



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0135784
(43) 공개일자 2024년09월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/10 (2006.01) *B29C 55/12* (2006.01)
B65D 65/02 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08L 57/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 23/10 (2013.01)
B29C 55/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7026198
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월16일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년08월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/046428
- (87) 국제공개번호 WO 2023/139993
 국제공개일자 2023년07월27일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2022-008470 2022년01월24일 일본(JP)

- (71) 출원인
 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2초메 7반 1고
- (72) 발명자
 다카노 마사키
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 5방 1고
 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌계 중합체 조성물, 2 축 연신 필름 및 포장백**

(57) 요약

고온하에서의 치수 안정성이 우수한 2 축 연신 필름의 제조에 유용한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공한다.

2 종 이상의 프로필렌계 중합체를 함유하고, 하기 요건 (1) 및 (2) 를 만족하는, 프로필렌계 중합체 조성물.

(1) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이하의 성분량이 30 질량% ~ 50 질량% 이다.

(2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량이 35 질량% ~ 52 질량% 이다.

(52) CPC특허분류

B65D 65/02 (2013.01)

C08F 10/06 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08K 5/0083 (2013.01)

C08L 57/00 (2013.01)

C08L 2203/162 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

2 종 이상의 프로필렌계 중합체를 함유하고,

하기 요건 (1) 및 (2) 를 만족하는, 프로필렌계 중합체 조성물.

(1) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이하의 성분량이 30 질량% ~ 50 질량% 이다.

(2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량이 35 질량% ~ 52 질량% 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 요건 (3) 을 추가로 만족하는, 프로필렌계 중합체 조성물.

(3) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 80 만 이상의 성분량이 4 질량% ~ 18 질량% 이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

멜트 플로 레이트가 3 g/10 분 이하인, 및/또는, 극한 점도가 2.0 dL/g 이상인 프로필렌계 중합체 (a) 와, 멜트 플로 레이트가 15 g/10 분 이상인, 및/또는, 극한 점도가 1.4 dL/g 이하인 프로필렌계 중합체 (b) 를 포함하는, 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

멜트 플로 레이트가 4 g/분 ~ 20 g/분인, 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

아이소택틱 · 펜타드 분율이 98.0 % 이상인, 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

극한 점도가 1.3 dL/g ~ 2.3 dL/g 인, 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

연신성 개량제를 추가로 함유하는, 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 연신성 개량제가, β 정 핵제 및 탄화수소 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물을 함유하는 2 축 연신 필름.

청구항 10

제 9 항에 기재된 2 축 연신 필름을 포함하는 포장백.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 프로필렌계 중합체를 함유하는 프로필렌계 중합체 조성물, 그 프로필렌계 중합체 조성물을 사용한 2 축 연신 필름, 및, 그 2 축 연신 필름을 사용한 포장백에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 예를 들어 각종 포장 재료에 사용되는 필름으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 계 2 축 연신 필름을 기재 필름으로 하고, 그 기재 필름에, 폴리프로필렌 (PP) 계 무연신 필름이나 폴리에틸렌 (PE) 계 무연신 필름을 실란트 필름으로 하여 적층한 구성의 것이 알려져 있다. 이러한 구성의 필름은, 기재 필름이 고강성 및 고내열성을 갖고, 실란트 필름이 저온에서의 히트 시일성을 가지고 있음으로써, 각종 포장백으로서 우수한 기능을 발휘할 수 있는 것으로 되어 있다.

[0003] 최근, 이러한 종류의 필름에 대해서도 리사이클의 요망이 높아지고 있어, 모노 머티리얼화가 요구되고 있다. 구체적으로는, 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌과 같은 올레핀계 수지로 구성되는 실란트 필름과 동종의 올레핀계 수지인 폴리프로필렌계 2 축 연신 필름을 기재 필름으로서 채용하는 것이 적합하다고 알려져 있다.

[0004] 그러나, 폴리프로필렌계 2 축 연신 필름은, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 2 축 연신 필름 등과 비교하여 가열 수축률이 크다. 이 때문에, 폴리프로필렌계 2 축 연신 필름을 기재 필름으로서 사용한 필름은, 그 용도가 제한된다는 문제가 있었다.

[0005] 내열성을 개선한 폴리프로필렌계 2 축 연신 필름으로는, 종래, 하기 특허문헌 1 에 기재된 필름이 알려져 있다. 구체적으로는, 그 특허문헌 1 에는, 고입체 규칙성의 폴리프로필렌을, 소정의 범위의 결정 배향을 갖는 연신 폴리프로필렌 필름으로 함으로써, 열수축성 및 강성을 개선하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 필름에서는, 고온하에서의 치수 안정성이 충분한 것이라고는 할 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2015/012324호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그래서, 본 발명은, 고온하에서의 치수 안정성이 우수한 2 축 연신 필름의 제조에 유용한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 그 프로필렌계 중합체 조성물을 사용한 2 축 연신 필름, 및, 그 2 축 연신 필름을 사용한 포장백을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 이하의 [1] ~ [10] 을 제공한다.

[0010] [1] 2 종 이상의 프로필렌계 중합체를 함유하고,

[0011] 하기 요건 (1) 및 (2) 를 만족하는, 프로필렌계 중합체 조성물.

[0012] (1) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이하의 성분량이 30 질량% ~ 50 질량% 이다.

- [0013] (2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량이 35 질량% ~ 52 질량% 이다.
- [0014] [2] 하기 요건 (3) 을 추가로 만족하는, [1] 에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0015] (3) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 80 만 이상의 성분량이 4 질량% ~ 18 질량% 이다.
- [0016] [3] 펄트 플로 레이트가 3 g/10 분 이하인, 및/또는, 극한 점도가 2.0 dL/g 이상인 프로필렌계 중합체 (a) 와, 펄트 플로 레이트가 15 g/10 분 이상인, 및/또는, 극한 점도가 1.4 dL/g 이하인 프로필렌계 중합체 (b) 를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0017] [4] 펄트 플로 레이트가 4 g/분 ~ 20 g/분인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0018] [5] 아이소택틱 · 펜타드 분율이 98.0 % 이상인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0019] [6] 극한 점도가 1.3 dL/g ~ 2.3 dL/g 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0020] [7] 연신성 개량제를 추가로 함유하는, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0021] [8] 상기 연신성 개량제가, β 정 핵제 및 탄화수소 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, [7] 에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물.
- [0022] [9] [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물을 함유하는 2 축 연신 필름.
- [0023] [10] [9] 에 기재된 2 축 연신 필름을 포함하는 포장백.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의하면, 고온하에서의 치수 안정성이 우수한 2 축 연신 필름의 제조에 유용한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 프로필렌계 중합체 조성물을 사용한 2 축 연신 필름, 및, 그 2 축 연신 필름을 사용한 포장백을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 실시형태에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물은, 2 종 이상의 프로필렌계 중합체를 함유한다.
- [0026] 프로필렌계 중합체는, 프로필렌에서 유래하는 단량체 단위를 50 질량% 초과 포함하는 중합체이다. 예를 들어, 프로필렌계 중합체는, 프로필렌 단독 중합체여도 되고, 프로필렌계 공중합체여도 된다. 2 축 연신 필름의 가열 수축률 및 강성의 관점에서, 프로필렌계 중합체는, 바람직하게는 프로필렌 단독 중합체이다. 프로필렌계 공중합체로는, 프로필렌과 에틸렌 및 탄소 원자수 4 ~ 20 의 α -올레핀에서 선택된 적어도 1 종의 코모노머를 공중합하여 얻어지는 것을 들 수 있다.
- [0027] 탄소 원자수 4 ~ 20 의 α -올레핀으로는, 예를 들어, 1-부텐, 2-메틸-1-프로펜, 1-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 2-에틸-1-부텐, 2,3-디메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 3,3-디메틸-1-부텐, 1-헵텐, 메틸-1-헥센, 디메틸-1-펜텐, 에틸-1-펜텐, 트리메틸-1-부텐, 메틸에틸-1-부텐, 1-옥텐, 메틸-1-펜텐, 에틸-1-헥센, 디메틸-1-헥센, 프로필-1-헵텐, 메틸에틸-1-헵텐, 트리메틸-1-펜텐, 프로필-1-펜텐, 디에틸-1-부텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 또는 1-옥텐이고, 보다 바람직하게는 1-부텐이다.
- [0028] 프로필렌계 공중합체로는, 예를 들어, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌- α -올레핀 공중합체 등을 들 수 있다. 프로필렌- α -올레핀 공중합체로는, 예를 들어, 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-옥텐 공중합체 등을 들 수 있고, 바람직하게는 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-1-부텐 공중합체이다.
- [0029] 프로필렌계 공중합체가 프로필렌-에틸렌 공중합체인 경우, 에틸렌 함유량은, 2 축 연신 필름의 가열 수축률 및 강성의 관점에서, 바람직하게는 2.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.4 질량% 이하이다.
- [0030] 프로필렌계 공중합체가 프로필렌- α -올레핀 공중합체인 경우, α -올레핀 함유량은, 2 축 연신 필름의 가열 수축률 및 강성의 관점에서, 바람직하게는 8.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이하이며, 더욱 바

람직하게는 1.0 질량% 이하이다.

- [0031] 프로필렌계 공중합체가 프로필렌-에틸렌- α -올레핀 공중합체인 경우, 에틸렌과 α -올레핀의 함유량의 합계는, 2축 연신 필름의 가열 수축률 및 강성의 관점에서, 바람직하게는 4.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 이하이다.
- [0032] 프로필렌계 중합체의 냉자일렌 가용부량 (이하, CXS 라고 약칭.) 은, 바람직하게는 2.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1 질량% ~ 1.5 질량% 이며, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% ~ 1.0 질량% 이다. CXS 를 상기 범위로 함으로써, 2축 연신 필름의 제조시에, 양호한 연신 가공성을 나타냄과 함께, 2축 연신 필름에 있어서, 높은 강성 및 고온하에서의 우수한 수축률을 발현시킬 수 있다는 효과가 있다. 프로필렌계 중합체의 CXS 는, 예를 들어, 프로필렌의 중합시에 사용하는 외부 도너의 종류를 선정함으로써, 상기 범위로 조정할 수 있다. 외부 도너의 구체예로는, 시클로헥실에틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란 등을 예시할 수 있다. 또한, CXS 는, 후술하는 [실시예] 에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물의 CXS 의 측정 방법과 동일한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0033] 프로필렌계 중합체 조성물은, 2종 이상의 프로필렌계 중합체와, 다른 성분을 함유하는 것이어도 된다. 프로필렌계 중합체 조성물 중의 2종 이상의 프로필렌계 중합체의 함유량의 합계는, 바람직하게는 80 질량% ~ 100 질량% 이며, 보다 바람직하게는 90 질량% ~ 100 질량% 이며, 더욱 바람직하게는 99 질량% ~ 100 질량% 이다. 프로필렌계 중합체 조성물은, 통상, MFR 및/또는 극한 점도가 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 함유하는 것이며, MFR 이 3 g/10 분 이하인, 및/또는, 극한 점도가 2.0 dL/g 이상인 프로필렌계 중합체 (a) 와, MFR 이 15 g/10 분 이상인, 및/또는, 극한 점도가 1.4 dL/g 이하인 프로필렌계 중합체 (b) 를 포함하는 프로필렌계 중합체 조성물인 것이 바람직하고, MFR 이 0.003 ~ 1 g/10 분인, 및/또는, 극한 점도가 2.7 ~ 7.3 dL/g 인 프로필렌계 중합체 (a) 와, MFR 이 30 ~ 800 g/10 분인, 및/또는, 극한 점도가 0.6 ~ 1.2 dL/g 인 프로필렌계 중합체 (b) 를 포함하는 프로필렌계 중합체 조성물인 것이 보다 바람직하다. MFR 이 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 함유하는 프로필렌계 중합체 조성물을 사용함으로써, 2축 연신 필름의 제조시에, 양호한 연신 가공성을 나타냄과 함께, 2축 연신 필름에 있어서, 높은 강성 및 고온하에서의 우수한 수축률을 발현한다는 효과가 있다. 프로필렌계 중합체의 MFR 과 극한 점도는, 예를 들어, 프로필렌의 중합시에 사용하는 수소 농도를 조정함으로써 변화시킬 수 있다. 또한, MFR 및 극한 점도는, 후술하는 [실시예] 에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물의 MFR 및 극한 점도의 측정 방법과 동일한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0034] 프로필렌계 중합체 조성물에 있어서의 프로필렌계 중합체 (a) 및 프로필렌계 중합체 (b) 의 함유량은, 프로필렌계 중합체 (a) 및 프로필렌계 중합체 (b) 의 함유량의 합계에 대해, 프로필렌계 중합체 (a) 가 10 질량% ~ 65 질량% 이며, 프로필렌계 중합체 (b) 가 35 질량% ~ 90 질량% 인 것이 바람직하고, 프로필렌계 중합체 (a) 가 20 질량% ~ 60 질량% 이며, 프로필렌계 중합체 (b) 가 40 질량% ~ 80 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 2종 이상의 프로필렌계 중합체를 함유하는 프로필렌계 중합체 조성물을 제조하는 방법으로는, 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 각각 개별적으로 제조하고, 얻어진 프로필렌계 중합체를 혼합하여 프로필렌계 중합체 조성물로 하는 방법을 들 수 있다. 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 각각 개별적으로 제조하는 방법으로는, 공지된 중합 방법을 들 수 있다. 예를 들어, 불활성 용매의 존재하에서 실시되는 용매 중합법, 액상의 모노머의 존재하에서 실시되는 괴상 중합법, 실질상 액상인 매체의 부존재하에서 실시되는 기상 중합법 등을 들 수 있다. 바람직하게는 기상 중합법이다. 또, 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 함유하는 프로필렌계 중합체 조성물을 제조하는 방법으로는, 상기 중합 방법을 2종류 이상 조합하는 중합 방법이나, 복수의 중합 공정을 다단적으로 실시하는 방법 (다단 중합법) 등도 들 수 있다.
- [0036] 개별적으로 제조된 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 혼합하는 방법으로는, 이들 중합체가 균일하게 분산되는 방법이면 된다. 예를 들어, 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 리본 블렌더, 헨셀 믹서, 텀블러 믹서 등으로 혼합하고, 그 혼합물을 압출기 등으로 용융 혼련하는 방법, 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 각각 개별적으로 용융 혼련하여 펠릿화하고, 펠릿화한 것을 상기와 동일한 방법으로 혼합하고, 추가로 용융 혼련하는 방법, 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 각각 개별적으로 용융 혼련하여 펠릿화하고, 펠릿화한 것을 드라이 블렌드 등으로 블렌드한 후, 직접 필름 가공기로 혼합하는 방법, 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 각각 개별적으로 용융 혼련하여 펠릿화하고, 펠릿화한 것을 개별적으로 필름 가공기의 압출기에 피드하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 일방의 프로필렌계 중합체 100 질량부에 대해, 타방의 프로필렌계 중합체를 1 ~ 99 질량부 포함하는 마스터 배치를 미리 제작하고, 소정의 농도가 되도록 적절히 혼합하는 방법등도 들 수 있다.
- [0037] 또, 개별적으로 제조된 적어도 2종의 프로필렌계 중합체를 혼합할 때에는, 필요에 따라, 안정제, 활제, 대전

방지제, 및 항블로킹제, 무기 또는 유기 각종 필러 등을 첨가해도 된다.

- [0038] 적어도 2 종의 프로필렌계 중합체의 각각의 중합에 사용되는 촉매로는, 이들을 개별적으로 중합하는 경우에 있어서도 다단 중합법을 사용하는 경우에 있어서도, 프로필렌의 입체 규칙성 중합용 촉매가 사용된다.
- [0039] 프로필렌의 입체 규칙성 중합용 촉매로는, 예를 들어, 3 염화티탄 촉매, 티탄, 마그네슘, 할로젠, 및 전자 공여체를 필수 성분으로 하는 Ti-Mg 계 촉매 등의 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물이나 필요에 따라 전자 공여성 화합물 등의 제 3 성분을 조합한 촉매계, 메탈로센계 촉매 등을 들 수 있다.
- [0040] 바람직하게는, 마그네슘, 티탄, 할로젠 및 전자 공여체를 필수 성분으로 하는 고체 촉매 성분, 유기 알루미늄 화합물 및 전자 공여성 화합물을 조합한 촉매계이며, 그 구체예로는, 일본 공개특허공보 소61-218606호, 일본 공개특허공보 소61-287904호, 일본 공개특허공보 평7-216017호, 일본 공개특허공보 2004-182876 등에 기재된 촉매계를 들 수 있다.
- [0041] 본 실시형태에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물은, 상기와 같은 프로필렌계 중합체에 더하여, 연신성 개량제를 함유해도 된다. 연신성 개량제로는, 예를 들어, β정 핵제 및 탄화수소 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다.
- [0042] β정 핵제란, 프로필렌계 중합체에 육방정 구조인 β정을 형성시킬 수 있는 화합물을 말한다. β정 핵제로는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 여러 가지의 β정 핵제를 이용할 수 있다. 예를 들어, N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복시아미드, N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디페닐헥산디아미드 등으로 대표되는 아미드 화합물, 테트라옥사스피로 화합물, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈퀴논 등으로 대표되는 퀴나크리돈류, 나노 스케일의 사이즈를 갖는 산화철, 피멜산칼슘, 1,2-하이드록시스테아르산칼륨, 벤조산마그네슘 혹은 숙신산마그네슘, 프탈산마그네슘 등으로 대표되는 카르복실산의 알칼리 혹은 알칼리 토금속염, 벤젠술폰산나트륨 혹은 나프탈렌술폰산나트륨 등으로 대표되는 방향족 술폰산 화합물, 2 혹은 3 염기 카르복실산의 디에스테르류 혹은 트리에스테르류, 프탈로시아닌 블루 등으로 대표되는 프탈로시아닌계 안료, 유기 2 염기산인 성분 A 와 주기율표 제 IIA 족 금속의 산화물, 수산화물 혹은 염인 성분 B 로 이루어지는 2 성분계 화합물, 고리형 인 화합물과 마그네슘 화합물로 이루어지는 조성물 등을 들 수 있고, 이들 중의 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 상기 β정 핵제 중에서도, 아미드 화합물의 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복시아미드, N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디페닐헥산디아미드가 바람직하고, N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복시아미드가 보다 바람직하다.
- [0043] 본 실시형태의 프로필렌계 중합체 조성물이 β정 핵제를 함유하는 경우, β정 핵제의 함유량은 50 질량ppm ~ 5000 질량ppm 인 것이 바람직하고, 100 질량ppm ~ 1500 질량ppm 인 것이 보다 바람직하고, 100 질량ppm ~ 900 질량ppm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0044] 탄화수소 수지로는, 석유계 불포화 탄화수소를 원료로 하는 시클로펜타디엔 계 수지, 및, 고급 올레핀계 탄화수소를 주원료로 하는 수지 등을 들 수 있다.
- [0045] 본 실시형태의 프로필렌계 중합체 조성물이 탄화수소 수지를 함유하는 경우, 탄화수소 수지의 함유량은 0.1 질량% ~ 30 질량% 인 것이 바람직하고, 0.3 질량% ~ 20 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% ~ 10 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0046] 본 실시형태의 프로필렌계 중합체 조성물은, 하기 요건 (1) 및 (2) 를 만족한다.
- [0047] (1) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (이하에서는, GPC 라고도 기재한다) 로 측정되는 분자량 10 만 이하의 성분량이 30 질량% ~ 50 질량% 이다.
- [0048] (2) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량이 35 질량% ~ 52 질량% 이다.
- [0049] 또한, 분자량 10 만 이하의 성분량 및 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량은, 후술하는 [실시예] 에 기재된 방법으로 구할 수 있다.
- [0050] GPC 로 측정되는 분자량 10 만 이하의 성분량은, 바람직하게는 35 질량% ~ 50 질량% 이며, 보다 바람직하게는 40 질량% ~ 50 질량% 이다. 또한, 분자량 10 만 이하의 성분량은, 예를 들어, MFR 이 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 혼합하여, 프로필렌계 중합체 조성물의 분자량 및 분자량 분포를 조정함으로써 수치를 변화시킬 수 있다.

- [0051] GPC 로 측정되는 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량은, 바람직하게는 40 질량% ~ 52 질량% 이며, 보다 바람직하게는 42 질량% ~ 52 질량% 이다. 또한, 분자량 10 만 이상 80 만 이하의 성분량은, 예를 들어, MFR 이 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 혼합하여, 프로필렌계 중합체 조성물의 분자량 및 분자량 분포를 조정함으로써 수치를 변화시킬 수 있다.
- [0052] 본 실시형태의 프로필렌계 중합체 조성물은, 하기 요건 (3) 을 추가로 만족하는 것이 바람직하다.
- [0053] (3) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 분자량 80 만 이상의 성분량이 4 질량% ~ 18 질량% 이다.
- [0054] 또한, 분자량 80 만 이상의 성분량은, 후술하는 [실시예] 에 기재된 방법으로 구할 수 있다.
- [0055] GPC 로 측정되는 분자량 80 만 이상의 성분량은, 바람직하게는 4 질량% ~ 15 질량% 이며, 보다 바람직하게는 7 질량% ~ 13 질량% 이다. 또한, 분자량 80 만 이상의 성분량은, 예를 들어, MFR 이 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 혼합하여, 프로필렌계 중합체 조성물의 분자량 및 분자량 분포를 조정함으로써 수치를 변화시킬 수 있다.
- [0056] 프로필렌계 중합체 조성물의 멜트 플로 레이트 (이하, MFR 로 약칭.) 는, 바람직하게는 4 g/10 분 ~ 18 g/10 분이며, 보다 바람직하게는 4 g/10 분 ~ 15 g/10 분이며, 더욱 바람직하게는 6 g/10 분 ~ 12 g/10 분이다. MFR 이 상기 범위에 있는 프로필렌계 중합체를 사용함으로써, 용융 상태의 폴리프로필렌이 적당한 점도를 갖고, 2 축 연신 필름의 제조시에, 양호한 연신 가공성을 나타냄과 함께, 2 축 연신 필름에 있어서, 높은 강성 및 고온하에서의 우수한 수축률을 발현시킬 수 있다는 효과가 있다. 프로필렌계 중합체 조성물의 MFR 은, 예를 들어, MFR 이 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 혼합하여, 프로필렌계 중합체 조성물의 분자량 및 분자량 분포를 조정함으로써 수치를 변화시킬 수 있다. 또한, MFR 은, 후술하는 [실시예] 에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0057] 프로필렌계 중합체 조성물의 아이소택틱·펜타드 분율 (이하, [mmmm] 로 약칭.) 은, 바람직하게는 98.3 % 이상이며, 보다 바람직하게는 98.5 % ~ 100 % 이다. [mmmm] 가 상기 범위에 있는 프로필렌계 중합체 조성물을 사용함으로써, 2 축 연신 필름에 있어서, 높은 강성 및 고온하에서의 우수한 수축률을 발현시킬 수 있다는 효과가 있다. 프로필렌계 중합체 조성물의 [mmmm] 는, 프로필렌의 중합시에 사용하는 외부 도너의 종류를 선정함으로써, 상기 범위로 조정할 수 있다. 외부 도너의 구체예로는, 시클로헥실에틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란 등을 예시할 수 있다. 또한, [mmmm] 는, 후술하는 [실시예] 에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0058] 프로필렌계 중합체 조성물의 극한 점도는, 바람직하게는 1.3 dL/g ~ 2.1 dL/g 이며, 보다 바람직하게는 1.3 dL/g ~ 1.9 dL/g 이며, 더욱 바람직하게는 1.4 dL/g ~ 1.8 dL/g 이다. 극한 점도가 상기 범위에 있는 프로필렌계 중합체 조성물은, 유동성이나 가공성이 우수하다는 효과가 있다. 프로필렌계 중합체 조성물의 극한 점도는, 극한 점도가 상이한 복수 종류의 프로필렌계 중합체를 혼합하여, 프로필렌계 중합체 조성물의 분자량 및 분자량 분포를 조정함으로써 수치를 변화시킬 수 있다. 또한, 극한 점도는, 후술하는 [실시예] 에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0059] 프로필렌계 중합체 조성물의 냉자일렌 가용부량 (CXS) 은, 바람직하게는 3.0 질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1 질량% ~ 2.0 질량% 이며, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% ~ 1.5 질량% 이다. CXS 를 상기 범위로 함으로써, 2 축 연신 필름의 제조시에, 양호한 연신 가공성을 나타냄과 함께, 2 축 연신 필름에 있어서, 높은 강성 및 고온하에서의 우수한 수축률을 발현시킬 수 있다는 효과가 있다. 또한, CXS 는, 후술하는 [실시예] 에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0060] 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름은, 본 실시형태의 프로필렌계 중합체 조성물을 사용하여 2 축 연신함으로써 얻을 수 있다. 2 축 연신의 구체적인 방법에 대해서는 후술한다.
- [0061] 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 두께로는, 바람직하게는 10 μm ~ 70 μm 이며, 보다 바람직하게는 10 μm ~ 30 μm 이다.
- [0062] 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 제조 방법은, 축차 2 축 연신 방식에 의한 것이어도 되고, 동시 2 축 연신 방식에 의한 것이어도 된다.
- [0063] 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 제조 방법은, 본 실시형태의 프로필렌계 중합체 조성물을, 압출기를 사용하여 가열 용융하고, 냉각 롤 상에 압출함으로써 미연신 시트를 얻는 압출 공정을 구비한다. 압출 공정에서는, 예를 들어, 프로필렌계 중합체 조성물을, 압출기를 사용하여 가열 용융하고, T 다이로부터 냉각 롤 상으

로 압출함으로써 시트상으로 냉각 고정시켜, 미연신 시트를 얻을 수 있다.

[0064] 또, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 제조 방법은, 압출 공정에서 얻어지는 미연신 시트를, 연신 롤을 사용하여 MD 방향으로 4 배 ~ 10 배, 바람직하게는 5 배 ~ 10 배로 연신함으로써, 1 축 연신 시트를 얻는 MD 연신 공정을 구비한다.

[0065] 또, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 제조 방법은, MD 연신 공정에서 얻어지는 1 축 연신 시트를, MD 방향을 따라 나열된 2 열의 척을 사용하여, 가열로 내에서, TD 방향으로 4 배 ~ 20 배, 바람직하게는 4 배 ~ 10 배로 연신함으로써, 2 축 연신 필름을 얻는 TD 연신 공정을 구비한다. TD 연신 공정에서는, 예를 들어, 1 축 연신 시트의 TD 방향의 양측단을, MD 방향을 따라 나열된 2 열의 척으로 파지하고, 예열부, 연신부, 열처리부를 구비한 가열로 내에서, 1 축 연신 시트를 TD 방향으로 상기 배열로 연신함으로써 2 축 연신 필름을 얻을 수 있다.

[0066] 또, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 제조 방법은, TD 연신 공정에서 얻어지는 2 축 연신 필름의 TD 방향의 연신을, MD 방향을 따라 나열된 2 열의 척을 사용하여, 가열로 내에서, TD 방향으로 3 % ~ 30 %, 바람직하게는 3 % ~ 25 % 완화시키는 완화 공정을 구비해도 된다. 그 완화 공정에서는, TD 연신 공정에서 얻어지는 2 축 연신 필름의 TD 방향의 양단부를 파지한 2 열의 척의 TD 방향의 간격을 좁힘으로써 그 TD 방향의 연신을 상기 비율로 완화 (릴렉스) 시킨다. 완화율이 3 % 미만에서는, 가열시의 수축률이 높아져, 내열성이 우수한 2 축 연신 필름이 얻어지지 않는다. 또, 완화율이 30 % 를 초과하면, 필름의 두께 불균일이 커지기 쉽다. 완화율은, 하기 식 (X) 에 의해 구할 수 있다.

[0067]
$$\text{완화율} = (L1-L2)/L1 \times 100 \cdots (X)$$

[0068] (식 중, L1 은 필름을 완화하기 전의 TD 방향에 있어서의 척 사이의 거리, L2 는 필름을 완화한 후의 TD 방향에 있어서의 척 사이의 거리를 나타낸다.)

[0069] 또, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름의 제조 방법은, 필요에 따라 코로나 처리 등을 실시하는 공정을 포함해도 된다.

[0070] 상기 제조 방법에서는, 프로필렌계 중합체 조성물을 압출기로 가열 용융할 때의 용융 온도는, 230 ~ 290 °C 가 바람직하다. T 다이로부터 압출된 프로필렌계 중합체 조성물을 시트상으로 냉각 고정시킬 때의 냉각 롤의 온도는, 10 °C ~ 100 °C 가 바람직하다. 미연신 시트를 MD 방향으로 연신할 때의 연신 롤의 온도는, 110 ~ 165 °C 가 바람직하다. 1 축 연신 시트를 TD 방향으로 연신할 때의 가열 온도는, 150 ~ 200 °C 가 바람직하고, TD 방향으로 완화할 때의 가열 온도는, 150 ~ 200 °C 가 바람직하다.

[0071] 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름은, 다층 필름의 한 층으로서 사용할 수 있다. 다층 필름은, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름으로 이루어지는 층에 임의의 층을 적층한 것이다. 예를 들어, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름에, 실란트층, 가스 배리어층, 접착층, 인쇄층 등의 임의의 층을 적층하여 다층 필름을 구성할 수 있다. 그 중에서도, 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름으로 이루어지는 층에 올레핀계의 필름을 사용한 실란트층을 적층하는 것이 바람직하고, 얻어진 다층 필름은, 리사이클하기 쉽다는 효과가 있다. 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름을 사용한 다층 필름을 제작하는 방법으로는, 통상 사용되는 압출 라미네이트법, 열 라미네이트법, 드라이 라미네이트법 등을 들 수 있다.

[0072] 본 실시형태에 관련된 2 축 연신 필름은, 각종 포장 재료로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 다층 필름으로 형성한 포장백은, 식품, 의약품, 잡화 등의 임의의 포장 대상물을 포장하는 용도로 사용할 수 있다.

[0073] 또한, 본 실시형태에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물, 2 축 연신 필름 및 포장백은, 상기 실시형태로 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지의 변경이 가능하다. 또, 상기 및 하기 복수의 실시형태의 구성이나 방법 등을 임의로 채용하여 조합해도 되는 (1 개의 실시형태에 관련된 구성이나 방법 등을 다른 실시형태에 관련된 구성이나 방법 등에 적용해도 된다) 것은 물론이다.

[0074] 실시에

[0075] 실시에 및 비교예에 있어서의 각 항목의 측정치는, 하기 방법으로 측정하였다.

[0076] (1) 분자량, 특정한 분자량에 있어서의 성분량

[0077] 프로필렌계 중합체 조성물의 각종 분자량 (수평균 분자량 Mn, 중량 평균 분자량 Mw, z 평균 분자량 Mz), 특정한 분자량에 있어서의 성분량 (중량%) 은, 겔 · 퍼미에이션 · 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여, 하기 조건에서 측

정하였다. 또한, ISO16014-1 의 기재에 기초하여, 크로마토그램 상의 베이스 라인을 규정하여 프로필렌계 중합체 유래의 피크를 지정하였다.

- [0078] (GPC 장치 및 소프트웨어)
- [0079] · 장치 : HLC-8321 GPC/HT (토소)
- [0080] · 소프트웨어 : HLC-8321 GPC/HT Program Version 2.02 (토소)
- [0081] (측정 조건)
- [0082] · GPC 칼럼 : TSKgel GMHHR-H (S) HT 7.8 mm I. D. × 300 mm (토소) 3 개
- [0083] · 이동상 : 오르토디클로로벤젠 (후지 필름 와코 순약 (주), 특급) 에 BHT 를 0.1 g/100 mL 의 농도로 첨가하여 사용하였다.
- [0084] · 유속 : 1 mL/분
- [0085] · 칼럼 오븐 온도 : 140 °C
- [0086] · 오토 샘플러 온도 : 140 °C
- [0087] · 시스템 오븐 온도 : 40 °C
- [0088] · 검출기 : 시차 굴절률 검출기 (RID)
- [0089] · RID 셀 온도 : 140 °C
- [0090] · 시료 용액 주입량 : 300 µL
- [0091] (시료 용액 조제 조건)
- [0092] · 용매 : 오르토디클로로벤젠에 BHT 를 0.1 g/100 mL 첨가하여 사용하였다.
- [0093] · 시료 용액 농도 : 1 mg/mL
- [0094] · 용해 조건 : 5 mg 의 시료를 1000 mesh 의 SUS 제의 철망 주머니에 봉입하고, 시료를 봉입한 철망 주머니를 시험관에 넣고, 시험관에 5 mL 의 용매를 더해, 시험관에 알루미늄 포일을 덮개로 하여 덮고, 시험관을 용해용 자동 진탕기 DF-8020 (토소) 에 세트하고, 60 왕복/분의 교반 속도로, 140 °C 에서 120 분간 교반하였다.
- [0095] (해석 방법)
- [0096] GPC 칼럼 교정용 표준 물질로서, 토소 제조 표준 폴리스티렌을 각각 하기 표와 같은 조합으로 칭량하고, 5 mL 의 오르토디클로로벤젠 (이동상과 동일한 조성) 을 더해, 실온에서 120 분간 정치하여 용해시켰다.

표 1

조합 1	F700 0.4mg	F20 0.9mg	A5000 1.2mg
조합 2	F288 0.4mg	F10 1.0mg	A2500 1.2mg
조합 3	F80 0.7mg	F4 1.1mg	A1000 1.3mg
조합 4	F40 0.8mg	F2 1.1mg	A500 1.3mg

- [0097]
- [0098] 표준 물질로부터 얻어진 교정 곡선을 사용하여, 프로필렌계 중합체 조성물의 폴리스티렌 환산 평균 분자 사슬 길이 A_n , A_w , A_z 를 구하였다. 이 폴리스티렌 환산 평균 분자 사슬 길이에 각각 폴리프로필렌의 Q 팩터 26.4 를 곱함으로써, 폴리프로필렌 환산 평균 분자량 M_n , M_w , M_z 를 얻었다. 또, 프로필렌계 중합체 유래의 분자량 분포 곡선과 베이스 라인간의 전체 면적을 100 % 로 하여, 적분 분포 곡선을 얻음으로써, 프로필렌계 중합체 조성물에 있어서의 특정 분자량에 있어서의 성분량을 구하였다. 이로써 폴리프로필렌 환산 분자량이 10 만 이하인 성분량과,
- [0099] 10 만 이상 ~ 80 만 이하인 성분량과, 80 만 이상인 성분량을 구하였다.
- [0100] (2) 벨트 플로 레이트 (MFR, 단위 : g/10 분)

- [0101] 프로필렌계 중합체 조성물의 MFR 은, JIS K7210-1 : 2014 에 규정된 A 법에 따라서, 온도 230 °C, 하중 2.16 kg 으로 측정하였다.
- [0102] (3) 아이소택틱 · 펜타드 분율 ([mmmm], 단위 : %)
- [0103] 프로필렌계 중합체 조성물의 [mmmm] 는, 하기 조건하에서 ¹³C-NMR 에 의해 측정하였다. 프로필렌계 중합체 조성물에 함유되는 프로필렌계 중합체의 NMR 흡수 피크의 귀속은, A. Zambelli 등에 의해 발표된 방법 (Macromolecules 제 8 권, 제 687 페이지, 1975년) 에 따라서 실시하였다.
- [0104] [측정 조건]
- [0105] 기종 : Bruker AVANCE600
- [0106] 프로브 : 10 mm 크라이오프로브
- [0107] 측정 온도 : 135 °C
- [0108] 펄스 반복 시간 : 4 초
- [0109] 펄스폭 : 45°
- [0110] 적산 횟수 : 256 회
- [0111] 자장 강도 : 600 MHz
- [0112] (4) 극한 점도 ($[\eta]$, 단위 : dL/g)
- [0113] 프로필렌계 중합체 또는 프로필렌계 중합체 조성물의 극한 점도를, 우베로데형 점도계를 사용하여 135 °C 테트라린 중에서 측정을 실시하였다.
- [0114] (5) 냉자일렌 가용부량 (CXS, 단위 : 질량%)
- [0115] 프로필렌계 중합체 조성물 0.1 g 또는 1 g 을, 비등 자일렌 100 ml 에 완전하게 용해시킨 후, 20 °C 로 강운하고, 1 시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 석출물과 용액으로 여과 분리한 후, 용액 중에 용해되어 있는 성분량을, 하기 조건하에서 액체 크로마토그래피에 의해 정량하고, CXS 를 구하였다.
- [0116] 칼럼 : SHODEX GPC KF-801
- [0117] 용리액 : 테트라하이드로푸란
- [0118] 칼럼 오븐 온도 : 40 °C
- [0119] 시료 주입량 : 130 μ L
- [0120] 유량 : 1 mL/분
- [0121] 검출기 : 시차 굴절계
- [0122] (6) 필름 두께 (단위 : μ m)
- [0123] 2 축 연신 필름의 두께는, JIS K 7130-1999 에 기재된 A 법에 따라서, 접촉 식의 필름 두께계로 측정하였다.
- [0124] (7) 영률 (단위 : GPa)
- [0125] 120 mm \times 20 mm 의 2 축 연신 필름을, 장변 방향 (120 mm) 이 측정 방향 (제막시의 흐름 방향/이하 : MD 방향) 과 일치하도록 채취하고, 23 °C, 습도 50 % 의 분위기하에서, (주) 에이·앤드·디 UNIVERSAL TESTING MACHINE STB-1225 를 사용하여, 과지 간격 60 mm, 인장 속도 5 mm/분으로 인장 시험을 실시하고, 인장-응력 커브의 제로점에서의 접선으로부터 영률을 측정하였다.
- [0126] (8) 가열 수축률 (단위 : %)
- [0127] 2 축 연신 필름은 가로세로 100 mm 사이즈 (세로 100 mm \times 가로 100 mm) 의 필름을 채취하고, MD 방향 80 mm 의 표선을 그어, 150 °C 의 오븐 중에 매달아 30 분간 유지하였다. 그 후, 필름을 꺼내어, 실온에서 30 분간 냉각한 후에, 각 표선 길이를 측정하였다. 각 방향에 대한 가열 수축률을, 다음의 계산식으로부터 산출하였다. 가열 수축률이 작은 것은, 고온하에서의 치수 안정성이 우수한 것을 나타낸다.

- [0128] 가열 수축률 (%) = {80 - 가열 후의 표선 길이 (mm)}/80} × 100
- [0129] 실시예 및 비교예에서 사용한 각 성분은, 이하와 같다.
- [0130] <실시예 1 : 프로필렌계 중합체 조성물 1 및 2 축 연신 필름 1 의 제작>
- [0131] 피상 중합조와 기상 중합조를 직렬로 접속하여, 이하의 순서로 중합을 실시하였다. 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 디시클로펜틸디메톡시실란을 사용하여, 피상 중합법에 의해, 프로필렌 공급량 10 kg 에 대해 수소 공급량 1 NL (노르말 리터) 의 비율로 프로필렌과 수소를 공급하고, 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체 1-1 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 1-1 의 일부를 샘플링하여 분석한 결과, 극한 점도는 3.6 dL/g 이었다. 상기 프로필렌계 중합체 1-1 을 실행시키지 않고 기상 중합조에 연속적으로 이송하고, 기상 중합법에 의해, 기상부의 유효 수소 농도 (수소 농도/(수소 농도 + 프로필렌 농도)) 13.2 mol% 의 환경하에서, 프로필렌계 중합체 1-2 를 중합하여, 프로필렌계 중합체 조성물 (프로필렌계 중합체 1-1 및 프로필렌계 중합체 1-2 를 포함하는 것) 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 조성물의 100 질량부 중의 프로필렌계 중합체 1-1 의 함유량은 36 질량부이며, 프로필렌계 중합체 1-2 의 함유량은 64 질량부였다. 프로필렌계 중합체 1-2 의 극한 점도를 하기 식으로 계산한 결과, 0.8 dL/g 이었다.
- [0132] $[n]_{1-2} = ([n]_T \times 100 - [n]_{1-1} \times W_{1-1}) / W_{1-2}$
- [0133] (식 중,
- [0134] $[n]_{1-2}$ 는, 프로필렌계 중합체 1-2 의 극한 점도 (dL/g) 를 나타낸다.
- [0135] $[n]_T$ 는, 프로필렌계 중합체 조성물의 극한 점도 (dL/g) 를 나타낸다.
- [0136] $[n]_{1-1}$ 은, 프로필렌계 중합체 1-1 의 극한 점도 (dL/g) 를 나타낸다.
- [0137] W_{1-1} 은, 프로필렌계 중합체 1-1 의 함유량 (질량%) 을 나타낸다.
- [0138] W_{1-2} 는, 프로필렌계 중합체 1-2 의 함유량 (질량%) 을 나타낸다.)
- [0139] 얻어진 프로필렌계 중합체 조성물의 100 질량부에 대해, DHT-4C (중화제, 교와 화학 공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.18 질량부, IRGAFOS168 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.25 질량부를 배합한 후, 용융 압출을 실시하여, 펠릿상의 프로필렌계 중합체 조성물 1 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 조성물 1 의 Mn 은 50000 이며, Mw 는 280000 이며, Mz 는 960000 이었다. 얻어진 프로필렌계 중합체 조성물 1 의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.
- [0140] 프로필렌계 중합체 조성물 1 을, 스크루 직경 20 mmφ 의 압출기를 구비한 T 다이 제막기를 사용하여, 수지 온도 250 °C 에서 가열 용융하고, 80 °C 의 냉각 롤 상에 압출함으로써, 두께 0.5 mm 의 미연신 시트를 얻었다. 얻어진 미연신 시트의 4 변을 척으로 파지하고, 157 °C 로 가열한 가열로 내에서 3 분간 예열한 후에, MD 방향, TD 방향 (제막시의 흐름과 직교하는 방향) 으로 각각 6 배로 동시 연신함으로써, 2 축 연신 필름 1 을 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 1 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.
- [0141] <실시예 2 : 프로필렌계 중합체 조성물 2 및 2 축 연신 필름 2 의 제작>
- [0142] 피상 중합조와 기상 중합조를 직렬로 접속하고, 이하의 순서로 중합을 실시하였다. 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 시클로헥실에틸디메톡시실란을 사용하여, 피상 중합법에 의해, 수소를 공급하지 않고, 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체 2-1 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 2-1 의 일부를 샘플링하여 분석한 결과, 극한 점도는 7.1 dL/g 이었다. 상기 프로필렌계 중합체 2-1 을 실행시키지 않고 기상 중합조에 연속적으로 이송하고, 기상 중합법에 의해, 기상부의 유효 수소 농도 4.9 mol% 의 환경하에서, 프로필렌계 중합체 2-2 를 중합하여, 프로필렌계 중합체 조성물 (프로필렌계 중합체 2-1 및 프로필렌계 중합체 2-2 를 포함하는 것) 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 조성물 100 질량부 중의 프로필렌계 중합체 2-1 의 함유량은 20 질량부이며, 프로필렌계 중합체 2-2 의 함유량은 80 질량부였다. 프로필렌계 중합체 조성물 1 과 동일하게 하여, 프로필렌계 중합체 2-2 의 극한 점도를 계산한 결과, 0.9 dL/g 이었다.
- [0143] 얻어진 프로필렌계 중합체 조성물의 100 질량부에 대해, DHT-4C (중화제, 교와 화학 공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.18 질량부, IRGAFOS168 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.25 질량부를 배합한 후, 용융 압출을 실시하여, 펠릿상의 프로필렌계 중합체 조성물 2 를 얻었다. 프로필렌계 중

합체 조성물 2 의 Mn 은 49000 이며, Mw 는 320000 이며, Mz 는 1420000 이었다. 얻어진 프로필렌계 중합체 조성물 2 의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.

[0144] 실시예 1 의 프로필렌계 중합체 조성물 1 을 프로필렌계 중합체 조성물 2 로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 모두 동일한 조건에서 2 축 연신 필름 2 를 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 2 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0145] <합성에 1 : 프로필렌계 중합체 조성물 3-1 의 제작>

[0146] 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 시클로헥실에틸디메톡시실란을 사용하여, 기상 중합법에 의해, 기상부의 유효 수소 농도 9.3 mol% 의 환경하에서, 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체 3-1 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 3-1 의 극한 점도는 0.9 dL/g 이었다. 얻어진 프로필렌계 중합체 3-1 의 100 질량부에 대해, DHT-4C (중화제, 교와 화학 공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.125 질량부를 배합한 후, 용융 압출을 실시하여, 펠릿상의 프로필렌계 중합체 조성물 3-1 을 얻었다.

[0147] <합성에 2 : 프로필렌계 중합체 중간 조성물 3-2 의 제작>

[0148] 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 시클로헥실에틸디메톡시실란을 사용하여, 기상 중합법에 의해, 기상부의 유효 수소 농도 0.14 mol% 의 환경하에서, 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체 3-2 를 얻었다. 프로필렌계 중합체 3-2 의 극한 점도는 2.4 dL/g 이었다. 얻어진 프로필렌계 중합체 3-2 의 100 질량부에 대해, DHT-4C (중화제, 교와 화학 공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (산화 방지제, BASF 재팬 주식회사 제조) 0.05 질량부, 스미라이저 GP (산화 방지제, 스미토모화학 주식회사 제조) 0.1 질량부를 배합한 후, 용융 압출을 실시하여, 펠릿상의 프로필렌계 중합체 조성물 3-2 를 얻었다.

[0149] <실시에 3 : 프로필렌계 중합체 조성물 3 및 2 축 연신 필름 3 의 제작>

[0150] 프로필렌계 중합체 조성물 3-1 (55 질량부), 프로필렌계 중합체 조성물 3-2 (45 질량부) 를 혼합하여, 프로필렌계 중합체 조성물 3 을 제작하였다. 프로필렌계 중합체 조성물 3 의 Mn 은 44000 이며, Mw 는 220000 이며, Mz 는 640000 이었다. 프로필렌계 중합체 조성물 3 을 용융 압출하여 얻어진 펠릿의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.

[0151] 실시예 1 의 프로필렌계 중합체 조성물 1 을 프로필렌계 중합체 조성물 3 으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 모두 동일한 조건에서 2 축 연신 필름 3 을 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 3 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0152] <비교예 1 : 프로필렌계 중합체 조성물 C1 및 2 축 연신 필름 C1 의 제작>

[0153] 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 시클로헥실에틸디메톡시실란을 사용하여, 기상 중합법에 의해, 수소 농도 0.98 mol% 의 환경하에서, 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체 C1-1 을 얻었다. 프로필렌계 중합체 C1-1 의 극한 점도는 1.7 dL/g 이었다.

[0154] 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 시클로헥실에틸디메톡시실란을 사용하여, 기상 중합법에 의해, 기상부의 유효 수소 농도 0.014 mol% 의 환경하에서, 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체 C1-2 를 얻었다. 프로필렌계 중합체 C1-2 의 극한 점도는 3.6 dL/g 이었다.

[0155] 프로필렌계 중합체 C1-1 (91 질량부), 프로필렌계 중합체 C1-2 (9 질량부), DHT-4C (중화제, 교와 화학 공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.18 질량부, IRGAFOS168 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.25 질량부를 배합한 후, 혼합하여 프로필렌계 중합체 조성물 C1 을 제작하였다. 프로필렌계 중합체 조성물 C1 의 Mn 은 66000 이며, Mw 는 250000 이며, Mz 는 660000 이었다. 프로필렌계 중합체 조성물 C1 을 용융 압출하여 얻어진 펠릿의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.

[0156] 실시예 1 의 프로필렌계 중합체 조성물 1 을 프로필렌계 중합체 조성물 C1 로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 모두 동일한 조건에서 2 축 연신 필름 C1 을 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 C1 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0157] <합성에 3 : β정 핵제 마스터 배치의 제작>

[0158] 지글러·나타형 촉매와, 조촉매로서 트리에틸알루미늄과, 외부 도너로서 시클로헥스에틸디메톡시실란을 사용하여

여, 기상 중합법에 의해, 기상부의 유효 수소 농도 0.98 mol% 의 환경하에서 프로필렌을 중합하여, 프로필렌계 중합체를 얻었다. 얻어진 프로필렌계 중합체의 극한 점도는 1.7 dL/g 이었다. 얻어진 프로필렌계 중합체 95 질량부에 대해, NU-100 (β정 핵제, 신일본 이화 주식회사 제조) 5 질량부, DHT-4C (중화제, 교와 화학공업 주식회사 제조) 0.005 질량부, IRGANOX1010 (산화 방지제, BASF 재팬 주식회사 제조) 0.09 질량부, 스미라이저 GP (산화 방지제, 스미토모화학 주식회사 제조) 0.05 질량부를 배합한 후, 용융 압출을 실시하여, 펠릿상의 β정 핵제 마스터 배치를 얻었다.

[0159] <실시에 11 : 프로필렌계 중합체 조성물 11 및 2 축 연신 필름 11 의 제작>

[0160] 프로필렌계 중합체 조성물 1 의 제작에 사용한 프로필렌계 중합체 조성물 (프로필렌계 중합체 1-1 및 프로필렌계 중합체 1-2 를 포함하는 것) (99 질량부), β정 핵제 마스터 배치 (1 질량부), DHT-4C (중화제, 교와 화학공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.18 질량부, IRGAFOS168 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.25 질량부를 배합한 후, 혼합하여 프로필렌계 중합체 조성물 11 을 제작하였다. 프로필렌계 중합체 조성물 11 의 Mn 은 53000 이며, Mw 는 270000 이며, Mz 는 870000 이었다. 프로필렌계 중합체 조성물 11 을 용융 압출하여 얻어진 펠릿의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.

[0161] 프로필렌계 중합체 조성물 11 을, 스크루 직경 20 mmφ 의 압출기를 구비한 T 다이 제막기를 사용하여, 수지 온도 250 °C 에서 가열 용융하고, 80 °C 의 냉각 롤 상에 압출함으로써, 두께 0.5 mm 의 미연신 시트를 얻었다. 얻어진 미연신 시트의 4 변을 척으로 파지하고, 153 °C 로 가열한 가열로 내에서 3 분간 예열한 후에, MD 방향, TD 방향으로 각각 6 배로 동시 연신함으로써, 2 축 연신 필름 11 을 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 11 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0162] <실시에 12 : 프로필렌계 중합체 조성물 12 및 2 축 연신 필름 12 의 제작>

[0163] 프로필렌계 중합체 조성물 2 의 제작에 사용한 프로필렌계 중합체 조성물 (프로필렌계 중합체 2-1 및 프로필렌계 중합체 2-2 를 포함하는 것) (99 질량부), β정 핵제 마스터 배치 (1 질량부), DHT-4C (중화제, 교와 화학공업 주식회사 제조) 0.01 질량부, IRGANOX1010 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.18 질량부, IRGAFOS168 (BASF 재팬 주식회사 제조) 0.25 질량부를 배합한 후, 혼합하여 프로필렌계 중합체 조성물 12 를 제작하였다. 프로필렌계 중합체 조성물 12 의 Mn 47000 이며, Mw 는 300000 이며, Mz 는 1250000 이었다. 프로필렌계 중합체 조성물 12 를 용융 압출하여 얻어진 펠릿의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.

[0164] 실시예 11 의 프로필렌계 중합체 조성물 11 을 프로필렌계 중합체 조성물 12 로 바꾼 것 이외에는, 실시예 11 과 모두 동일한 조건에서 2 축 연신 필름 12 를 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 12 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0165] <실시에 13 : 프로필렌계 중합체 조성물 13 및 2 축 연신 필름 13 의 제작>

[0166] 프로필렌계 중합체 조성물 3-1 (54 질량부), 프로필렌계 중합체 조성물 3-2 (45 질량부), β정 핵제 마스터 배치 (1 질량부) 를, 혼합하여 프로필렌계 중합체 조성물 13 을 제작하였다. 프로필렌계 중합체 조성물 13 의 Mn 은 47000 이며, Mw 는 220000 이며, Mz 는 630000 이었다. 프로필렌계 중합체 조성물 13 을 용융 압출하여 얻어진 펠릿의 물성값을 하기 표 2 에 나타낸다.

[0167] 실시예 11 의 프로필렌계 중합체 조성물 11 을 프로필렌계 중합체 조성물 13으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 11 과 모두 동일한 조건에서 2 축 연신 필름 13 을 얻었다. 얻어진 2 축 연신 필름 13 의 제조 조건 및 물성의 측정치를 하기 표 3 에 나타낸다.

표 2

	재료	분자량 10 만 이하의 성분량 (질량%)	분자량 10 만 ~ 80 만의 성분량 (질량%)	분자량 80 만 이하의 성분량 (질량%)	MFR (g/10min)	[η] [mm mm] (%)	[η] (dL/g)	CXS (질량%)
실시에 1	프로필렌계 중합체 조성물 1	43	49	8	11	99.1	1.7	0.6
실시에 2	프로필렌계 중합체 조성물 2	44	46	10	9	98.5	1.9	0.8
실시에 3	프로필렌계 중합체 조성물 3	46	48	6	14	98.5	1.5	0.8
비교예 1	프로필렌계 중합체 조성물 C1	37	58	5	7	98.2	1.7	1.0
실시에 11	프로필렌계 중합체 조성물 11	43	48	9	10	99.0	1.7	1.0
실시에 12	프로필렌계 중합체 조성물 12	45	46	9	9	98.5	1.8	1.2
실시에 13	프로필렌계 중합체 조성물 13	45	50	5	15	98.4	1.5	0.8

[0168]

표 3

	재료	제조 조건				물성	
		2 축 동시 연신		수지 온도 ($^{\circ}$ C)	노내 온도 ($^{\circ}$ C)	MD 영률 (GPa)	MD 가열 수축률 (%)
		MD 연신 배율	TD 연신 배율				
실시에 1	프로필렌계 중합체 조성물 1	6	6	250	157	4.1	2.4
실시에 2	프로필렌계 중합체 조성물 2	6	6	250	157	3.8	2.2
실시에 3	프로필렌계 중합체 조성물 3	6	6	250	157	3.9	2.1
비교예 1	프로필렌계 중합체 조성물 C1	6	6	250	157	3.8	3.0
실시에 11	프로필렌계 중합체 조성물 11	6	6	250	153	4.1	2.6
실시에 12	프로필렌계 중합체 조성물 12	6	6	250	153	4.2	2.0
실시에 13	프로필렌계 중합체 조성물 13	6	6	250	153	3.9	2.3

[0169]

- [0170] 상기 표 2 로부터, 각 실시예의 2 축 연신 필름은, 비교예의 2 축 연신 필름에 대해, 가열 수축률이 작은 것이 인정된다. 요컨대, 각 실시예의 2 축 연신 필름은, 고온하에서의 치수 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.
또, 각 실시예의 2 축 연신 필름은, 비교예의 2 축 연신 필름에 대해, 영률이 동등 이상인 것을 알 수 있다.
요컨대, 각 실시예의 2 축 연신 필름은, 강성도 우수한 것을 알 수 있다.

[0171] 산업상 이용가능성

- [0172] 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물, 그 프로필렌계 중합체 조성물을 포함하는 2 축 연신 필름, 및, 그 2 축 연신 필름을 포함하는 포장백의 용도로서, 식품, 의료품, 잡화 등의 임의의 포장 대상물을 포장하는 용도로 이용 가능하고, 산업의 각 분야에 있어서, 높은 이용 가능성을 갖는다.