜。另外,还能够提供这种膜的制造方法以及这种膜的制造中使用的丙烯系聚合物组合物。

具体实施方式

[0040] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)含有丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物。

[0041] 丙烯系聚合物是含有超过50质量%来自丙烯单体单元的聚合物。例如,丙烯系聚合物可以是丙烯均聚物,也可以是丙烯系共聚物。从双轴拉伸膜的加热收缩率和刚性的观点出发,丙烯系聚合物优选为丙烯均聚物。作为丙烯系共聚物,可以举出将丙烯与选自乙烯和碳原子数4~20的 α -烯烃中的至少一种共聚单体共聚而得到的共聚物。

[0042] 作为碳原子数4~20的 α -烯烃,例如可以举出1-丁烯、2-甲基-1-丙烯、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-乙基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、甲基-1-己烯、二甲基-1-戊烯、乙基-1-戊烯、三甲基-1-丁烯、甲基乙基-1-丁烯、1-辛烯、甲基-1-戊烯、乙基-1-己烯、二甲基-1-己烯、丙基-1-庚烯、甲基乙基-1-庚烯、三甲基-1-戊烯、丙基-1-戊烯、二乙基-1-丁烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯等,优选为1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯,更优选为1-丁烯。

[0043] 作为丙烯系共聚物,例如可以举出丙烯-乙烯共聚物,丙烯- α -烯烃共聚物等。作为丙烯- α -烯烃共聚物,例如可以举出丙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-1-己烯共聚物、丙烯-1-辛烯共聚物、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物、丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物等,优选为丙烯-乙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物。

[0044] 在丙烯系共聚物为丙烯-乙烯共聚物的情况下,从双轴拉伸膜的加热收缩率和刚性的观点出发,乙烯含量优选为2.0质量%以下,更优选为1.0质量%以下,进一步优选为0.4质量%以下。

[0045] 在丙烯系共聚物为丙烯- α -烯烃共聚物的情况下,从双轴拉伸膜的加热收缩率和刚性的观点出发, α -烯烃含量优选为8.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下。

[0046] 在丙烯系共聚物为丙烯-乙烯- α -烯烃共聚物的情况下,从双轴拉伸膜的加热收缩率和刚性的观点出发,乙烯与 α -烯烃的含量的合计优选为8.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下。

[0047] 丙烯系聚合物的二甲苯冷可溶物分数(以下,简称为CXS。)优选为2.0质量%以下,更优选为0.1质量%~1.0质量%,进一步优选为0.3质量%~1.0质量%。通过使CXS为上述范围,在双轴拉伸膜的制造时,具有呈现良好的拉伸加工性、且在双轴拉伸膜中表现出高刚性和高温下的优异的收缩率的效果。丙烯系聚合物的CXS例如可以通过选择丙烯聚合时使用的外部供体的种类来调整为上述的范围。作为外部供体的具体例,可以例示环己基乙基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷等。应予说明,CXS可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0048] 丙烯系聚合物的熔体流动速率(以下,简称为MFR)优选为1g/10分钟~50g/10分钟,更优选为1g/10分钟~20g/10分钟,进一步优选为2g/10分钟~15g/10分钟。通过使用MFR在上述范围的丙烯系聚合物,具有以下效果:熔融状态的聚丙烯具有适度的粘度,在双轴拉伸膜的制造时呈现良好的拉伸加工性,并且在双轴拉伸膜中表现出高刚性和高温下的优异的收缩率。丙烯系聚合物的MFR例如可以通过调整丙烯聚合时使用的氢浓度来改变。应予说明,MFR可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0049] 丙烯系聚合物组合物可以含有一种丙烯系聚合物和除该丙烯系聚合物以外的其他成分,也可以含有至少两种丙烯系聚合物。作为丙烯系聚合物组合物中的丙烯系聚合物的含量,优选为80质量%~99.9质量%,更优选为90质量%~99.9质量%,进一步优选为99质量%~99.9质量%。作为丙烯系聚合物组合物,例如还可以含有MFR不同的多种丙烯系聚合物。作为优选的例子,为含有MFR为4g/10分钟以下的丙烯系聚合物(a)、和MFR为20g/10分钟~500g/10分钟的丙烯系聚合物(b)的丙烯系聚合物组合物。

[0050] 丙烯系聚合物组合物中的丙烯系聚合物(a)和丙烯系聚合物(b)的含量,相对于丙烯系聚合物(a)和丙烯系聚合物(b)的合计含量,优选丙烯系聚合物(a)为50质量%~90质量%、丙烯系聚合物(b)为10质量%~50质量%,更优选丙烯系聚合物(a)为50质量%~85质量%、丙烯系聚合物(b)为15质量%~50质量%。通过使用含有MFR不同的多种丙烯系聚合物的丙烯系聚合物组合物,具有减少双轴拉伸膜的制造中的拉伸加工时的厚度不均、呈现良好的拉伸加工性、并且在双轴拉伸膜中可以表现出高刚性和高温下的优异的收缩率的效果。

[0051] 丙烯系聚合物的二甲苯冷可溶物分数(CXS)优选为2.0质量%以下,更优选为0.1质量%~1.0质量%,进一步优选为0.3质量%~1.0质量%。通过使CXs为上述范围,具有在双轴拉伸膜的制造时呈现良好的拉伸加工性、并且在双轴拉伸膜中可以表现出高刚性和高温下的优异的收缩率的效果。应予说明,CXS可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0052] 作为制造含有至少两种丙烯系聚合物的丙烯系聚合物组合物的方法,可以举出分别制造至少两种的丙烯系聚合物,将得到的丙烯系聚合物混合制成丙烯系聚合物组合物的方法。作为分别制造至少两种的丙烯系聚合物的方法,可以举出公知的聚合方法。例如可以举出在非活性溶剂的存在下进行的溶剂聚合法、在液态单体的存在下进行的本体聚合法、在实质上不存在液态介质下进行的气相聚合法等。优选为气相聚合法。另外,作为制造含有至少两种的丙烯系聚合物的丙烯系聚合物组合物的方法,还可以举出将两种以上的上述聚合方法组合的聚合方法、以多阶段进行多个聚合工序的方法(多段聚合法)等。

[0053] 作为将单独制造的至少两种的丙烯系聚合物混合的方法,只要是均匀分散这些聚合物的方法即可。例如可以举出用带式混合机、亨舍尔(Henschel)混合机、转鼓混合机等将至少两种的丙烯系聚合物混合,并将该混合物在挤出机等中进行熔融混炼的方法;将至少两种的丙烯系聚合物分别单独熔融混炼进行造粒,将造粒的物料按照与上述相同的方法混合并进一步熔融混炼的方法;将至少两种的丙烯系聚合物分别单独熔融混炼进行造粒,将造粒的物料通过干混等共混后,直接用薄膜加工机混合的方法;将至少两种的丙烯系聚合物分别单独熔融混炼进行造粒,将造粒的物料单独供至薄膜加工机的挤出机进行混合的方法等。另外,还可以举出预先制作含有相对于其中一方丙烯系聚合物100质量份,另一方丙烯系聚合物1~99质量份的母料,以达到规定的浓度的方式进行适当地混合的方法等。

[0054] 另外,在对单独制造的至少两种的丙烯系聚合物进行混合时,也可以根据需要添加稳定剂、润滑剂、抗静电剂和防粘连剂、无机或有机的各种填料等。

[0055] 作为至少两种的丙烯系聚合物在各自的聚合中使用的催化剂,不论是在将它们单独聚合的情况下还是在使用多阶段聚合法的情况下,都可以使用丙烯的立构规整性聚合用催化剂。

[0056] 作为丙烯的立构规整性聚合用催化剂,例如可以举出三氯化钛催化剂;将以钛、镁、卤素和给电子体作为必要成分的Ti—Mg系催化剂等固体催化剂成分与有机铝化合物、根据需要的给电子性化合物等第三成分组合而成的催化剂体系;茂金属系催化剂等。

[0057] 优选为将镁、钛、卤素和给电子体作为必要成分的固体催化剂成分、有机铝化合物以及给电子性化合物组合而成的催化剂体系,作为其具体例,可以举出日本特开昭61-218606号公报、日本特开昭61-287904号公报、日本特开平7-216017号公报、日本特开2004-182876等记载的催化剂体系。

[0058] 本实施方式涉及的丙烯系聚合物组合物除了如上所述的丙烯系聚合物之外,还含有拉伸性改良剂。作为拉伸性改良剂,例如可以举出选自 β 晶型成核剂和烃树脂中的至少一种。

[0059] β 晶型成核剂是指能够在丙烯系聚合物形成作为六方晶结构的 β 晶型的化合物。作为 β 晶型成核剂,没有特别限定,可以利用现有公知的各种的 β 晶型成核剂。例如,N,N'—二环己基—2,6—萘二甲酰胺、N,N'—二环己基对苯二甲酰胺、N,N'—二苯基己二酰胺等代表的酰胺化合物;四氧杂螺化合物、喹吡啶酮、喹吡啶酮醌等代表的喹吡啶酮类;具有纳米级尺寸的氧化铁;以庚二酸钙、1,2—羟基硬脂酸钾、苯甲酸镁或琥珀酸镁、邻苯二甲酸镁等代表的羧酸的碱金属盐或碱土金属盐;以苯磺酸钠或萘磺酸钠等代表的芳香族磺酸化合物;二元羧酸或三元羧酸的二酯类或三酯类;以酞菁蓝等代表的酞菁系颜料;由作为有机二元酸的成分A和作为元素周期表第IIA族金属的氧化物、氢氧化物或盐的成分B构成的二组分型化合物;由环状磷化合物和镁化合物构成的组合物等,可以使用它们中的一种或混合使用两种以上。在上述的 β 晶型成核剂中,优选酰胺化合物的N,N'—二环己基—2,6—萘二甲酰胺、N,N'—二环己基对苯二甲酰胺、N,N'—二苯基己二酰胺,更优选N,N'—二环己基—2,6—萘二甲酰胺。

[0060] 作为烃树脂,可以举出以石油系不饱和烃为原料的环戊二烯系树脂,以及以高级烯烃系烃为主要原料的树脂等。

[0061] 丙烯系聚合物组合物满足下述要件(11)~(16)。

[0062] (11) 在温度230℃、载荷2.16kg下测定的MFR为1g/10分钟~10g/10分钟,优选为2g/10分钟~6g/10分钟,更优选为2g/10分钟~4g/10分钟。

[0063] 应予说明,例如可以通过调整丙烯聚合时使用的氢浓度来使MFR变化。另外,MFR可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0064] (12) 在温度230℃、载荷2.16kg下测定的挤出胀大比为1.23~1.45,优选为1.23~1.40,更优选为1.28~1.38。

[0065] 应予说明,例如可以通过混合MFR不同的多种丙烯系聚合物并调整丙烯系聚合物组合物的分子量和分子量分布来改变挤出胀大比的数值。另外,挤出胀大比可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0066] (13) 用凝胶渗透色谱法(以下,记为GPC)测定的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为4.0~7.0,优选为4.0~6.0,更优选为4.0~5.5。

[0067] 应予说明,例如可以通过混合MFR不同的多种丙烯系聚合物并调整丙烯系聚合物组合物的分子量分布来改变Mw/Mn的数值。另外,Mw/Mn可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0068] (14) 用GPC测定的Z均分子量(Mz)与数均分子量(Mn)之比(Mz/Mn)为10.0~25.0,优选为10.0~20.0,更优选为11.0~18.5。

[0069] 应予说明,例如可以通过混合MFR不同的多种丙烯系聚合物并调整丙烯系聚合物组合物的分子量分布来改变Mz/Mn的数值。另外,Mz/Mn可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0070] (15) 用GPC测定的分子量10万以下的成分量为30质量%~50质量%,优选为30质量%~45质量%,更优选为30质量%~40质量%。

[0071] 应予说明,例如可以通过混合MFR不同的多种丙烯系聚合物并调整丙烯系聚合物组合物的分子量和分子量分布来使分子量10万以下的成分量的数值变化。另外,分子量10万以下的成分量可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0072] (16) 用GPC测定的分子量150万以上的成分量为2.3质量%~5.0质量%,优选为2.6质量%~5.0质量%,更优选为2.6质量%~4.0质量%。

[0073] 应予说明,例如可以通过混合MFR不同的多种丙烯系聚合物并调整丙烯系聚合物组合物的分子量和分子量分布来改变分子量150万以上成分量的数值。另外,分子量150万以上成分量可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0074] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)可以通过使用上述的丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物进行双轴拉伸而得到。关于双轴拉伸的具体方法在之后叙述。

[0075] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)满足下式(I)作为要件(1)。

$$[0076] \quad -0.35 < BO^{MD} - BO^{TD} < 1.00 \cdots (I)$$

[0077] (式(I)中,

[0078] BO^{MD} 表示使用双折射法测定的膜的MD方向的取向度。

[0079] BO^{TD} 表示使用双折射法测定的膜的TD方向的取向度。)

[0080] 含有丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物的双轴拉伸膜通过对拉伸前的膜进行拉伸而使拉伸前的膜中所含的丙烯系聚合物的分子链取向,并表现出高的杨氏模量。为了得到表现出高杨氏模量的双轴拉伸膜,需要对拉伸前的膜进行强力拉伸而使丙烯系聚合物的分子链取向,例如,如果在MD方向上对拉伸前的膜进行强力拉伸,则正交的TD方向的丙烯系聚合物的分子链的取向有降低的趋势。因此,为了得到在MD方向和TD方向都表现出高杨氏模量的双轴拉伸膜,需要使MD方向和TD方向的丙烯系聚合物的分子链均衡取向。通过使“ $BO^{MD} - BO^{TD}$ ”为上述的范围,从而形成在MD方向和TD方向的丙烯系聚合物的分子链均衡取向的膜,因此在MD方向和TD方向上均表现出高杨氏模量。

[0081] 如果 $BO^{MD} - BO^{TD}$ 小于-0.35,则表现出在TD方向上取向的丙烯系聚合物的分子链多,成为TD方向的杨氏模量优异而MD方向的杨氏模量差的膜。

[0082] 如果 $BO^{MD} - BO^{TD}$ 大于1,则表现出在MD方向上取向的丙烯系聚合物的分子链多,成为MD方向的杨氏模量优异而TD方向的杨氏模量差的膜。

[0083] 为了得到在MD方向和TD方向上的杨氏模量更加优异的膜, $BO^{MD}-BO^{TD}$ 优选大于-0.35且小于0.35, 更优选大于-0.25且小于0.25。

[0084] 应予说明, 例如可以通过调整MD方向和TD方向的拉伸倍率和拉伸温度来控制丙烯系聚合物的分子链的取向, 从而改变 BO^{MD} 和 BO^{TD} 的数值。另外, BO^{MD} 和 BO^{TD} 可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0085] 本实施方式涉及的膜(具体而言, 双轴拉伸膜) 满足下式(II) 作为要件(2)。

$$[0086] \quad I_{0.2}^{MD}/I_{0.6}^{TD} < 1.5 \cdots (II)$$

[0087] (式(II) 中,

[0088] $I_{0.2}^{MD}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的MD方向的Kratky曲线上的散射矢量q为 0.2nm^{-1} 的位置的强度。

[0089] $I_{0.6}^{TD}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的TD方向的Kratky曲线上的散射矢量q为 0.6nm^{-1} 的位置的强度。)

[0090] $I_{0.2}^{MD}$ 反映了在MD方向上取向的丙烯系聚合物的层状结构。 $I_{0.6}^{TD}$ 反映了在MD方向上取向的丙烯系聚合物的层状结构通过强力拉伸而塌陷产生的丙烯系聚合物的原纤维结构。

[0091] $I_{0.2}^{MD}/I_{0.6}^{TD}$ 小意味着膜中的丙烯系聚合物的层状结构少而丙烯系聚合物的原纤维结构多。而且, 这样的膜表现出MD方向的高杨氏模量。 $I_{0.2}^{MD}/I_{0.6}^{TD}$ 优选小于1.3, 更优选大于0.1、且小于1.2。

[0092] 应予说明, 例如可以通过调整MD方向的拉伸倍率和拉伸温度的调整来丙烯系聚合物的分子链的取向结构, 从而改变 $I_{0.2}^{MD}$ 和 $I_{0.6}^{TD}$ 的数值变化。另外, $I_{0.2}^{MD}$ 和 $I_{0.6}^{TD}$ 可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0093] 本实施方式涉及的膜(具体而言, 双轴拉伸膜) 满足下式(III) 作为要件(3)。

$$[0094] \quad I_{0.2}^{TD}/I_{0.6}^{MD} < 1.5 \cdots (III)$$

[0095] (式(III) 中,

[0096] $I_{0.2}^{TD}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的TD方向的Kratky曲线上的散射矢量q为 0.2nm^{-1} 的位置的强度。

[0097] $I_{0.6}^{MD}$ 表示使用小角X射线散射法测定的膜的MD方向的Kratky曲线上的散射矢量q为 0.6nm^{-1} 的位置的强度。)

[0098] $I_{0.2}^{TD}$ 反映了在TD方向上取向的丙烯系聚合物的层状结构。 $I_{0.6}^{MD}$ 反映了在MD方向上取向的丙烯系聚合物的层状结构通过强力拉伸而塌陷产生的丙烯系聚合物的原纤维结构。

[0099] $I_{0.2}^{TD}/I_{0.6}^{MD}$ 小意味着膜中的丙烯系聚合物的层状结构少而丙烯系聚合物的原纤维结构多。而且, 这样的膜表现出TD方向的高杨氏模量。 $I_{0.2}^{TD}/I_{0.6}^{MD}$ 优选小于1.3, 更优选小于1.2。

[0100] 应予说明, 例如可以通过调整TD方向的拉伸倍率和拉伸温度的调整来丙烯系聚合物的分子链的取向结构, 从而改变 $I_{0.2}^{TD}$ 和 $I_{0.6}^{MD}$ 的数值。另外, $I_{0.2}^{TD}$ 和 $I_{0.6}^{MD}$ 可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0101] 本实施方式涉及的膜(具体而言, 双轴拉伸膜) 优选满足下式(IV) 作为要件(4)。

$$[0102] \quad \text{Int}_1/\text{Int}_2 > 1.1 \cdots (IV)$$

[0103] (式(IV)中,

[0104] Int_1表示在使用广角X射线散射法测定的膜的二维散射图像中,丙烯系聚合物的 α 型晶体的110面的TD方向上的峰顶强度。

[0105] Int_2表示使用广角X射线散射法测定的膜的二维散射图像中,丙烯系聚合物的 α 型晶体的110面的从TD方向起45°的峰顶强度。)

[0106] Int_1表示在TD方向上取向的丙烯系聚合物的 α 型晶体,Int_2表示在TD方向与MD方向的中间方向上取向的丙烯系聚合物的 α 型晶体。Int_1优选在散射角 2θ 为10°~16°的范围内观测,更优选在10~13°的范围内观测,Int_2优选在散射角 2θ 为10°~16°的范围内观测,更优选在10~13°的范围内观测。如果丙烯系聚合物的 α 型晶体是在TD方向上适度取向,则会成为膜的TD方向的宽度的偏差(均匀拉伸性)优异的膜。Int_1/Int_2更优选大于1.1且小于4.0,进一步优选大于1.1且小于2.5。

[0107] 应予说明,可以通过在利用逐次双轴拉伸方式对丙烯系聚合物组合物进行拉伸时,调整MD方向和TD方向的拉伸倍率和拉伸温度来控制丙烯系聚合物的分子链的取向,从而改变Int_1和Int_2的数值。另外,Int_1和Int_2可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0108] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)优选满足要件(5)。

[0109] (5)使用广角X射线衍射法测定的丙烯系聚合物的 α 型晶体的040面的衍射峰为16.81°以上。

[0110] 为了得到表现出高杨氏模量的双轴拉伸膜,如果在高拉伸倍率下对拉伸前的膜进行拉伸,则膜中的晶格间距大而形成不稳定的晶体,有容易因热而收缩的趋势。使用广角X射线衍射法测定的丙烯系聚合物的 α 型晶体的040面的衍射峰的位置为16.81°以上意味着膜中所含的不稳定晶体的量少,因此成为加热收缩性优异的膜。使用广角X射线衍射法测定的丙烯系聚合物的 α 型晶体的040面的衍射峰的位置更优选为16.85°以上,进一步优选16.90°以上。

[0111] 应予说明,这种衍射峰例如可以通过调整TD方向的松弛工序中的松弛率和温度来控制丙烯系聚合物的分子链的取向,从而改变其数值。另外,这种衍射峰可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0112] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)优选满足下式(V)作为要件(6)。

[0113] $0.5 \times (\text{Int_A} + \text{Int_B}) / \text{Int_C} > 1.1 \cdots (V)$

[0114] (式(V)中,

[0115] Int_A表示在使用广角X射线散射法测定的膜的二维散射图像中,丙烯系聚合物的 α 型晶体的110面的TD方向上的峰顶强度。

[0116] Int_B表示在使用广角X射线散射法测定的膜的二维散射图像中,丙烯系聚合物的 α 型晶体的110面的MD方向上的峰顶强度。

[0117] Int_C表示在使用广角X射线散射法测定的膜的二维散射图像中,丙烯系聚合物的 α 型晶体的110面的从TD方向起45°的峰顶强度。)

[0118] Int_A表示在TD方向上取向的丙烯系聚合物的 α 型晶体,Int_B表示在MD方向上取向的丙烯系聚合物的 α 型晶体,Int_C表示在TD方向与MD方向的中间方向上取向的丙烯系聚合物的 α 型晶体。 $0.5 \times (\text{Int_A} + \text{Int_B}) / \text{Int_C}$ 大于1.1表示丙烯系聚合物的 α 型晶体在TD方

向或MD方向适度取向,成为膜的TD方向的宽度的偏差(均匀拉伸性)优异的膜。 $0.5 \times (\text{Int_A} + \text{Int_B}) / \text{Int_C}$ 更优选大于1.1且小于3.0,进一步优选大于1.1且小于2.0。

[0119] 应予说明,可以通过在利用逐次双轴拉伸方式对丙烯系聚合物组合物进行拉伸时,调整MD方向和TD方向的拉伸倍率和拉伸温度来控制丙烯系聚合物的分子链的取向,从而改变Int_A、Int_B和Int_C的数值。另外,Int_A、Int_B和Int_C可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0120] 作为本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的厚度,优选为 $10\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0121] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的制造方法采用逐次双轴拉伸方式。在这种制造方法中,使用含有丙烯系聚合物与选自 β 晶型成核剂和烃树脂中的至少一种的拉伸性改良剂的丙烯系聚合物组合物。

[0122] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的制造方法具备通过使用挤出机将丙烯系聚合物组合物加热熔融,并挤出到冷却辊上,从而得到未拉伸片的挤出工序。在挤出工序中,例如可以使用挤出机将丙烯系聚合物组合物加热熔融并从T型模头挤出到冷却辊上,由此冷却凝固成片状,得到未拉伸片。

[0123] 另外,本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的制造方法具备使用拉伸辊将挤出工序中得到的未拉伸片在MD方向上拉伸至6倍 \sim 10倍、优选为8倍 \sim 10倍,由此得到单轴拉伸片的MD拉伸工序。

[0124] 另外,本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的制造方法具备使用沿MD方向排列的2列的夹具,在加热炉内,将MD拉伸工序中得到的单轴拉伸片在TD方向拉伸至4倍 \sim 20倍、优选为4倍 \sim 10倍,由此得到双轴拉伸膜的TD拉伸工序。在TD拉伸工序中,例如通过使用沿MD方向排列的2列夹具夹持单轴拉伸片的TD方向的两端,在具备预热部、拉伸部、热处理部的加热炉内,在TD方向上以上述的倍率对单轴拉伸片进行拉伸,由此可以得到双轴拉伸膜。

[0125] 另外,本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的制造方法具备使用沿MD方向排列的2列夹具在加热炉内将TD拉伸工序中得到的双轴拉伸膜的TD方向的拉伸在TD方向上松弛16% \sim 30%、优选为18% \sim 25%的松弛工序。在该松弛工序中,通过缩小夹持在TD拉伸工序中得到的双轴拉伸膜的TD方向的两端部的2列夹具的TD方向的间隔,从而以上述比例使该TD方向的拉伸松弛(放松)。在松弛率小于16%时,加热时的收缩率变高,得不到耐热性优异的双轴拉伸膜。另外,如果松弛率超过30%,则膜的厚度不均容易变大。松弛率可以按照下式(X)求出。

[0126] 松弛率 = $(L1 - L2) / L1 \times 100 \dots (X)$

[0127] (式(X)中,

[0128] L1表示松弛膜前的TD方向上的夹具间的距离,L2表示松弛膜后的TD方向上的夹具间的距离。)

[0129] 另外,本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)的制造方法还可以根据需要包括进行电晕处理等工序。

[0130] 在上述的制造方法中,丙烯系聚合物组合物在挤出机中加热熔融时的熔融温度优选为230 \sim 290 $^{\circ}\text{C}$ 。从T型模头挤出的丙烯系聚合物组合物冷却凝固成片状时的冷却辊的温

度优选为10℃~60℃。在MD方向上对未拉伸片进行拉伸时的拉伸辊的温度优选为110~165℃。在TD方向上对单轴拉伸片进行拉伸时的加热温度优选为150~200℃,在TD方向上松弛时的加热温度优选为150~200℃。

[0131] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)可以作为多层膜的一层使用。多层膜是在由本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)构成的层上层叠任意的层而形成的膜。例如,在本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)上层叠密封层、气体阻隔层、粘接层、印刷层等任意的层而构成多层膜。其中,在由本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)构成的层上优选层叠使用了烯烃系的膜的密封层,得到的多层膜有循环利用的效果。作为使用本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)制作多层膜方法,可以举出通常使用的挤出层压法、热层压法、干层压法等。

[0132] 本实施方式涉及的膜(具体而言,双轴拉伸膜)可以作为各种包装材料使用。例如,用上述的多层膜形成的包装袋可以在包装食品、服装、杂货等任意包装对象物的用途中使用。

[0133] 如上所述,通过满足上述的要件(1)~(3),本实施方式涉及的膜在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量),并且在TD方向上的高温下的尺寸稳定性比较优异,同时制造时的TD方向的均匀拉伸性比较优异。

[0134] 另外,通过满足上述的要件(4),本实施方式涉及的膜的均匀拉伸性更优异。

[0135] 另外,通过满足上述的要件(5),本实施方式涉及的膜的TD方向上的高温下的尺寸稳定性更优异。

[0136] 另外,本实施方式涉及的膜的制造方法通过以上述的比例进行MD拉伸工序、TD拉伸工序和松弛工序,可以得到在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量)、在TD方向的高温下的尺寸稳定性比较优异、且制造时的TD方向的均匀拉伸性比较优异的膜。

[0137] 另外,本实施方式涉及的丙烯系聚合物组合物,通过使MFR、挤出胀大比、 M_w/M_n 、以及 M_z/M_n 为上述范围,并且分子量10万以下的成分量和分子量150万以上的成分量为上述范围,可以得到在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量)、在TD方向的高温下的尺寸稳定性比较优异、且制造时的TD方向的均匀拉伸性比较优异的膜。

[0138] 应予说明,本发明涉及的膜、膜的制造方法以及丙烯系聚合物组成,并不限于上述实施方式,在不脱离本发明的要旨的范围可以进行各种变更。另外,当然也可以采用上述和下述的多个实施方式的构成、方法等进行组合(可以将一个实施方式的构成、方法等应用于其他实施方式的构成、方法等)。

[0139] 实施例

[0140] 实施例和比较例中的各项的测定值是按照下述的方法测定的。

[0141] (1) 熔体流动速率(MFR,单位:g/10分钟)

[0142] 丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物的MFR按照JIS K7210-1:2014中规定的A法,在温度230℃、载荷2.16kg下进行测定。

[0143] (2) 挤出胀大比(SR,单位:—)

[0144] 按照JIS K7210-1:2014中规定的A法,在温度230℃、载荷2.16kg下测定丙烯系聚合物组合物的MFR,对此时得到的丙烯系聚合物组合物的挤出物的截面的直径进行测定,并

通过下式计算出丙烯系聚合物组合物的挤出胀大比。应予说明,丙烯系聚合物组合物的挤出物的截面是指垂直于挤出方向的截面,在该截面不是正圆形的情况下,是指该截面的直径的最大值和最小值的平均值。

[0145] $SR = D_p/D_h$

[0146] (式中,

[0147] SR 表示丙烯系聚合物组合物的挤出胀大比。

[0148] D_h 表示丙烯系聚合物组合物的挤出物的截面的孔的直径。

[0149] D_p 表示丙烯系聚合物组合物的挤出物的截面的直径。)

[0150] (3) 二甲苯冷可溶物分数(CXS,单位:质量%)

[0151] 将1g丙烯系聚合物或丙烯系聚合物组合物完全溶解于100ml沸腾的二甲苯中,然后降温至20℃,搅拌1小时。将得到的混合物过滤成析出物和溶液,然后在下述的条件下通过液相色谱法对溶解在溶液中的成分量进行定量,求出CXS。

[0152] 色谱柱:SHODEX GPC KF-801

[0153] 洗脱液:四氢呋喃;

[0154] 柱箱温度:40℃

[0155] 进样量:130 μ L

[0156] 流量:1mL/分钟

[0157] 检测器:差示折射计

[0158] (4) 分子量分布

[0159] 使用凝胶渗透色谱法(GPC),在以下条件下测定丙烯系聚合物组合物的分子量分布。具体而言,按照JIS K7252-1:2016 8.3.2中规定的方法,测定丙烯系聚合物组合物的分子量分布时,排除了可识别为来自烃树脂、抗氧化剂等添加剂的峰。

[0160] 机型:HLC-8121GPC/HT(东曹株式会社制)

[0161] 色谱柱:三根TSKge1 GMHHR-H(S)HT 7.5mm I.D.×300mm(东曹株式会社制)串联

[0162] 测定温度:140℃

[0163] 检测器:差示折射率检测器

[0164] 溶剂:邻二氯苯

[0165] 样品浓度:0.7mg/mL

[0166] 使用标准聚苯乙烯制作标准曲线,得到聚苯乙烯换算的测定结果。丙烯系聚合物组合物的分子量是将得到的测定值乘以Q因子值26.4,并作为聚丙烯换算分子量而算出的。作为分子量分布的指标,求出重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)和Z均分子量(M_z)与数均分子量(M_n)之比(M_z/M_n)、以及聚丙烯换算分子量为10万以下的成分量和150万以上的成分量。

[0167] (5) 极限粘度($[\eta]$,单位:dL/g)

[0168] 使用乌氏(Ubbelohde)粘度计在135℃四氢化萘中测定丙烯系聚合物的极限粘度。

[0169] (6) 广角X射线衍射

[0170] 在以下条件下对得到的双轴拉伸膜进行反射法广角X射线衍射测定。

[0171] • 机型:RIGAKU株式会社制RINT2500

[0172] • 射线管:Cu—K α

[0173] • 检测器:闪烁计数器

[0174] • 扫描范围: $2\theta=10\sim 20^\circ$ (0.02°刻度)

[0175] 以双轴拉伸膜的表面(MD—TD平面)平行于 $2\theta=0^\circ$ 、且连接检测器和X射线源的直线与双轴拉伸膜的TD方向平行的方式设置试样,进行测定。由得到的 2θ 分布测定丙烯系聚合物的 α 型晶体的040面的衍射峰的位置。

[0176] (7) 双折射

[0177] 对于得到的双轴拉伸膜,按照“塑料成型品的高阶结构分析入门,72~74页,塑料成型加工学会编,日刊工业新闻社(2006年)”中记载的方法对MD方向、TD方向、ND方向(MD—TD平面的法线方向)的取向函数进行测定。

[0178] 具体而言,在光轴上设置试样,使得激光的光轴与ND方向平行,并且TD方向与地面水平,MD方向与地面垂直。使用Senarmont法进行试样的延迟测定。使用波长632.8nm的激光,以试料的MD方向为旋转轴,在使试料以 10° 增量旋转至 $-40^\circ\sim 40^\circ$ 的条件下,测定在各波长、各旋转角下的延迟。根据得到的延迟的值算出MD方向的折射率(N^{MD})、TD方向的折射率(N^{TD})、ND方向的折射率(N^{ND})。这里,以下式(A)表示的平均的折射率(N^{ave})为1.48。

[0179]
$$N^{ave} = (N^{MD} + N^{TD} + N^{ND}) / 3 \cdots (A)$$

[0180] 根据计算出的 N^{MD} 、 N^{TD} 和 N^{ND} ,通过以下计算式算出双轴拉伸膜的MD方向的取向度 BO^{MD} 和双轴拉伸膜的TD方向的取向度 BO^{TD} 。这里丙烯均聚物的固有双折射(Δn_0)为0.04。

[0181] [计算式1]

[0182]
$$BO^i = \frac{\sum_{j=MD,TD,ND} (N^i - N^j)}{2\Delta n_0} \quad (i = MD, TD, ND)$$

[0183] (8) 小角X射线散射

[0184] 在以下条件下对得到的双轴拉伸膜进行小角X射线散射测定,测定 $I_{0.2}^{MD}$ 、 $I_{0.6}^{MD}$ 、 $I_{0.2}^{TD}$ 、 $I_{0.6}^{TD}$ 。应予说明, $I_{0.2}^{MD}$ 表示在使用小角X射线散射法测定的膜的MD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.2nm^{-1} 的位置的强度。 $I_{0.6}^{TD}$ 表示在使用小角X射线散射法测定的膜的TD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.6nm^{-1} 的位置的强度。) $I_{0.2}^{TD}$ 表示在使用小角X射线散射法测定的膜的TD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.2nm^{-1} 的位置的强度。 $I_{0.6}^{MD}$ 表示在使用小角X射线散射法测定的膜的MD方向的Kratky曲线上的散射矢量 q 为 0.6nm^{-1} 的位置的强度。

[0185] • 机型:RIGAKU株式会社制Nano Viewer

[0186] • 射线管:Cu—K α

[0187] • 电压:40kV

[0188] • 电流:20mA

[0189] • 光束直径:0.25mm ϕ

[0190] • 检测器:PILATUS100k

[0191] 在ND方向上重叠25片膜,使双轴拉伸膜的TD方向一致,制作测定用试片。具体而言,以平行于ND方向的方式入射X射线,得到二维散射图像。使用未设置测定用试片而得到的二维散射图像(空气空白)对得到的二维散射图像进行校正。根据校正后的二维散射图像的MD方向的散射强度分布和TD方向的散射强度分布,分别得到MD方向和TD方向的Kratky曲线。

[0192] 根据测定的Kratky曲线,计算 $I_{0.2}^{MD}/I_{0.6}^{TD}$ 、 $I_{0.2}^{TD}/I_{0.6}^{MD}$ 。

[0193] (9) 广角X射线散射

[0194] 在以下条件下对得到的双轴拉伸膜进行广角X射线散射测定。

[0195] • 机型:RIGAKU株式会社制Nano Viewer

[0196] • 射线管:Cu-K α

[0197] • 电压:40kV

[0198] • 电流:20mA

[0199] • 光束直径:0.25mm ϕ

[0200] • 检测器:PILATUS100k

[0201] 在ND方向上重叠25片膜,使双轴拉伸膜的TD方向一致,制作测定用试片。具体而言,以平行于ND方向的方式入射X射线,得到二维散射图像。使用未设置测定用试片而得到的二维散射图像(空气空白)对得到的二维散射图像进行校正。根据校正后的二维散射图像,将丙烯均聚物的 α 型晶体的110面的散射的峰值的强度相对于方位角绘制曲线,得到方位角分布。根据得到的方位角分布,计算TD方向的散射强度(Int_1)与TD $\pm 45^\circ$ 方向的散射强度(Int_2)的散射强度比(Int_1/Int_2)。

[0202] 根据上述得到的方位角分布,得到TD方向的散射强度(Int_A)、MD方向的散射强度(Int_B)和TD $\pm 45^\circ$ 方向的散射强度(Int_C)的值,计算出平均散射强度比 $0.5 \times (Int_A + Int_B) / Int_C$ 。

[0203] (10) 密度(D,单位:g/cm³)

[0204] 按照JIS K7112-1999中记载的D法(水/乙醇),通过密度梯度管法测定双轴拉伸膜的密度。

[0205] (11) 膜厚度(单位: μm)

[0206] 按照JIS K7130-1999中记载的A法,通过接触式薄膜厚度计测定双轴拉伸膜的厚度。

[0207] (12) 杨氏模量(单位:GPa)

[0208] 以长边方向(120mm)与测定方向(MD方向、TD方向)一致的方式采取120mm \times 20mm的双轴拉伸膜,在23 $^\circ\text{C}$ 、湿度50%的气氛下,使用A&D(株)UNIVERSAL TESTING MACHINE STB-1225,在夹头间距60mm、拉伸速度5mm/分钟下进行拉伸试验,根据拉伸—应力曲线的零点处的切线测定杨氏模量(MD方向、TD方向)。

[0209] (13) 均匀拉伸性(相对标准偏差,单位:%)

[0210] 在逐次双轴拉伸方式中,使用挤出机将丙烯系聚合物组合物加热熔融,从T型模头挤出到冷却辊上,由此冷却凝固成片状,得到未拉伸片。使用加热后的拉伸辊,将得到的未拉伸片在MD方向上进行拉伸,由此得到单轴拉伸片。使用沿TD方向每隔9mm具备10条标线的印模在得到的单轴拉伸片上印刷标线。利用沿MD方向排列的2列的夹具夹持印刷有标线的单轴拉伸片的TD方向的两端,在具备预热、拉伸部、热处理部的加热炉内,将单轴拉伸片在TD方向上进行拉伸。然后,缩小该2列夹具的间隔使TD方向的拉伸松弛,由此得到双轴拉伸膜。对得到的双轴拉伸膜,读取TD方向的标线间隔,求出标线间隔的相对标准偏差并作为拉伸加工性的标准。相对标准偏差越小,表示越能够进行均匀地拉伸加工,拉伸加工性(均匀拉伸性)越好。

[0211] 在同时双轴拉伸方式中,使用挤出机将丙烯系聚合物组合物加热熔融,从T型模头挤出到冷却辊上,由此冷却凝固成片状,得到未拉伸片。使用沿TD方向每隔9mm具备10条标线的印模对得到的未拉伸片印刷标线。用夹具夹持印刷有标线的未拉伸片的四边,在加热炉内,预热规定的时间,然后将未拉伸片在MD/TD两个方向上进行拉伸,由此得到双轴拉伸膜。对得到的双轴拉伸膜,读取TD方向的标线间隔,求出标线间隔的相对标准偏差并作为拉伸加工性的标准。相对标准偏差越小,表示越能够进行均匀地拉伸加工,拉伸加工性(均匀拉伸性)越好。

[0212] (14) 加热收缩率(单位:%)

[0213] 除了实施例5、实施例6和比较例8以外的双轴拉伸膜,以长轴与MD方向平行的方式采取A4尺寸(长297mm×宽210mm)的膜,在MD方向和TD方向上分别画出200mm的标线,悬挂在150℃的烘箱中保持30分钟。然后,取出膜,在室温下冷却30分钟后,测定各标线长度。根据以下计算式计算出相对于各个方向的加热收缩率。加热收缩率小表示高温下的尺寸稳定性优异。

[0214] 加热收缩率(%) = $\{(200 - \text{加热后的标线长度 (mm)}) / 200\} \times 100$

[0215] 实施例5、实施例6和比较例8的双轴拉伸膜是采取100mm正方形尺寸(长100mm×宽100mm)的膜,在MD方向和TD方向上分别画出80mm的标线,并悬挂在150℃的烘箱中保持30分钟。然后,取出膜,在室温下冷却30分钟后,测定各标线长度。根据以下计算式计算出相对于各个方向的加热收缩率。

[0216] 加热收缩率(%) = $\{80 - \text{加热后的标线长度 (mm)}\} / 80 \times 100$

[0217] 实施例和比较例中使用的各成分如下。

[0218] <丙烯系聚合物中间组合物1>

[0219] 使用齐格勒·纳塔型(Ziegler-Natta)催化剂、作为助催化剂的三乙基铝和作为外部供体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在氢浓度0.14mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯系聚合物A1。相对于100质量份的得到的丙烯系聚合物A1,配合0.10质量份的硬脂酸钙(堺化学工业株式会社制)、0.15质量份的IRGANOX1010(BASF JAPAN株式会社制)、0.15质量份的IRGAFOS168(BASF JAPAN株式会社制),然后进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯系聚合物1。将得到的丙烯系聚合物1的物性值示于下表1。

[0220] <丙烯系聚合物中间组合物2>

[0221] 将本体聚合槽和气相聚合槽串联连接,按照以下顺序进行聚合。具体而言,使用齐格勒·纳塔型催化剂、作为助催化剂的三乙基铝和作为外部供体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过本体聚合法将丙烯聚合,得到丙烯系聚合物A2。对丙烯系聚合物A2的一部分进行取样分析,结果,极限粘度为7dl/g。将上述丙烯系聚合物A2在不失活的情况下连续移动到气相聚合槽中,通过气相聚合法,在氢浓度4.4mol%的环境下将丙烯系聚合物B2聚合,得到丙烯系聚合物组合物(含有丙烯系聚合物A2和丙烯系聚合物B2的组合物)。丙烯系聚合物组合物中的丙烯系聚合物A2的含量为19质量份。相对于85质量份的得到的丙烯系聚合物组合物,配合15质量份的MFR=60g/10分钟的丙烯均聚物、0.04质量份的硬脂酸钙(堺化学工业株式会社制)、0.18质量份的IRGANOX1010(BASF JAPAN株式会社制)、0.25质量份的IRGAFOS168(BASF JAPAN株式会社制),然后进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯系聚合物中间组合物2。将得到的丙烯系聚合物中间组合物2的物性值示于下表1。

[0222] <丙烯系聚合物中间组合物3>

[0223] 将本体聚合槽和气相聚合槽串联连接,按照以下顺序进行聚合。使用齐格勒·纳塔型催化剂、作为助催化剂的三乙基铝和作为外部供体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过本体聚合法将丙烯聚合,得到丙烯系聚合物A3。对丙烯系聚合物A3的一部分进行取样分析,结果,极限粘度为7dl/g。将上述丙烯系聚合物A3在不失活的情况下连续移送到气相聚合槽中,通过气相聚合法,在氢浓度5.7mol%的环境下将丙烯系聚合物B3聚合,得到丙烯系聚合物组合物(含有丙烯系聚合物A3和丙烯系聚合物B3的组合物)。100质量份的丙烯系聚合物组合物中的丙烯系聚合物A3的含量为19质量份。相对于100质量份的得到的丙烯系聚合物组合物,配合0.05质量份的硬脂酸钙(堺化学工业株式会社制)、0.10质量份的IRGANOX1010(BASF JAPAN株式会社制)、0.15质量份的IRGAFOS168(BASF JAPAN株式会社制),然后进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯系聚合物中间组合物3。将得到的丙烯系聚合物中间组合物3的物性值示于下表1。

[0224] <β晶型成核剂母料>

[0225] 使用齐格勒·纳塔型催化剂、作为助催化剂的三乙基铝和作为外部供体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在氢浓度0.95mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯系聚合物。相对于95质量份的得到的丙烯系聚合物,配合5质量份的NU-100(β晶型成核剂,新日本理化株式会社制)、0.005质量份的DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)、0.09质量份的IRGANOX1010(抗氧化剂,BASF JAPAN株式会社制)、0.05质量份的Sumilizer GP(抗氧化剂,住友化学株式会社制),然后进行熔融挤出,得到颗粒状的β晶型成核剂母料。

[0226] <α晶型成核剂母料>

[0227] 使用齐格勒·纳塔型催化剂、作为助催化剂的三乙基铝和作为外部供体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在氢浓度0.95mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯系聚合物。相对于87质量份的得到的丙烯系聚合物,配合10质量份的G-DXR(α晶型成核剂,新日本理化株式会社制)、3质量份的ADK STAB PEP-36(抗氧化剂,株式会社ADEKA制)、0.05质量份的硬脂酸钙(中和剂,堺化学工业株式会社制)、0.05质量份的Sumilizer GP(抗氧化剂,住友化学株式会社制)、0.05质量份的IRGAFOS168(抗氧化剂,BASF JAPAN株式会社制)、0.05质量份的CaltechLT(中和剂,铃木工业株式会社制),然后进行熔融挤出,得到颗粒状的α晶型成核剂母料。

[0228] <丙烯系聚合物组合物11>

[0229] 使用亨舍尔混合机将丙烯系聚合物中间组合物1(69质量份)、丙烯系聚合物中间组合物2(30质量份)、β晶型成核剂母料(1质量份)混合制作丙烯系聚合物组合物11。将丙烯系聚合物组合物11熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表1。

[0230] <丙烯系聚合物组合物12>

[0231] 使用亨舍尔混合机将丙烯系聚合物中间组合物1(79质量份)、丙烯系聚合物中间组合物3(20质量份)、β晶型成核剂母料(1质量份)混合制作丙烯系聚合物组合物12。将丙烯系聚合物组合物12熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表1。

[0232] <丙烯系聚合物组合物13>

[0233] 使用亨舍尔混合机将丙烯系聚合物中间组合物1(89质量份)、丙烯系聚合物中间组合物3(10质量份)、β晶型成核剂母料(1质量份)混合制作丙烯系聚合物组合物13。将丙烯

系聚合物组合物13熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表1。

[0234] <丙烯系聚合物组合物14>

[0235] 使用亨舍尔混合机将丙烯系聚合物中间组合物1 (99质量份)、 β 晶型成核剂母料 (1质量份) 混合制作丙烯系聚合物组合物14。

[0236] 将丙烯系聚合物组合物14熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表1。

[0237] <丙烯系聚合物组合物C11>

[0238] 使用亨舍尔混合机将丙烯系聚合物中间组合物1 (99质量份)、 α 晶型成核剂母料 (1质量份) 混合制作丙烯系聚合物组合物C11。将丙烯系聚合物组合物C11熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表1。

[0239] <丙烯系聚合物组合物C12>

[0240] 使用亨舍尔混合机将丙烯系聚合物中间组合物1 (98质量份)、 β 晶型成核剂母料 (2质量份) 混合制作丙烯系聚合物组合物C12。将丙烯系聚合物组合物C12熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表1。

[0241] [表1]

材料	MFR (g/10分)	SR	CXS (%)	Mw/Mn	Mz/Mn	分子量 10万以下的 成分量 (质量%)	分子量 150万以上的 成分量 (质量%)	晶体 成核剂
丙烯系聚合物 中间组合物1	2.3	1.17	0.4	3.1	6.9	27	2.5	—
丙烯系聚合物 中间组合物2	11.9	2.06	0.2	7.5	51.7	48	6.6	—
丙烯系聚合物 中间组合物3	8.5	1.95	0.2	10.2	92.9	49	8.0	—
[0242] 丙烯系聚合物 组合物11	3.2	1.36	0.7	5.4	18.3	35	2.9	NU-100 500ppm
丙烯系聚合物 组合物12	2.7	1.30	0.6	4.3	13.4	31	2.7	NU-100 500ppm
丙烯系聚合物 组合物13	2.3	1.24	0.6	4.3	11.5	30	2.6	NU-100 500ppm
丙烯系聚合物 组合物14	2.2	1.21	0.6	3.9	9.4	29	2.0	NU-100 500ppm
丙烯系聚合物 组合物C11	2.2	1.21	0.6	3.0	6.9	27	1.8	G-DXR 1000ppm
丙烯系聚合物 组合物C12	2.2	1.21	0.6	3.9	9.7	29	2.2	NU-100 1000ppm

[0243] <实施例1>

[0244] 使用具备螺杆直径为65mm ϕ 的挤出机的T型模头制膜机,将丙烯系聚合物组合物11在树脂温度260℃下加热熔融,并挤出到30℃的冷却辊上,由此得到未拉伸片。使用加热到142℃(辊温度)后的拉伸辊将得到的未拉伸片在MD方向拉伸至8倍,由此得到单轴拉伸片。将得到的单轴拉伸片的TD方向的两端用沿MD方向排列的2列的夹具夹持,在加热到170℃(炉内温度1)的加热炉内,在TD方向扩大上述2列夹具间隔,由此将单轴拉伸片在TD方向拉伸至8倍,得到双轴拉伸膜。在用沿MD方向排列的2列夹具夹持得到的双轴拉伸膜的TD方

向的两端状态下,在加热至165℃(炉内温度2)的加热炉内,缩小上述2列夹具间隔,将该TD方向的拉伸松弛19.5%。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0245] <实施例2>

[0246] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物12,除此以外,在与实施例1全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0247] <实施例3>

[0248] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物13,除此以外,在与实施例1全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0249] <实施例4>

[0250] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物14,除此以外,在与实施例1全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0251] <比较例1>

[0252] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物C11,将辊温度设为152℃,TD方向的松弛率变更为0%,除此以外,在与实施例1全部相同的条件得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0253] <比较例2>

[0254] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物C11,将辊温度设为152℃,TD方向的松弛率变更为6.5%,除此以外,在与实施例1全部相同的条件得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0255] <比较例3>

[0256] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物C11,将辊温度设为152℃,除此以外,在与实施例1全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0257] <比较例4>

[0258] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物中间组合物1,将辊温度设为152℃,MD方向的拉伸倍率变更为5倍,TD方向的松弛率变更为13倍,除此以外,在与实施例1全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0259] <比较例5>

[0260] 使用具备螺杆直径为65mm φ的挤出机的T型模头制膜机,将丙烯系聚合物中间组合物1在树脂温度260℃下加热熔融,并挤出到30℃的冷却辊上,由此得到未拉伸片。使用加热到152℃(辊温度)的拉伸辊将得到的未拉伸片在MD方向拉伸至9倍,由此得到单轴拉伸膜。将得到的单轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0261] <比较例6>

[0262] 将实施例1的丙烯系聚合物组合物11变更为丙烯系聚合物组合物C11,将辊温度变更为152℃,MD方向的拉伸倍率变更为5倍,除此以外,在与实施例1全部相同的条件下得到

了双轴拉伸膜。得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0263] <比较例7>

[0264] 使用具备螺杆直径为20mm φ 的挤出机的T型模头制膜机,将丙烯系聚合物组合物C12在树脂温度250℃下加热熔融,并挤出到90℃的冷却辊上,由此得到厚度1.0mm的未拉伸片。用夹具夹持得到的未拉伸片的四边,在加热至140℃的加热炉内预热3分钟,然后在MD方向和TD方向同时拉伸至2倍。然后,在加热炉内升温至160℃预热3分钟,然后以总拉伸倍率在MD方向和TD方向同时为6.5倍的方式进一步拉伸,由此得到同时双轴拉伸膜。得到的同时双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表2~4。

[0265] 根据下表4,可以认为各实施例的双轴拉伸膜相对于比较例的双轴拉伸膜,在MD方向和TD方向两者的杨氏模量都高,均匀拉伸性的试验结果良好,TD方向的加热收缩率小。即,可知各实施例的双轴拉伸膜的刚性、拉伸性、高温下的尺寸稳定性优异。

[0266] [表2]

[0267]

	材料	拉伸倍率		松弛率 (%)	树脂 温度 (℃)	辊温度 (℃)	炉内 温度1 (℃)	炉内 温度2 (℃)
		MD	TD					
实施例 1	丙烯系聚合物 组合物11	8	8	19.5	260	142	170	165
实施例 2	丙烯系聚合物 组合物12	8	8	19.5	260	142	170	165
实施例 3	丙烯系聚合物 组合物13	8	8	19.5	260	142	170	165
实施例 4	丙烯系聚合物 组合物14	8	8	19.5	260	142	170	165
比较例 1	丙烯系聚合物 组合物C11	8	8	0	260	152	170	165
比较例 2	丙烯系聚合物 组合物C11	8	8	6.5	260	152	170	165
比较例 3	丙烯系聚合物 组合物C11	8	8	19.5	260	152	170	165
比较例 4	丙烯系聚合物 中间组合物1	5	8	13	260	152	170	165
比较例 5	丙烯系聚合物 中间组合物1	9	—	—	260	152	—	—
比较例 6	丙烯系聚合物 组合物C11	5	8	19.5	260	152	170	165
比较例 7	丙烯系聚合物 组合物C12	同时双轴拉伸 (2倍→6.5倍)		—	250	—	140	160

[0268] [表3]

[0269]

	$BO^{MD}-BO^{TD}$ (-)	$I_{0.2}^{MD}/I_{0.6}^{TD}$ (-)	$I_{0.2}^{TD}/I_{0.6}^{MD}$ (-)	α 型晶体 040面 衍射峰 ($^{\circ}$)	Int_1/Int_2 (-)	$0.5 \times (Int_A/Int_B)/Int_2$ (-)
实施例 1	-0.12	1.26	0.92	16.89	1.7	1.5
实施例 2	-0.26	1.10	0.90	16.91	2.0	1.6
实施例 3	-0.32	1.28	0.81	16.93	2.1	1.7
实施例 4	-0.18	0.89	0.81	16.87	2.1	1.7
比较例 1	-0.61	2.65	0.56	16.72	4.4	2.7
比较例 2	-0.53	2.22	0.54	16.80	3.9	2.2
比较例 3	-0.39	1.24	0.60	16.85	2.5	1.8
比较例 4	-0.64	1.26	0.76	16.93	6.3	3.8
比较例 5	1.29	1.71	1.06	无法测定	无法测定	无法测定
比较例 6	-0.55	1.09	1.70	16.85	5.0	3.1
比较例 7	-0.01	1.75	1.40	16.94	1.0	1.0
※无法测定：由于没有向TD方向进行拉伸而无法测定。						

[0270] [表4]

[0271]

	杨氏模量 (GPa)		标线间隔的 相对标准偏差 (%)	加热收缩率 (%)	
	MD	TD		MD	TD
实施例 1	3.8	4.5	6.8	6.3	3.1
实施例 2	4.1	5.8	6.4	6.1	4.5
实施例 3	4.1	5.9	5.3	6.9	5.9
实施例 4	3.2	4.1	4.4	6.8	3.3
比较例 1	2.7	6.1	9.4	6.1	17.6
比较例 2	2.6	5.2	6.3	6.8	15.2
比较例 3	2.8	4.4	5.8	6.1	4.5
比较例 4	2.6	5.7	3.8	4.4	6.5
比较例 5	4.6	1.7	无法测定	无数据	无数据
比较例 6	2.6	4.7	6.3	3.8	2.8
比较例 7	2.7	3.2	18.9	6.9	6.3

※无法测定: 由于没有向TD方向进行拉伸而无法测定。
※无数据: 由于没有向TD方向进行拉伸而无法准确测定。

[0272] <烃树脂母料>

[0273] 相对于50重量份的丙烯系聚合物中间组合物3,配合50重量份的Oppera PR100A(环戊二烯系烃树脂,ExxonMobil社制)、0.01质量份的DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)、0.09质量份的IRGANOX1010(抗氧化剂,BASF JAPAN株式会社制)、0.05质量份的Sumilizer GP(抗氧化剂,住友化学株式会社制),然后进行熔融挤出,得到颗粒状的烃树脂母料。

[0274] <丙烯系聚合物组合物15>

[0275] 将丙烯系聚合物中间组合物1(70质量份)、丙烯系聚合物中间组合物3(10重量份)、烃树脂母料(20质量份)混合制作丙烯系聚合物组合物15。将丙烯系聚合物组合物15熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表5。

[0276] <丙烯系聚合物组合物16>

[0277] 将丙烯系聚合物中间组合物1(60质量份)、丙烯系聚合物中间组合物3(20重量份)、烃树脂母料(20质量份)混合制作丙烯系聚合物组合物16。将丙烯系聚合物组合物16熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表5。

[0278] <丙烯系聚合物组合物C13>

[0279] 将丙烯系聚合物中间组合物1(90质量份)、Oppera PR100A(10重量份)混合制作丙

烯系聚合物组合物C13。将丙烯系聚合物组合物C13熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表5。

[0280] 表5

材料	MFR (g/10分)	SR	Mw/Mn	Mz/Mn	分子量 10万以下的 成分量 (质量%)	分子量 150万以上的 成分量 (质量%)	石油 树脂
[0281] 丙烯系聚合物 组合物15	4.1	1.37	4.6	15.4	34	3.1	PR100A 10质量%
丙烯系聚合物 组合物16	4.4	1.44	4.9	18.5	36	3.3	PR100A 10质量%
丙烯系聚合物 组合物C13	3.5	1.20	3.6	9.7	27	2.6	PR100A 10质量%

[0282] <实施例5>

[0283] 使用具备螺杆直径为20mm φ 的挤出机的T型模头制膜机,将丙烯系聚合物组合物15在树脂温度250℃下加热熔融,并挤出到40℃的冷却辊上,由此得到厚度0.5mm的未拉伸片。用夹具夹持得到的未拉伸片的四边,在加热至155℃的加热炉内预热3分钟,然后在MD方向拉伸至7倍后,在TD方向拉伸至8倍,得到双轴拉伸膜。将得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表6和表7。

[0284] <实施例6>

[0285] 将实施例5的丙烯系聚合物组合物15变更为丙烯系聚合物组合物16,除此以外,在与实施例5全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。将得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表6和表7。

[0286] <比较例8>

[0287] 将实施例5的丙烯系聚合物组合物15变更为丙烯系聚合物组合物C13,除此以外,在与实施例5全部相同的条件下得到了双轴拉伸膜。将得到的双轴拉伸膜的制造条件和物性的测定值示于下表6和表7。

[0288] 根据下表7,可以认为各实施例的双轴拉伸膜相对于比较例的双轴拉伸膜,在MD方向和TD方向两者的杨氏模量均同等,均匀拉伸性的试验结果良好,TD方向的加热收缩率小。即,可知各实施例的双轴拉伸膜的刚性、拉伸性、高温下的尺寸稳定性优异。

[0289] [表6]

	材料	拉伸倍率		树脂 温度 (℃)	辊温度 (℃)	炉内 温度1 (℃)	炉内 温度2 (℃)
		MD	TD				
[0290] 实施例 5	丙烯系聚合物 组合物15	7	8	250	-	155	155
实施例 6	丙烯系聚合物 组合物16	7	8	250	-	155	155
比较例 8	丙烯系聚合物 组合物C13	7	8	250	-	155	155

[0291] [表7]

	杨氏模量 (GPa)		标线间隔的 相对标准偏差 (%)	加热收缩率 (%)	
	MD	TD		MD	TD
实施例 5	4.3	6.2	21	4.4	8.7
实施例 6	4.3	6.1	26	4.9	8.3
比较例 8	4.1	7.1	23	5.0	10.2

[0293] 产业上的可利用性

[0294] 根据本发明,能够提供一种在MD方向和TD方向上均具有较高的拉伸弹性模量(杨氏模量)、在TD方向上的高温下的尺寸稳定性比较优异,并且制造时的TD方向的均匀拉伸性比较优异的膜。另外,还能够提供这种膜的制造方法以及这种膜的制造中使用的丙烯系聚合物组合物。