



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118574887 A

(43) 申请公布日 2024.08.30

(21) 申请号 202280089558.4

(22) 申请日 2022.12.16

(30) 优先权数据

2022-008470 2022.01.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046428 2022.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/139993 JA 2023.07.27

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 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 朝鲁门

(51) 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)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

丙烯类聚合物组合物、双轴拉伸膜和包装袋

(57) 摘要

本发明提供一种对于高温下的尺寸稳定性优异的双轴拉伸膜的制造有用的丙烯类聚合物组合物。该丙烯类聚合物组合物,含有两种以上的丙烯类聚合物,且满足下述条件(1)和(2)。(1)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%。(2)通过凝胶渗透色谱法测定的分子量10万~80万的成分量为35质量%~52质量%。

1. 一种丙烯类聚合物组合物, 含有两种以上的丙烯类聚合物, 且满足下述条件 (1) 和 (2),
 - (1) 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%,
 - (2) 通过凝胶渗透色谱法测定的分子量10万 ~ 80万的成分量为35质量% ~ 52质量%。
2. 根据权利要求1所述的丙烯类聚合物组合物, 其中, 进一步满足下述条件 (3),
 - (3) 通过凝胶渗透色谱法测定的分子量80万以上的成分量为4质量% ~ 18质量%。
3. 根据权利要求1或2所述的丙烯类聚合物组合物, 其中, 包含: 熔体流动速率为3g/10分钟以下和/或极限粘度为2.0dL/g以上的丙烯类聚合物 (a); 以及, 熔体流动速率为15g/10分钟以上和/或极限粘度为1.4dL/g以下的丙烯类聚合物 (b)。
4. 根据权利要求1 ~ 3中任一项所述的丙烯类聚合物组合物, 其中, 熔体流动速率为4g/分钟 ~ 20g/分钟。
5. 根据权利要求1 ~ 4中任一项所述的丙烯类聚合物组合物, 其中, 全同立构五单元组分数为98.0%以上。
6. 根据权利要求1 ~ 5中任一项所述的丙烯类聚合物组合物, 其中, 极限粘度为1.3dL/g ~ 2.3dL/g。
7. 根据权利要求1 ~ 6中任一项所述的丙烯类聚合物组合物, 其中, 进一步含有拉伸性改良剂。
8. 根据权利要求7所述的丙烯类聚合物组合物, 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。
9. 一种双轴拉伸膜, 含有权利要求1 ~ 8中任一项所述的丙烯类聚合物组合物。
10. 一种包装袋, 包含权利要求9所述的双轴拉伸膜。

丙烯类聚合物组合物、双轴拉伸膜和包装袋

技术领域

[0001] 本发明涉及含有丙烯类聚合物的丙烯类聚合物组合物、使用该丙烯类聚合物组合物的双轴拉伸膜以及使用该双轴拉伸膜的包装袋。

背景技术

[0002] 以往,例如作为各种包装材料使用的膜,已知将聚对苯二甲酸乙二酯(PET)系双轴拉伸膜作为基材膜,在该基材膜上作为密封膜层叠有聚丙烯(PP)系未拉伸膜、聚乙烯(PE)系未拉伸膜的构成的膜。这样的构成的膜中,由于基材膜具有高刚性和高耐热性,密封膜在低温下具有热封性,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越来越高,要求单一材质化。具体而言,优选作为基材膜采用与由聚丙烯、聚乙烯等烯烃系树脂构成的密封膜相同种类的烯烃系树脂的聚丙烯类双轴拉伸膜。

[0004] 然而,聚丙烯类双轴拉伸膜与聚对苯二甲酸乙二酯系双轴拉伸膜等相比,加热收缩率大。因此,使用聚丙烯类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] 作为改善了耐热性的聚丙烯类双轴拉伸膜,以往,已知下述专利文献1记载的膜。具体而言,该专利文献1中提出了通过将高立构规整性的聚丙烯制成具有规定范围的晶体取向的拉伸聚丙烯膜,由此改善热收缩性和刚性的方法。

[0006] 然而,在专利文献1记载的膜中,难以说高温下的尺寸稳定性充分。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2015/012324号

发明内容

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种对于高温下的尺寸稳定性优异的双轴拉伸膜的制造有用的丙烯类聚合物组合物。另外,本发明的目的还在于提供使用该丙烯类聚合物组合物的双轴拉伸膜、以及使用该双轴拉伸膜的包装袋。

[0011] 本发明提供以下的[1]~[10]。

[0012] [1]一种丙烯类聚合物组合物,含有两种以上的丙烯类聚合物,且满足下述条件(1)和(2):

[0013] (1)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%;

[0014] (2)通过凝胶渗透色谱法测定的分子量10万~80万的成分量为35质量%~52质量%。

[0015] [2]根据[1]所述的丙烯类聚合物组合物,其中,进一步满足下述条件(3):

[0016] (3)通过凝胶渗透色谱法测定的分子量80万以上的成分量为4质量%~18质量%。

[0017] [3]根据[1]或[2]所述的丙烯类聚合物组合物,其中,包含熔体流动速率为3g/10

分钟以下和/或极限粘度为2.0dL/g以上的丙烯类聚合物(a)、以及熔体流动速率为15g/10分钟以上和/或极限粘度为1.4dL/g以下的丙烯类聚合物(b)。

[0018] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的丙烯类聚合物组合物,其中,熔体流动速率为4g/分钟~20g/分钟。

[0019] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的丙烯类聚合物组合物,其中,全同立构五单元组分数为98.0%以上。

[0020] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的丙烯类聚合物组合物,其中,极限粘度为1.3dL/g~2.3dL/g。

[0021] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的丙烯类聚合物组合物,其中,进一步含有拉伸性改良剂。

[0022] [8]根据[7]所述的丙烯类聚合物组合物,其中,上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。

[0023] [9]一种双轴拉伸膜,含有[1]~[8]中任一项所述的丙烯类聚合物组合物。

[0024] [10]一种包装袋,包含[9]所述的双轴拉伸膜。

[0025] 根据本发明,能够提供一种对于高温下的尺寸稳定性优异的双轴拉伸膜的制造有用的丙烯类聚合物组合物。另外,根据本发明,还能够提供一种使用该丙烯类聚合物组合物的双轴拉伸膜、以及使用该双轴拉伸膜的包装袋。

具体实施方式

[0026] 本实施方式涉及的丙烯类聚合物组合物含有两种以上的丙烯类聚合物。

[0027] 丙烯类聚合物是含有超过50质量%来自丙烯单体单元的聚合物。例如,丙烯类聚合物可以是丙烯均聚物,也可以是丙烯类共聚物。从双轴拉伸膜的加热收缩率和刚性的观点出发,丙烯类聚合物优选为丙烯均聚物。作为丙烯类共聚物,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进行共聚而得的共聚物。

[0028] 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1-丁烯。

[0029] 作为丙烯类共聚物,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,优选丙烯-乙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、丙烯-乙基-1-丁烯共聚物。

[0030] 在丙烯类共聚物为丙烯-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。

[0031] 在丙烯类共聚物为丙烯- 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。

[0032] 在丙烯类共聚物为丙烯-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4.0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。

[0033] 丙烯类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%~1.5质量%,进一步优选为0.1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并双轴拉伸膜表现出高刚性和高温下优异的收缩率的效果。丙烯类聚合物的CXS例如可以通过选择丙烯聚合时使用的外给电子体的种类来调整到上述的范围。作为外给电子体的具体例,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可以按照与后述的[实施例]中记载的丙烯类聚合物组合物的CXS的测定方法同样的方法求出。

[0034] 丙烯类聚合物组合物也可以含有两种以上的丙烯类聚合物和其他成分。丙烯类聚合物组合物中的两种以上的丙烯类聚合物的含量的合计优选为80质量%~100质量%,更优选为90质量%~100质量%,进一步优选为99质量%~100质量%。丙烯类聚合物组合物通常含有MFR和/或极限粘度的不同的多种丙烯类聚合物,优选为包含MFR为3g/10分钟以下和/或极限粘度为2.0dL/g以上的丙烯类聚合物(a)、以及MFR为15g/10分钟以上和/或极限粘度为1.4dL/g以下的丙烯类聚合物(b)的丙烯类聚合物组合物,更优选为包含MFR为0.003~1g/10分钟和/或极限粘度为2.7~7.3dL/g的丙烯类聚合物(a)、以及MFR为30~800g/10分钟和/或极限粘度为0.6~1.2dL/g的丙烯类聚合物(b)的丙烯类聚合物组合物。通过使用含有MFR不同的多种丙烯类聚合物的丙烯类聚合物组合物,从而具有减少双轴拉伸膜的制造时呈现良好拉伸加工性并双轴拉伸膜表现出高刚性和高温下的优异的收缩率的效果。丙烯类聚合物的MFR与极限粘度例如可以通过调整丙烯的聚合时使用的氢浓度来使其变化。应予说明,MFR和极限粘度可以按照与后述的[实施例]所述的丙烯类聚合物组合物的MFR和极限粘度的测定方法同样的方法来求出。

[0035] 丙烯类聚合物组合物中的丙烯类聚合物(a)和丙烯类聚合物(b)的含量,相对于丙烯类聚合物(a)和丙烯类聚合物(b)的含量的合计,优选丙烯类聚合物(a)为10质量%~65质量%,丙烯类聚合物(b)为35质量%~90质量%,更优选丙烯类聚合物(a)为20质量%~60质量%,更优选丙烯类聚合物(b)为40质量%~80质量%。

[0036] 作为制造含有两种丙烯类聚合物的丙烯类聚合物组合物的方法,可以举出分别制造至少两种丙烯类聚合物,将得到的丙烯类聚合物混合制成丙烯类聚合物组合物的方法。作为分别制造至少两种丙烯类聚合物的方法,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,作为制造至少含有两种丙烯类聚合物的丙烯类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、多阶段进行多个聚合工序的方法(多段聚合法)等。

[0037] 作为将分别制造的至少两种丙烯类聚合物混合的方法,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丙烯类聚合物混合,并将该混合物在挤出机等中进行熔融混炼的方法;将至少两种丙烯类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;将至少两种丙烯类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;将至少两种丙烯类聚合物分别单独进行熔融混炼进行造粒,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类聚合物100质量份,另一方丙烯类聚合物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。

[0038] 另外,在对单独制造的至少两种丙烯类聚合物进行混合时,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。

[0039] 作为至少两种丙烯类聚合物在各自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。

[0040] 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、卤素和电子给体作为必要成分的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。

[0041] 优选为将镁、钛、卤素和电子给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等中记载的催化剂体系。

[0042] 本实施方式涉及的丙烯类聚合物组合物除了如上所述的丙烯类聚合物外,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。

[0043] β 晶型成核剂是指能够在丙烯类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 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。

[0044] 在本实施方式的丙烯类聚合物组合物含有 β 晶型成核剂的情况下, β 晶型成核剂的含量优选为50质量ppm~5000质量ppm,更优选为100质量ppm~1500质量ppm,进一步优选为100质量ppm~900质量ppm。

[0045] 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。

[0046] 在本实施方式的丙烯类聚合物组合物含有烃树脂的情况下,烃树脂的含量优选为0.1质量%~30质量%,更优选为0.3质量%~20质量%,进一步优选为0.5质量%~10质量%。

[0047] 本实施方式的丙烯类聚合物组合物满足下述条件(1)和(2)。

[0048] (1)通过凝胶渗透色谱法(以下,也记为GPC)测定的分子量10万以下的成分量为30质量%~50质量%。

[0049] (2)通过凝胶渗透色谱法测定的分子量10万~80万的成分量为35质量%~52质量%。

[0050] 应予说明,分子量10万以下的成分量和分子量10万~80万的成分量可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0051] 通过GPC测定的分子量10万以下的成分量优选为35质量%~50质量%,更优选为40质量%~50质量%。应予说明,分子量10万以下的成分量例如可以通过将MFR不同的多种丙烯类聚合物混合并调整丙烯类聚合物组合物的分子量和分子量分布来改变数值。

[0052] 通过GPC测定的分子量10万~80万的成分量优选为40质量%~52质量%,更优选为42质量%~52质量%。应予说明,分子量10万~80万的成分量例如可以通过将MFR不同的多种丙烯类聚合物混合并调整丙烯类聚合物组合物的分子量和分子量分布来改变数值。

[0053] 本实施方式的丙烯类聚合物组合物优选进一步满足下述条件(3)。

[0054] (3)通过凝胶渗透色谱法测定的分子量80万以上的成分量为4质量%~18质量%。

[0055] 应予说明,分子量80万以上的成分量可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0056] 通过GPC测定的分子量80万以上的成分量优选为4质量%~15质量%,更优选为7质量%~13质量%。应予说明,分子量80万以上成分量例如可以通过将MFR不同的多种丙烯类聚合物混合并调整丙烯类聚合物组合物的分子量和分子量分布来改变数值。

[0057] 丙烯类聚合物组合物的熔体流动速率(以下,简称MFR)优选为4g/10分钟~18g/10分钟,更优选为4g/10分钟~15g/10分钟,进一步优选为6g/10分钟~12g/10分钟。通过使用MFR在上述范围的丙烯类聚合物,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。丙烯类聚合物组合物的MFR例如可以将MFR不同的多种丙烯类聚合物混合,调整丙烯类聚合物组合物的分子量和分子量分布,由此能够改变数值。应予说明,MFR可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0058] 丙烯类聚合物组合物的全同立构五单元组分数(以下,简称[mmmm])优选为98.3%以上,更优选为98.5%~100%。通过使用[mmmm]在上述范围的丙烯类聚合物组合物,在双轴拉伸膜中具有表现出高刚性和高温下的优异的收缩率的效果。丙烯类聚合物组合物的[mmmm]可以通过选择丙烯的聚合时使用的外给电子体的种类来调整为上述的范围。作为外给电子体的具体例,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,[mmmm]可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0059] 丙烯类聚合物组合物的极限粘度优选为1.3dL/g~2.1dL/g,更优选为1.3dL/g~1.9dL/g,进一步优选为1.4dL/g~1.8dL/g。极限粘度在上述范围的丙烯类聚合物组合物具

有流动性、加工性优异的效果。丙烯类聚合物组合物的极限粘度例如可以将极限粘度不同的多种丙烯类聚合物混合来调整丙烯类聚合物组合物的分子量和分子量分布,由此来改变数值。应予说明,极限粘度可以按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0060] 丙烯类聚合物的二甲苯冷可溶物分数(CXS)优选为3.0质量%以下,更优选为0.1质量%~2.0质量%,进一步优选为0.3质量%~1.5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,并且在双轴拉伸膜中具有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能够按照后述的[实施例]中记载的方法求出。

[0061] 本实施方式涉及的双轴拉伸膜可以通过使用本实施方式的丙烯类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。

[0062] 作为本实施方式涉及的双轴拉伸膜的厚度,优选为10 μm ~70 μm ,更优选为10 μm ~30 μm 。

[0063] 本实施方式涉及的双轴拉伸膜的制造方法可以采用逐次双轴拉伸方式,或者采用同时双轴拉伸方式。

[0064] 本实施方式涉及的双轴拉伸膜的制造方法具备如下的挤出工序:通过使用挤出机将本实施方式的丙烯类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。在挤出工序中,例如可以使用挤出机将丙烯类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。

[0065] 另外,本实施方式涉及的双轴拉伸膜的制造方法具有如下的MD拉伸工序:将挤出工序中得到的未拉伸片用拉伸辊在MD方向拉伸至4倍~10倍、优选为5倍~10倍,由此得到单轴拉伸片。

[0066] 另外,本实施方式涉及的双轴拉伸膜的制造方法具备如下的TD拉伸工序:使用沿MD方向排列的2列夹具,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~20倍、优选为4倍~10倍,由此得到双轴拉伸膜。在TD拉伸工序中,例如通过将单轴拉伸片的TD方向的两侧端使用沿MD方向排列的2列夹具夹持,在具备预热部、拉伸部、热处理部的加热炉内,在TD方向上以上述倍率对单轴拉伸片进行拉伸,由此可以得到双轴拉伸膜。

[0067] 另外,本实施方式涉及的双轴拉伸膜的制造方法还可以具备如下的松弛工序: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3%~30%、优选为3%~25%。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3%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。

[0068] 松弛率 = $(L1 - L2) / L1 \times 100 \cdots (X)$

[0069] (式中,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。)

[0070] 另外,本实施方式涉及的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。

[0071] 在上述的制造方法中,将丙烯类聚合物组合物在挤出机中加热熔融时的熔融温度

优选为230~290℃。将从T型模头挤出的丙烯类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℃~100℃。在MD方向拉伸未拉伸片时的拉伸辊的温度优选为110~165℃。在TD方向拉伸单轴拉伸片时的加热温度优选为150~200℃,在TD方向松弛时的加热温度优选为150~200℃。

[0072] 本实施方式涉及的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的双轴拉伸膜构成的层上层叠任意的层而成的多层膜。例如,在本实施方式的双轴拉伸膜上可以层叠密封层、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双轴拉伸膜构成的层上优选层叠使用烯烃系的膜的密封层,得到的多层膜具有容易循环利用的效果。作为使用本实施方式涉及的双轴拉伸制作多层膜的方法,可以举出通常使用的挤出层压法、热层压法、干层压法等。

[0073] 本实施方式涉及的双轴拉伸膜可以作为各种包装材料使用。例如,由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。

[0074] 应予说明,本实施方式涉及的丙烯类聚合物组合物、双轴拉伸膜和包装袋不限于上述实施方式,在不脱离本发明的要旨的范围内可以进行各种变更。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)。

[0075] 实施例

[0076] 实施例和比较例中的各项的测定值是使用下述的方法进行测定的。

[0077] (1)分子量、特定分子量的成分量

[0078] 使用凝胶渗透色谱法(GPC)在下述的条件下对丙烯类聚合物组合物的各种分子量(数均分子量Mn、重均分子量Mw、z平均分子量Mz)、特定分子量的成分量(重量%)进行测定。应予说明,根据ISO16014-1的记载,规定色谱图上的基线来指定来自丙烯类聚合物的峰。

[0079] (GPC装置和软件)

[0080] • 装置:HLC-8321GPC/HT(东曹)

[0081] • 软件:HLC-8321GPC/HT Program Version 2.02(东曹)

[0082] (测定条件)

[0083] • GPC柱:TSKgel GMHHR-H(S)HT 7.8mm I.D.×300mm(东曹)

[0084] 3根

[0085] • 流动相:在邻二氯苯(富士胶片和光纯药(株)、特级)中以0.1g/100mL的浓度添加BHT来使用。

[0086] • 流速:1mL/分钟

[0087] • 柱箱温度:140℃

[0088] • 自动进样器温度:140℃

[0089] • 系统烘箱温度:40℃

[0090] • 检测器:差示折射率检测器(RID)

[0091] • RID池温度:140℃

[0092] • 试样溶液注入量:300μL

[0093] (试样溶液制备条件)

[0094] • 溶剂:在邻二氯苯中以0.1g/100mL添加BHT来使用。

[0095] • 试样溶液浓度:1mg/mL

[0096] • 溶解条件:将5mg的试样封入1000目的SUS制的金属丝网袋中,将封入了试样的金属丝网袋放入试管中,在试管中加入5mL的溶剂,用铝箔盖住试管,将试管置于溶解用自动摇荡器DF-8020(东曹),以60往复/分钟的搅拌速度在140°C下搅拌120分钟。

[0097] (解析方法)

[0098] 作为GPC柱校准用标准物质,分别按下表所示的组合称取东曹制标准聚苯乙烯,加入5mL的邻二氯苯(与流动相相同的组成),在室温下静置120分钟使其溶解。

[0099] [表1]

[0100]	组合1	F700 0.4mg	F20 0.9mg	A5000 1.2mg
	组合2	F288 0.4mg	F10 1.0mg	A2500 1.2mg
	组合3	F80 0.7mg	F4 1.1mg	A1000 1.3mg
	组合4	F40 0.8mg	F2 1.1mg	A500 1.3mg

[0101] 使用由标准物质得到的校准曲线,求出丙烯类聚合物组合物的聚苯乙烯换算平均分子链长度 A_n 、 A_w 、 A_z 。通过将该聚苯乙烯换算平均分子链长度分别乘以聚丙烯的Q因子26.4,得到聚丙烯换算平均分子量 M_n 、 M_w 、 M_z 。另外,将来自丙烯类聚合物的分子量分布曲线与基准线间的总面积设为100%,得到积分分布曲线,从而求出丙烯类聚合物组合物中的特定分子量的成分量。由此,求出聚丙烯换算分子量为10万以下的成分量、10万~80万的成分量和80万以上的成分量。

[0102] (2) 熔体流动速率(MFR、单位:g/10分钟)

[0103] 丙烯类聚合物组合物的MFR按照K7210-1:2014中规定的A法,在温度230°C、载荷2.16kg下进行测定。

[0104] (3) 全同立构五单元组分数([mmmm]、单位:%)

[0105] 丙烯类聚合物组合物的[mmmm]在下述的条件下通过 ^{13}C -NMR来测定。丙烯类聚合物组合物所含有的丙烯类聚合物的NMR吸收峰的归属是按照A.Zambelli等发表的方法(Macromolecules第8卷、第687页、1975年)进行的。

[0106] (测定条件)

[0107] 机器种类:Bruker AVANCE600

[0108] 探测器:10mm冷冻探针

[0109] 测定温度:135°C

[0110] 脉冲重复时间:4秒

[0111] 脉冲宽度:45°

[0112] 累计次数:256次

[0113] 磁场强度:600MHz

[0114] (4) 极限粘度($[\eta]$,单位:dL/g)

[0115] 使用乌拉型粘度计在135°C四氢呋喃中对丙烯类聚合物或丙烯类聚合物组合物的极限粘度进行测定。

[0116] (5) 二甲苯冷可溶物分数(CXS,单位:质量%)

[0117] 将丙烯类聚合物组合物0.1g或1g完全溶解于100ml沸腾的二甲苯中,然后降温至20°C,搅拌1小时。将得到的混合物过滤为析出物和溶液,然后在下述的条件下通过液相色谱

谱法对溶解在溶液中的分量进行定量,求出CXS。

[0118] 色谱柱:SHODEX GPC KF-801

[0119] 洗脱液:四氢呋喃;

[0120] 柱温箱温度:40°C

[0121] 试样注入量:130 μ L

[0122] 流量:1mL/分钟

[0123] 检测器:差示折射计;

[0124] (6)膜厚度(单位: μ m)

[0125] 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。

[0126] (7)杨氏模量(单位:GPa)

[0127] 以长边方向(120mm)与测定方向(制膜时的流动方向/以下:MD方向)一致的方式采取120mm \times 20mm的双轴拉伸膜,在23°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。

[0128] (8)加热收缩率(单位:%)

[0129] 双轴拉伸膜是采取100mm正方形尺寸(长100mm \times 宽100mm)的膜,画出MD方向80mm的标线,并悬挂在150°C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。

[0130] 加热收缩率(%) = {80—加热后的标线长度(mm)}/80 \times 100

[0131] 实施例和比较例中使用的各成分如下。

[0132] <实施例1:丙烯类聚合物组合物1和双轴拉伸膜1的制作>

[0133] 将本体聚合槽和气相聚合槽串联连接,按照以下步骤进行聚合。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给电子体的二环戊基二甲氧基硅烷,通过本体聚合法,以相对于丙烯供给量10kg氢供给量1NL(标准升)的比率供给丙烯和氢,将丙烯聚合,得到丙烯类聚合物1—1。对丙烯类聚合物1—1的一部分进行取样分析,结果极限粘度为3.6dL/g。将上述丙烯类聚合物1—1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,在气相部的有效氢浓度(氢浓度/(氢浓度+丙烯浓度))13.2mol%的环境下将丙烯类聚合物1—2聚合,得到丙烯类聚合物组合物(含有丙烯类聚合物1—1和丙烯类聚合物1—2的组合物)。丙烯类聚合物组合物的100质量份中的丙烯类聚合物1—1的含量为36质量份,丙烯类聚合物1—2的含量为64质量份。通过下述式计算丙烯类聚合物1—2的极限粘度,结果为0.8dL/g。

[0134] $[\eta]_{1-2} = ([\eta]_{\text{T}} \times 100 - [\eta]_{1-1} \times W_{1-1}) / W_{1-2}$

[0135] (式中,

[0136] $[\eta]_{1-2}$ 表示丙烯类聚合物1—2的极限粘度(dL/g)。

[0137] $[\eta]_{\text{T}}$ 表示丙烯类聚合物组合物的极限粘度(dL/g)。

[0138] $[\eta]_{1-1}$ 表示丙烯类聚合物1—1的极限粘度(dL/g)。

[0139] W_{1-1} 表示丙烯类聚合物1—1的含量(质量%)。

[0140] W_{1-2} 表示丙烯类聚合物1—2的含量(质量%)。

[0141] 相对于得到的丙烯类聚合物组合物100质量份,配合DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010(BASF JAPAN株式会社制)0.18质量份、IRGAFOS168(BASF JAPAN株式会社制)0.25质量份,然后,进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯类聚合物组合物1。丙烯类聚合物组合物1的 M_n 为50000, M_w 为280000, M_z 为960000。将得到的丙烯类聚合物组合物1的物性值示于下述表2。

[0142] 使用具备螺杆直径为20mm ϕ 的挤出机的T型模头制膜机,将丙烯类聚合物组合物1在树脂温度250°C下加热熔融,并挤出到80°C的冷却辊上,由此得到厚度0.5mm的未拉伸片。将未拉伸片的四边用夹具夹持,在加热至157°C的加热炉内预热3分钟,然后在MD方向、TD方向(与制膜时的流动垂直的方向)同时各拉伸至6倍,由此得到双轴拉伸膜1。得到的双轴拉伸膜1的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0143] <实施例2:丙烯类聚合物组合物2和双轴拉伸膜2的制作>

[0144] 将本体聚合槽和气相聚合槽串联连接,按照以下步骤进行聚合。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给电子体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过本体聚合法,在不供给氢的情况下将丙烯聚合,得到丙烯类聚合物2—1。对丙烯类聚合物2—1的一部分进行取样分析,结果极限粘度为7.1dL/g。将上述丙烯类聚合物2—1在不失活的情况下连续地移送到气相聚合槽中,通过气相聚合法,在气相部的有效氢浓度4.9mol%的环境下将丙烯类聚合物2—2聚合,得到丙烯类聚合物组合物(含有丙烯类聚合物2—1和丙烯类聚合物2—2的组合物)。丙烯类聚合物组合物的100质量份中的丙烯类聚合物2—1的含量为20质量份,丙烯类聚合物2—2的含量为80质量份。与丙烯类聚合物组合物1同样地计算丙烯类聚合物2—2的极限粘度,结果为0.9dL/g。

[0145] 相对于得到的丙烯类聚合物组合物100质量份,配合DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010(BASF JAPAN株式会社制)0.18质量份、IRGAFOS168(BASF JAPAN株式会社制)0.25质量份,然后,进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯类聚合物组合物2。丙烯类聚合物组合物2的 M_n 为49000, M_w 为320000, M_z 为1420000。将得到的丙烯类聚合物组合物2的物性值示于下述表2。

[0146] 将实施例1的丙烯类聚合物组合物1变为丙烯类聚合物组合物2,除此之外,在与实施例1全部相同的条件下得到双轴拉伸膜2。得到的双轴拉伸膜2的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0147] <合成例1:丙烯类聚合物组合物3—1的制作>

[0148] 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给电子体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在气相部的有效氢浓度9.3mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯类聚合物3—1。丙烯类聚合物3—1的极限粘度为0.9dL/g。相对于100质量份的得到的丙烯类聚合物3—1,配合DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010(BASF Japan株式会社制)0.125质量份,然后进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯类聚合物组合物3—1。

[0149] <合成例2:丙烯类聚合物中间组合物3—2的制作>

[0150] 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给电子体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在气相部的有效氢浓度0.14mol%的环境下将丙烯

聚合,得到丙烯类聚合物3-2。丙烯类聚合物3-2的极限粘度为2.4dL/g。相对于100质量份的得到的丙烯类聚合物3-2,配合DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010(抗氧化剂,BASFJapan株式会社制)0.05质量份、Sumilizer GP(抗氧化剂,住友化学株式会社制)0.1质量份,然后进行熔融挤出,得到颗粒状的丙烯类聚合物组合物3-2。

[0151] <实施例3:丙烯类聚合物组合物3和双轴拉伸膜3的制作>

[0152] 将丙烯类聚合物组合物3-1(55质量份)、丙烯类聚合物组合物3-2(45质量份)混合,制作丙烯类聚合物组合物3。丙烯类聚合物组合物3的Mn为44000,Mw为220000,Mz为640000。将丙烯类聚合物组合物3熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表2。

[0153] 将实施例1的丙烯类聚合物组合物1变为丙烯类聚合物组合物3,除此之外,在与实施例1全部相同的条件下得到双轴拉伸膜3。得到的双轴拉伸膜3的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0154] <比较例1:丙烯类聚合物组合物C1和双轴拉伸膜C1的制作>

[0155] 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给电子体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在氢浓度0.98mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯类聚合物C1-1。丙烯类聚合物C1-1的极限粘度为1.7dL/g。

[0156] 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给电子体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在气相部的有效氢浓度0.014mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯类聚合物C1-2。丙烯类聚合物C1-2的极限粘度为3.6dL/g。

[0157] 配合丙烯类聚合物C1-1(91质量份)、丙烯类聚合物C1-2(9质量份)、DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010(BASFJapan株式会社制)0.18质量份、IRGAFOS168(BASFJapan株式会社制)0.25质量份,然后混合制作丙烯类聚合物组合物C1。丙烯类聚合物组合物C1的Mn为66000,Mw为250000,Mz为660000。将丙烯类聚合物组合物C1熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表2。

[0158] 将实施例1的丙烯类聚合物组合物1变为丙烯类聚合物组合物C1,除此之外,在与实施例1全部相同的条件下得到双轴拉伸膜C1。将得到的双轴拉伸膜C1的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0159] <合成例3:β晶型成核剂母料的制作>

[0160] 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给电子体的环己基乙基二甲氧基硅烷,通过气相聚合法在气相部的有效氢浓度0.98mol%的环境下将丙烯聚合,得到丙烯类聚合物。得到的丙烯类聚合物的极限粘度为1.7dL/g。相对于95质量份的得到的丙烯类聚合物,配合NU-100(β晶型成核剂,新日本理化株式会社制)5质量份、DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.005质量份、IRGANOX1010(抗氧化剂,BASFJapan株式会社制)0.09质量份、Sumilizer GP(抗氧化剂,住友化学株式会社制)0.05质量份,然后进行熔融挤出,得到颗粒状的β晶型成核剂母料。

[0161] <实施例11:丙烯类聚合物组合物11和双轴拉伸膜11的制作>

[0162] 配合丙烯类聚合物组合物1的制作中使用的丙烯类聚合物组合物(含有丙烯类聚合物1-1和丙烯类聚合物1-2的组合物)(99质量份)、β晶型成核剂母料(1质量份)、DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010(BASFJapan株式会社制)

0.18质量份、IRGAFOS168 (BASF Japan株式会社制) 0.25质量份,然后混合来制作丙烯类聚合物组合物11。丙烯类聚合物组合物11的Mn为53000, Mw为270000, Mz为870000。将丙烯类聚合物组合物11熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表2。

[0163] 使用具备螺杆直径为20mm ϕ 的挤出机的T型模头制膜机,将丙烯类聚合物组合物11在树脂温度250°C下加热熔融,并挤出到80°C的冷却辊上,由此得到厚度0.5mm的未拉伸片。将未拉伸片的四边用夹具夹持,在加热至153°C的加热炉内预热3分钟,然后在MD方向同时各拉伸至6倍,由此得到双轴拉伸膜11。将得到的双轴拉伸膜11的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0164] <实施例12:丙烯类聚合物组合物12和双轴拉伸膜12的制作>

[0165] 配合丙烯类聚合物组合物2的制作中使用的丙烯类聚合物组合物(含有丙烯类聚合物2-1和丙烯类聚合物2-2的组合物)(99质量份)、 β 晶型成核剂母料(1质量份)、DHT-4C(中和剂,协和化学工业株式会社制)0.01质量份、IRGANOX1010 (BASF Japan株式会社制)0.18质量份、IRGAFOS168 (BASF Japan株式会社制)0.25质量份,然后混合来制作丙烯类聚合物组合物12。丙烯类聚合物组合物12的Mn为47000, Mw为300000, Mz为1250000。将丙烯类聚合物组合物12熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表2。

[0166] 将实施例11的丙烯类聚合物组合物11变为丙烯类聚合物组合物12,除此之外,在与实施例11全部相同的条件下得到双轴拉伸膜12。将得到的双轴拉伸膜12的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0167] <实施例13:丙烯类聚合物组合物13和双轴拉伸膜13的制作>

[0168] 将丙烯类聚合物组合物3-1(54质量份)、丙烯类聚合物组合物3-2(45质量份)、 β 晶型成核剂母料(1质量份)混合来制作丙烯类聚合物组合物13。丙烯类聚合物组合物13的Mn为47000, Mw为220000, Mz为630000。将丙烯类聚合物组合物13熔融挤出而得到的颗粒的物性值示于下表2。

[0169] 将实施例11的丙烯类聚合物组合物11变为丙烯类聚合物组合物13,除此之外,在与实施例11全部相同的条件下得到双轴拉伸膜13。将得到的双轴拉伸膜13的制造条件和物性的测定值示于下表3。

[0170] [表2]

[0171]

	材料	分子量 10万以下 的成分量 (质量%)	分子量 10万~80万 的成分量 (质量%)	分子量 80万以上 的成分量 (质量%)	MFR (g/10min)	[mm mm] (%)	[η] (dL/g)	CXS (质量%)
实施例 1	丙烯系 聚合物 组合物1	43	49	8	11	99.1	1.7	0.6
实施例 2	丙烯系 聚合物 组合物2	44	46	10	9	98.5	1.9	0.8
实施例 3	丙烯系 聚合物 组合物3	46	48	6	14	98.5	1.5	0.8
比较例 1	丙烯系 聚合物 组合物C1	37	58	5	7	98.2	1.7	1.0
实施例 11	丙烯系 聚合物 组合物11	43	48	9	10	99.0	1.7	1.0
实施例 12	丙烯系 聚合物 组合物12	45	46	9	9	98.5	1.8	1.2
实施例 13	丙烯系 聚合物 组合物13	45	50	5	15	98.4	1.5	0.8

[0172] [表3]

[0173]

	材料	制造条件				物性	
		双轴同时拉伸		树脂温度 (°C)	炉内温度 (°C)	MD 杨氏模量 (GPa)	MD 加热收缩率 (%)
		MD 拉伸 倍率	TD 拉伸 倍率				
实施例 1	丙烯系 聚合物 组合物1	6	6	250	157	4.1	2.4
实施例 2	丙烯系 聚合物 组合物2	6	6	250	157	3.8	2.2
实施例 3	丙烯系 聚合物 组合物3	6	6	250	157	3.9	2.1
比较例 1	丙烯系 聚合物 组合物C1	6	6	250	157	3.8	3.0
实施例 11	丙烯系 聚合物 组合物11	6	6	250	153	4.1	2.6
实施例 12	丙烯系 聚合物 组合物12	6	6	250	153	4.2	2.0
实施例 13	丙烯系 聚合物 组合物13	6	6	250	153	3.9	2.3

[0174] 根据上述表2,可以确认到各实施例的双轴拉伸膜相对于比较例的双轴拉伸膜,加热收缩率小。即,可知各实施例的双轴拉伸膜的高温下的尺寸稳定性优异。另外,可知各实施例的双轴拉伸膜相对于比较例的双轴拉伸膜,杨氏模量为同等以上。即,可知各实施例的双轴拉伸膜的刚性也优异。

[0175] 产业上的可用性

[0176] 作为本发明的丙烯类聚合物组合物、包含该丙烯类聚合物组合物的双轴拉伸膜以及包含该双轴拉伸膜的包装袋的用途,可以在食品、服装、杂货等任意的包装对象物的用途中使用,在产业的各领域中,具有很高的可利用性。