(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118871510 A
(43)申请公布日 2024.10.29

(21)申请号 202380026847.4
(22)申请日 2023.03.02
(30)优先权数据
2022-041880 2022.03.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/007837 2023.03.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/176480 JA 2023.09.21
(71)申请人 东洋纺株式会社
地址 日本
(72)发明人 户松稚登 远藤卓郎
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
C08L 23/00(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书35页 附图2页

(54)发明名称

聚烯烃系树脂薄膜卷

(57)摘要

[课题]提供一种环境友好型聚烯烃系树脂薄膜卷,其制品中的生物质度的变动小,缺陷的个数少,因此使用其的包装材料的不良率小,且热封强度优异。[解决手段]一种聚烯烃系树脂薄膜卷,具有至少一层含有下述物质的层:源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物、以及源自植物的直链状低密度聚乙烯。

CN 118871510 A

1.一种聚烯烃系树脂薄膜卷,其为由聚烯烃系树脂薄膜形成的卷,所述聚烯烃系树脂薄膜具有至少一层满足下述a)的层,且所述聚烯烃系树脂薄膜卷满足下述b),

a)含有源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物、以及源自植物的直链状低密度聚乙烯,相对于构成层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下,

b)长度方向的生物质度的标准偏差为0.05%以上且0.60以下%,标准偏差由下述(式1)求出:

$$\text{标准偏差}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}\ldots\ldots(\text{式}1)$$

n:数据的总数$\overline{x}$:数据的平均x_i:各数据的值。

2.根据权利要求1所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,所述丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物在230℃、2.16kg下的MFR为2.0g/10min以上且10.0g/10min以下,所述源自植物的直链状低密度聚乙烯在190℃、2.16kg下的MFR为0.8g/10min以上且5.0g/10min以下,并且所述源自植物的直链状低密度聚乙烯的密度为912kg/m^3以上且935kg/m^3以下。

3.根据权利要求1或2所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,在满足所述a)的层中,相对于构成层的聚烯烃系树脂组合物整体,抗氧化剂的含量为2000ppm以上且4000ppm以下。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,满足所述a)的层位于至少一个表面,满足所述a)的层的厚度相对于聚烯烃系树脂薄膜的比率为23%以上且40%以下。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,热封起始温度为110℃以上且150℃以下。

6.一种层叠体卷,其为包含聚烯烃系树脂薄膜与双轴取向薄膜的层叠体的卷,所述双轴取向薄膜由选自由聚酯系树脂薄膜和聚丙烯系树脂薄膜组成的组中的至少一种聚合物形成,所述聚烯烃系树脂薄膜具有至少一层满足下述a)的层,且所述聚烯烃系树脂薄膜满足下述b),

a)含有源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物、以及源自植物的直链状低密度聚乙烯,相对于构成层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃的无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下,

b)长度方向的生物质度的标准偏差为0.05%以上且0.60以下%,标准偏差由下述(式1)求出:

$$\text{标准偏差}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}\ldots\ldots(\text{式}1)$$

n:数据的总数$\overline{x}$:数据的平均x_i:各数据的值。

聚烯烃系树脂薄膜卷

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃系树脂薄膜卷。另外,本发明涉及由与双轴取向膜的层叠体形成的卷,前述双轴取向膜由选自由聚酰胺系树脂薄膜、聚酯系树脂薄膜和聚丙烯系树脂薄膜组成的组中的至少一种聚合物形成。

背景技术

[0002] 包装体主要以聚酰胺系树脂薄膜、聚酯系树脂薄膜或者聚丙烯系树脂薄膜等作为基材薄膜,以前述聚烯烃系树脂薄膜等作为密封胶而制造层叠体,在前述聚烯烃系树脂薄膜面彼此接触的状态下,通过在聚烯烃系树脂薄膜的熔点附近的温度进行加热压接(以下称热封)而制造。

[0003] 这样的包装体用于包装、搬运生鲜食品、副食、零食等各种食品。通过使用包装体,不但能够有效率地将食品送到消费者身边,而且能够延迟食品腐败、延长保质期,或避免于搬运、保管时混入垃圾等。

[0004] 聚丙烯系树脂薄膜价格低廉,且使用其的包装材料的热封(heat seal)性优异,故普遍用于热封用薄膜。

[0005] 然而,近年来出于抑制全球变暖的观点,以世界规模逐渐要求减少二氧化碳的排放量。作为对策,以生物质(biomass)为原料的塑料受到关注。生物质由存在于大气中的二氧化碳与水经光合作用而合成。因此,即使燃烧源自植物的塑料,也仅是使原本存在于大气中的二氧化碳回归于大气中,出于这样的碳中和(carbon neutral)的观念而被认为是可再生资源。食品包装体的再循环近年来急速发展,但至今其中多数仍被焚烧,在这样的情况下将源自植物的塑料利用于包装体这一点出于地球环保的观点较为重要,正在研究利用各种生物质塑料。

[0006] 作为生物质塑料用于聚丙烯系树脂薄膜的利用,已知有将源自植物的直链状低密度聚乙烯添加至聚丙烯系树脂的技术(例如,参照专利文献1等)。然而,聚乙烯与聚丙烯系树脂的相容性差,因此存在有热封强度降低的问题。

[0007] 另外,同样地,已知将源自植物的直链状低密度聚乙烯添加至聚烯烃系树脂薄膜的技术(例如,参照专利文献2、专利文献3等)。然而,存在制品卷整体中生物质度变动、局部产生密封强度弱的部位、或者缺陷增加的问题。

[0008] 即使在使用源自植物的原材料的情况下,若因此导致不良率变高,则反而导致地球环境恶化。因此,使不良率为与由源自石油的树脂制造的情况同等以上可以说是一大课题。

[0009] 作为有效率地添加不同种原料的方法,已知有在由聚丙烯系树脂和低密度聚乙烯系树脂形成的树脂成分中配混有填充剂、蜡等的母料。然而,在该技术中,存在有下列课题:母料向直链状低密度聚乙烯的利用容易在产生成形时的不均因而是不充分的;且由于蜡的母料与其他原料之间的滑动性的差异,因此产生偏析或混炼不均(专利文献4、专利文献5)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2021-31563号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2020-75400号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2021-66107号公报

[0015] 专利文献4:日本特开平9-302099号公报

[0016] 专利文献5:日本特开2003-335869号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 本发明的目的在于提供一种环境友好型聚烯烃系树脂薄膜卷,其在制品中的生物质度的变动小,缺陷的个数少,因此使用其的包装材料的不良率小、且热封强度优异。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明者为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现:通过防止原料的偏析或混炼不均而稳定地供给源自植物的直链状低密度聚乙烯,从而成功抑制在环境友好型的制品中的生物质度的变动进而减少缺陷个数,并发现即便使用丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物以及直链状低密度聚乙烯混合原料,热封性仍优异,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明具有以下方式。

[0022] [1]一种聚烯烃系树脂薄膜卷,其为由聚烯烃系树脂薄膜形成的卷,所述聚烯烃系树脂薄膜具有至少一层满足下述a)的层,且所述聚烯烃系树脂薄膜卷满足下述b)。

[0023] a)含有源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物、以及源自植物的直链状低密度聚乙烯,相对于构成层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下。

[0024] b)长度方向的生物质度的标准偏差为0.05%以上且0.60以下%,标准偏差由下述(式1)求出。

[0025] $$\text{标准偏差}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}\ldots\ldots(\text{式}1)$$

[0026] n:数据的总数$\overline{x}$:数据的平均x_i:各数据的值

[0027] [2]根据[1]所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,前述源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物在230℃、2.16kg下的MFR为2.0g/10min以上且10.0g/10min以下,前述源自植物的直链状低密度聚乙烯在190℃、2.16kg下的MFR为0.8g/10min以上且5.0g/10min以下,并且前述源自植物的直链状低密度聚乙烯的密度为912kg/m^3以上且935kg/m^3以下。

[0028] [3]根据[1]或[2]所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,在满足前述a)的层中,相对于构成层的聚烯烃系树脂组合物整体,抗氧化剂的含量为2000ppm以上且4000ppm以下。

[0029] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,满足前述a)的层位于至少一个表面,满足所述a)的层的厚度相对于聚烯烃系树脂薄膜的比率为23%以上且40%以下。

[0030] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚烯烃系树脂薄膜卷,其中,热封起始温度为

110℃以上且150℃以下。

[0031] [6]一种层叠体卷,其为包含聚烯烃系树脂薄膜与双轴取向薄膜的层叠体的卷,所述双轴取向薄膜由选自由聚酯系树脂薄膜和聚丙烯系树脂薄膜组成的组中的至少一种聚合物形成,前述聚烯烃系树脂薄膜具有至少一层满足下述a)的层,且所述聚烯烃系树脂薄膜满足下述b)。

[0032] a)含有源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物、以及源自植物的直链状低密度聚乙烯,相对于构成层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃的无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下。

[0033] b)长度方向的生物质度的标准偏差为0.05%以上且0.60以下%。标准偏差由下述(式1)求出。

[0034] $$\text{标准偏差} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2} \ldots\ldots (式1)$$

[0035] n:数据的总数$\overline{x}$:数据的平均x_i:各数据的值

[0036] 发明的效果

[0037] 本发明的聚烯烃系树脂薄膜卷由于在制品中的生物质度的变动小,并且缺陷个数少,因此适用于提供一种环境友好型的聚烯烃系树脂薄膜卷,使用其的包装材料的不良率小,且热封强度优异。

附图说明

[0038] 图1为原料系统的示意图。

[0039] 图2为设置有内锥的料斗的示意图。

[0040] 图3为圆柱状粒料的外观图和投影图。

[0041] 图4为椭圆球状粒料的外观图和投影图。

[0042] 图5为生物质度的标准偏差的测定部位。

具体实施方式

[0043] (聚烯烃系树脂薄膜)

[0044] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的至少一层中,相对于构成层的烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下。

[0045] 出于热封强度的方面,构成聚烯烃系树脂薄膜的、除上述至少一层以外的层中的聚烯烃系树脂组合物以丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物为主体。另外,出于降低环境负荷的观点,优选包含源自植物的直链状低密度聚乙烯。丙烯均聚物或丙烯-α烯烃无规共聚物、以及源自植物的直链状低密度聚乙烯可以为一种,也可以混合使用两种以上。

[0046] (丙烯-α烯烃无规共聚物)

[0047] 对于丙烯-α烯烃无规共聚物,可列举丙烯与除丙烯以外的碳原子数为2或4~20的α-烯烃中的至少一种的共聚物。作为该碳原子数为2或4~20的α-烯烃单体,可使用乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0048] 出于热封性的方面,丙烯-α烯烃无规共聚物中优选使用乙烯。另外,为至少一种以上即可,可以根据需要混合使用两种以上。特别适宜的是主要单体为丙烯、且使一定量的乙烯和丁烯共聚而成的丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物。本说明书中,按照构成无规共聚物的单体组成比由多至少的顺序称呼而记载。丙烯-α烯烃无规共聚物可以源自石油,也可以源自植物。优选在至少一层中使用源自石油的丙烯-α烯烃无规共聚物。

[0049] 薄膜中的丙烯-α烯烃无规共聚物的熔体流动速率(MFR)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于前述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。无规共聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。若大于上述值,则有时会发生薄膜的发粘或薄膜耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0050] 对于丙烯-α烯烃无规共聚物,具体而言,例如可列举丙烯-乙烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制的Prime Polypro F-724NPC,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点为142℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制Sumitomo NOBLEN FL8115A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点为148℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(PrimePolymer Co.,Ltd.制的Prime Polypro F-794NV,在230℃、载荷2.16kg的MFR为5.7g/10min、熔点为134℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制Sumitomo NOBLEN FL6745A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为6.0g/10min、熔点为130℃)等。

[0051] 出于热封强度的方面,构成薄膜的聚烯烃系树脂组合物中丙烯-α烯烃无规共聚物的含量优选为25重量%以上,更优选为40重量%,进一步优选为60重量%以上,特别优选为75重量%以上。出于耐弯曲针孔性的观点来看,含量优选为97重量%以下,更优选为90重量%以下,进一步优选为85重量%以下。

[0052] (丙烯均聚物)

[0053] 本发明中,通过使聚烯烃系树脂组合物含有丙烯均聚物,能提升耐热性。作为使用的丙烯均聚物,优选结晶性高且能够抑制热收缩率恶化的全同立构聚丙烯。丙烯均聚物可以源自石油,也可以源自植物。优选在至少一层中使用源自石油的丙烯均聚物。

[0054] 上述丙烯均聚物的熔体流动速率(Melt Flow Rate;MFR)(在230℃、载荷2.16kg下进行测定)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于上述值,有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0055] 丙烯均聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。有时会损害薄膜厚度的均匀性。若大于上述值,有时产生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0056] 对于丙烯均聚物,具体而言,例如有住友化学株式会社制丙烯均聚物FLX80E4(MFR为7.5g/10min、熔点为164℃)。

[0057] 出于热封强度、耐破袋性的观点,聚烯烃系树脂组合物中的丙烯均聚物的含量优选为50重量%以下,更优选为30重量%以下,进一步优选为10重量%以下,特别优选为0重量%。

[0058] 由于滑动性高度依赖于抗粘连剂、有机润滑剂等添加剂的添加量,因此,即使将直链状低密度聚乙烯加入至薄膜也不太发生变化。

[0059] (源自植物的直链状低密度聚乙烯)

[0060] 出于降低环境负荷的观点,在构成薄膜的至少一层的聚烯烃系树脂组合物中含有源自植物的直链状低密度聚乙烯。对于源自植物的直链状低密度聚乙烯,能够利用以甘蔗、玉米等为原料的乙醇,例如通过高压法、溶液法、气相法等制造方法来制造直链状低密度聚乙烯。可列举源自植物的乙烯与至少一种碳数3以上的α烯烃的共聚物。作为α-烯烃,如果一般被称为α-烯烃,则可以源自化石燃料,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等碳数3～12的α-烯烃。作为乙烯与α-烯烃的共聚物,例如可列举:乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物等,出于耐弯曲针孔性的观点,优选乙烯-己烯共聚物。

[0061] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的源自植物的乙烯的含量的下限优选为50%,更优选为80%。若为50%以上,则减少二氧化碳的效果良好。上限优选为98%,更优选为96%。若大于98%,则共聚的α烯烃的比率降低,热封强度降低。

[0062] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的MFR(在190℃、2.18kg下进行测定)的下限优选为0.8g/10min,更优选为1.5g/10min。另外,上限优选为5.0g/10min,更优选为4.5g/10min。通过设为上述范围内,与聚丙烯系树脂的相容性变得良好,且能够获得高密封强度。

[0063] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的密度的下限优选为912kg/m^3,更优选为915kg/m^3。通过设为912kg/m^3以上,能够获得良好的耐粘连性。另外,上限为935kg/m^3,优选为930kg/m^3。通过设为930kg/m^3以下,能够获得良好的耐破袋性。具体而言,例如可列举如Braskem公司制乙烯-己烯共聚物(源自植物的直链状低密度聚乙烯)SLH218(MFR为2.3g/10min、密度916kg/m^3、熔点126℃)等。

[0064] 出于降低环境负荷的观点,构成薄膜的聚烯烃系树脂组合物中的源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量优选为3重量%以上,更优选重量%以上,进一步优选为12重量%以上,特别优选为15重量%以上。出于耐热性的观点,优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为30重量%以下,特别优选为25重量%以下。

[0065] (添加剂)

[0066] 构成本发明的薄膜的聚烯烃系树脂组合物可以包含抗粘连剂。通过将抗粘连剂添加至成为薄膜的最外层的层中的至少一者,从而可以提高耐粘连性。

[0067] 添加的抗粘连剂没有特别限定,可添加球状二氧化硅、无定形二氧化硅、沸石、滑石、云母、氧化铝、水滑石、硼酸铝等无机颗粒、聚甲基丙烯酸甲酯、超高分子量聚乙烯等有机颗粒。

[0068] 对于包含于构成薄膜的聚烯烃系树脂组合物的抗粘连剂,相对于添加其的层的聚烯烃系树脂优选为3000ppm以下,更优选为2500ppm以下。若为3000ppm以下,则透明性良好。

[0069] 构成薄膜的聚烯烃系树脂组合物也可以包含有机系润滑剂。层叠薄膜的润滑性、抗粘连效果提高,薄膜的操作性变好。作为其理由,认为是通过有机润滑剂渗出而存在于薄膜表面,从而表现润滑剂效果、脱模效果。

[0070] 有机系润滑剂优选具有常温以上的熔点。有机润滑剂可列举脂肪酸酰胺、脂肪酸酯。

[0071] 具体而言,可列举:油酸酰胺、芥酸酰胺、山嵛酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等。可以单独使用这些有机润滑剂,但通过组合使用两种以上,即使在严苛的环境下,也能够维持润滑性、抗粘连效果,因此优选。

[0072] 聚烯烃系树脂组合物中的有机润滑剂相对于聚烯烃系树脂优选为1500ppm以下，更优选为1000ppm以下。通过设为1500ppm以下，即使在暴露于夏季的仓库内这样的高温的场所中保管，也不易发生粘连。另外，优选为200ppm以上，更优选为250ppm以上。通过设为200ppm以上，从而能够获得良好的滑动性。

[0073] 构成薄膜的聚烯烃系树脂组合物可以包含热稳定剂。能够抑制熔融挤出时由热、氧化导致树脂劣化而产生的凝胶等缺陷。

[0074] 可使用市售的热稳定剂、抗氧化剂。具体而言，例如可列举：BASF公司制造的受阻酚系抗氧化剂(Irganox 1010)、BASF公司制造的亚磷酸盐处理稳定剂(Irgafos 168)、住友化学株式会社制酚磷系抗氧化剂(Sumilizer GP)等。热稳定剂可以单独使用，也可以组合两种以上。另外，市售的聚烯烃系树脂大多在制造时添加，但也可以通过母料等以追加方式添加。

[0075] 聚烯烃系树脂组合物中的热稳定剂的浓度的下限相对于该层总计优选为1600ppm以上，更优选为1800ppm以上，进一步优选为2000ppm以上。若为上述值以下，则容易产生凝胶等缺陷。另外，上限相对于该层总计优选为5000ppm，更优选为4000ppm，进一步优选为3500ppm。若大于上述值，则有时薄膜卷的端面变为红色而损害外观。

[0076] 在不损害本发明的目的的范围内，构成薄膜的聚烯烃系树脂组合物可以根据需要使任意层包含适量的抗静电剂、防雾剂、中和剂、成核剂、着色剂、其他添加剂及无机质填充剂等。作为中和剂，可列举硬脂酸钙等。

[0077] 通过添加将制造工序中产生的半成品、制造后的制品薄膜再循环而获得的粒料，从而可以不损害热封强度地再利用树脂。

[0078] (聚烯烃系树脂薄膜)

[0079] 另外，对于构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜，其至少一层中，相对于构成层的聚烯烃系树脂整体，源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物的含量为80重量％以上且95重量％以下，源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量％以上且20重量％以下。

[0080] 此时，聚烯烃系树脂薄膜可以为单层的聚烯烃系树脂薄膜，也可以包含多层，例如也可以为两层或三层、或者四层以上。两层的情况下，可以包含热封层、层压层，三层的情况下，可以依次具有热封层、芯层、层压层，四层的情况下，可以在热封层、芯层、层压层中的各自两层之间具有包含聚丙烯树脂的层。热封层和层压层为位于薄膜的表面侧的层，而芯层位于它们之间。

[0081] 层压层为适用于贴合双轴取向聚酰胺薄膜等基材薄膜的层，实际上，优选借助粘接性树脂与基材薄膜进行层叠。另外，也可以对层压层进行印刷加工。

[0082] 热封层是适用于如下情况的层：使得到的层叠体的聚烯烃系树脂薄膜成为内侧的方式，重叠两片前述层叠体，进行热封而制造包装体。

[0083] 另外，通过在热封层中使用熔点低的丙烯-α烯烃无规共聚物，将熔点高的丙烯-α烯烃无规共聚物用于层、层压层，能够更良好地提高热封强度，并能够提高耐热性。

[0084] 对于本发明中的聚烯烃系树脂薄膜的层压层的表面，优选通过电晕处理等而使表面活化者。由此，不仅能够提高层压层与基材薄膜之间的层压强度，还能够提高印刷适合性。

[0085] 本发明中,作为一例,以下对聚烯烃系树脂薄膜依次具有热封层、芯层、层压层的情况进行详细说明,但并不限于后述。在该情况下,相对于构成至少一层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯与碳数为2或4～20的α烯烃的无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下。

[0086] 聚烯烃系树脂薄膜优选的是:构成芯层的聚烯烃系树脂组合物中的前述源自植物的直链状低密度聚乙烯的含有率大于构成热封层的聚烯烃系树脂组合物中的前述源自植物的直链状低密度聚乙烯的含有率,且构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中的前述源自植物的直链状低密度聚乙烯的含有率大于构成芯层的聚烯烃系树脂组合物中的前述源自植物的直链状低密度聚乙烯的含有率。由此,靠近热封面的树脂的聚烯烃系树脂的比率变大,因此能够获得高热封强度。

[0087] (热封层)

[0088] 出于热封强度的观点,构成热封层的聚烯烃系树脂组合物由丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物形成。丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物可以为一种,也可以混合使用两种以上。

[0089] (丙烯-α烯烃无规共聚物)

[0090] 对于热封层的丙烯-α烯烃无规共聚物,丙烯-α烯烃无规共聚物可列举丙烯与除丙烯以外的碳原子数为2或4～20的α-烯烃中的至少一种的共聚物。作为前述碳原子数为2或4～20的α-烯烃单体,可使用乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0091] 出于热封性的方面,丙烯-α烯烃无规共聚物优选使用乙烯。另外,为至少一种以上即可,可以根据需要混合两种以上。特别适宜的是主要单体为丙烯、并使一定量的乙烯与丁烯共聚而成的丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物。本申请中,按照构成无规共聚物的单体组成比由多至少的顺序称呼而记载。丙烯-α烯烃无规共聚物可以源自石油,也可以源自植物。

[0092] 丙烯-α烯烃无规共聚物的熔体流动速率(MFR)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于上述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0093] 无规共聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。若大于上述值,则有时会发生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0094] 对于丙烯-α烯烃无规共聚物,具体而言,例如可列举丙烯-乙烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制Prime Polypro F-724NPC,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点142℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制Sumitomo NOBLEN FL8115A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点148℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制Prime Polypro F-794NV,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为5.7g/10min、熔点134℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制SumitomoNOBLEN FL6745A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为6.0g/10min、熔点130℃)等。

[0095] (丙烯均聚物)

[0096] 通过使构成热封层的聚烯烃系树脂组合物含有丙烯均聚物,能够提高滑动性。作为使用的丙烯均聚物,没有特别限定,但出于耐粘连性的观点,优选全同立构聚丙烯。丙烯

均聚物可以源自石油,也可以源自植物。

[0097] 上述丙烯均聚物的熔体流动速率(MFR)(在230℃、载荷2.16kg下进行测定)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于前述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0098] 丙烯均聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。有时会损害薄膜的厚度均匀性。若大于前述值,则有时会发生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0099] 具体而言,丙烯均聚物例如有住友化学株式会社制造的丙烯均聚物FLX80E4(MFR为7.5g/10min、熔点164℃)。

[0100] 出于热封强度的观点,构成密封层的聚烯烃系树脂组合物中的丙烯均聚物的含量优选为10重量%以下,更优选为5重量%,进一步优选为3重量%以下,特别优选为0重量%。

[0101] 若热封层含有直链状低密度聚乙烯等聚乙烯系树脂,则有时由于彼此的相容性差而导致热封强度降低。

[0102] (添加剂)

[0103] 构成热封层的聚烯烃系树脂组合物可以包含抗粘连剂。抗粘连剂可以为一种,但配混有两种以上粒径、形状不同的无机颗粒的情况下,即使在薄膜表面的凹凸中也能够形成复杂的突起,从而能够获得更高度的抗粘连效果。

[0104] 添加的抗粘连剂没有特别限定,但可添加球状二氧化硅、无定形二氧化硅、沸石、滑石、云母、氧化铝、水滑石、硼酸铝等无机颗粒、聚甲基丙烯酸甲酯、超高分子量聚乙烯等有机颗粒。

[0105] 对于包含于构成热封层的聚烯烃系树脂组合物的抗粘连剂,相对于添加其的层的聚烯烃系树脂优选为3000ppm以下,更优选为2500ppm以下。通过设为3000ppm以下,能够降低抗粘连剂的脱落。另外,优选为500ppm以上,更优选为1000ppm以上。通过设为500ppm以上,能够获得良好的抗粘连性。

[0106] 构成热封层的聚烯烃系树脂组合物也可以包含有机系润滑剂。层叠薄膜的润滑性、抗粘连效果提高,薄膜的操作性变好。作为其理由,认为是通过有机润滑剂渗出而存在于薄膜表面,从而表现润滑剂效果、脱模效果。

[0107] 有机系润滑剂优选具有常温以上的熔点。有机润滑剂可列举脂肪酸酰胺、脂肪酸酯。

[0108] 具体而言,可列举油酸酰胺、芥酸酰胺、山嵛酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等。可以单独使用这样的有机润滑剂,但通过组合使用两种以上,即使在严苛的环境下,也能够维持润滑性、抗粘连效果,因此优选。

[0109] 聚烯烃系树脂组合物中的有机润滑剂相对于聚烯烃系树脂优选为1500ppm以下,更优选为1000ppm以下。通过设为1500ppm以下,即使在暴露于夏天的仓库内这样高温的场所中保管,也不易发生粘连。另外,优选为200ppm以上,更优选为250ppm以上。通过设为200ppm以上,从而能获得良好的滑动性。

[0110] 构成热封层的聚烯烃系树脂组合物可以包含热稳定剂。由此,能够抑制熔融挤出时由热、氧化导致树脂劣化而产生的凝胶等缺陷。

[0111] 可使用市售的热稳定剂、抗氧化剂。具体而言,例如可列举:BASF公司制造的受阻

酚系抗氧化剂(Irganox 1010)、BASF公司制造的亚磷酸盐处理稳定剂(Irgafos 168)、住友化学株式会社制酚磷系抗氧化剂(Sumilizer GP)等。热稳定剂可以单独使用,也可以组合两种以上。另外,市售的聚烯烃系树脂中大多在制造时添加,但也可以通过母料等以追加方式添加。

[0112] 聚烯烃系树脂组合物中的热稳定剂的浓度的下限相对于该层总计优选为1600ppm以上,更优选为1800ppm以上,进一步优选为2000ppm以上。若为上述值以下,则容易产生凝胶等缺陷。另外,上限相对于该层总计优选为5000ppm,更优选为4000ppm,进一步优选为3500ppm。若大于上述值,则有时薄膜卷的端面变为红色而损害外观。

[0113] 在不损害本发明的目的的范围内,构成本发明的热封层的聚烯烃系树脂组合物可以根据需要使任意的层包含适量的抗静电剂、防雾剂、中和剂、成核剂、着色剂、其他添加剂和无机质填充剂等。作为中和剂,例如可列举硬脂酸钙等。

[0114] (芯层)

[0115] 出于热封强度的观点,构成芯层的聚烯烃系树脂组合物以丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物为主体。另外,出于降低环境负荷的观点,优选包含源自植物的直链状低密度聚乙烯。丙烯均聚物或丙烯-α烯烃无规共聚物及源自植物的直链状低密度聚乙烯可以为一种,也可以混合使用两种以上。

[0116] (丙烯-α烯烃无规共聚物)

[0117] 对于芯层的丙烯-α烯烃无规共聚物,丙烯-α烯烃无规共聚物可列举丙烯与除丙烯以外的碳原子数为2或4～20的α-烯烃中的至少一种的共聚物。作为该碳原子数为2或4～20的α-烯烃单体,可使用乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0118] 出于热封性的方面,丙烯-α烯烃无规共聚物优选使用乙烯。另外,为至少一种以上即可,可以根据需要混合使用两种以上。特别适宜的是主要单体为丙烯、且使一定量的乙烯和丁烯共聚而成的丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物。本申请中,按照构成无规共聚物的单体组成比由多至少的顺序称呼而记载。丙烯-α烯烃无规共聚物可以源自石油,也可以源自植物。

[0119] 芯层的丙烯-α烯烃无规共聚物的熔体流动速率(MFR)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于上述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0120] 无规共聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。若大于上述值,有时会发生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0121] 对于丙烯-α烯烃无规共聚物,具体而言,例如可列举丙烯-乙烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制Prime PolyproF-724NPC,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点为142℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制Sumitomo NOBLEN FL8115A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点为148℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制Prime PolyproF-794NV,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为5.7g/10min、熔点为134℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制SumitomoNOBLEN FL6745A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为6.0g/10min、熔点为130℃)等。

[0122] 出于热封强度的观点,构成芯层的聚烯烃系树脂组合物中的丙烯-α烯烃无规共聚物的含量优选为25重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为60重量%以上,特别

优选为75重量％以上。出于耐弯曲针孔性的观点,优选为97重量％以下,更优选为90重量％以下,进一步优选为85重量％以下。

[0123] (丙烯均聚物)

[0124] 通过使构成层压层的聚烯烃系树脂组合物含有丙烯均聚物,能够提高耐热性。作为使用的丙烯均聚物,优选结晶性高且能够抑制热收缩率恶化的全同立构聚丙烯。丙烯均聚物可以源自石油,也可以源自植物。

[0125] 上述丙烯均聚物的熔体流动速率(MFR)(在230℃、载荷2.16kg下进行测定)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。有时会损害薄膜厚度的均匀性。若小于上述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0126] 丙烯均聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。另外,若大于上述值,则有时发生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0127] 具体而言,丙烯均聚物有住友化学株式会社制造的丙烯均聚物FLX80E4(MFR为7.5g/10min、熔点为164℃)。

[0128] 出于热封强度、耐破袋性的观点,构成芯层的聚烯烃系树脂组合物中的丙烯均聚物的含量优选为50重量％以下,更优选为30重量％以下,进一步优选为10重量％以下,特别优选为0重量％。

[0129] 由于滑动性高度依赖于抗粘连剂、有机润滑剂等添加剂的添加量,因此,即使将直链状低密度聚乙烯加入至芯层也不太发生变化。

[0130] (源自植物的直链状低密度聚乙烯)

[0131] 出于降低环境负荷的观点,构成芯层的聚烯烃系树脂组合物优选含有源自植物的直链状低密度聚乙烯。

[0132] 对于源自植物的直链状低密度聚乙烯,能够利用以甘蔗、玉米等为原料的乙醇,例如通过高压法、溶液法、气相法等制造方法来制造源自植物的直链状低密度聚乙烯。可列举源自植物的乙烯与至少一种碳数3以上的α烯烃的共聚物。作为α-烯烃,如果一般被称为α-烯烃,则可以源自化石燃料,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等碳数3～12的α-烯烃。作为乙烯与α-烯烃的共聚物,例如可列举:乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物等,出于耐弯曲针孔性的观点,优选乙烯-己烯共聚物。

[0133] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的源自植物的乙烯的含量的下限优选为50％,更优选为80％。若为50％以上则减少二氧化碳的效果良好。上限优选为98％,更优选为96％。若大于98％,则共聚的α烯烃的比率降低,热封强度降低。

[0134] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的MFR(在190℃、2.18kg下进行测定)的下限优选为0.8g/10min,更优选为1.5g/10min。另外,上限优选为5.0g/10min,更优选为4.5g/10min。通过设为上述范围内,与聚丙烯系树脂的相容性变得良好,且能够获得高密封强度。

[0135] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的密度的下限优选为912kg/m^3,更优选为915kg/m^3。通过设为912kg/m^3以上,能够获得良好的耐粘连性。另外,上限为935kg/m^3,优选为930kg/m^3。通过设为930kg/m^3以下,能够获得良好的耐破袋性。具体而言,例如可列举如Braskem公司制乙烯-己烯共聚物(源自植物的直链状低密度聚乙烯)SLH218(MFR为2.3g/10min、密度为916kg/m^3、熔点为126℃)等。

[0136] 出于降低环境负荷的观点,构成芯层的聚烯烃系树脂组合物中的源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量优选为3重量%以上,更优选为8重量%以上,进一步优选为12重量%以上,特别优选为15重量%以上。出于耐热性的观点,优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为30重量%以下,特别优选为25重量%以下。

[0137] (添加剂)

[0138] 构成芯层的聚烯烃系树脂组合物可以包含抗粘连剂。

[0139] 添加的抗粘连剂没有特别限定,可添加球状二氧化硅、无定形二氧化硅、沸石、滑石、云母、氧化铝、水滑石、硼酸铝等无机颗粒、聚甲基丙烯酸甲酯、超高分子量聚乙烯等有机颗粒。

[0140] 对于包含于构成芯层的聚烯烃系树脂组合物的抗粘连剂,相对于添加其的层的聚烯烃系树脂优选为3000ppm以下,更优选为2500ppm以下,进一步优选为1000ppm以下,特别优选为500ppm以下。若为3000ppm以下,则透明性良好。

[0141] 构成芯层的聚烯烃系树脂组合物也可以包含有机系润滑剂。能够提高层叠薄膜的润滑性、抗粘连效果,薄膜的操作性变好。作为其理由,认为是通过有机润滑剂渗出而存在于薄膜表面,从而表现润滑剂效果和脱模效果。

[0142] 有机系润滑剂优选具有常温以上的熔点。有机润滑剂可列举脂肪酸酰胺、脂肪酸酯。

[0143] 具体而言,可列举:油酸酰胺、芥酸酰胺、山嵛酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等。可以单独使用这些有机润滑剂,但通过组合使用两种以上,即使在严苛的环境下,也能够维持润滑性、抗粘连效果,因此优选。

[0144] 聚烯烃系树脂组合物中的有机润滑剂相对于聚烯烃系树脂优选为1500ppm以下,更优选为1000ppm以下。通过设为1500ppm以下,即使在暴露于夏季的仓库内这样的高温的场所中保管,也不易发生粘连。另外,优选为200ppm以上,更优选为250ppm以上。通过设为200ppm以上,从而能够获得良好的滑动性。

[0145] 构成芯层的聚烯烃系树脂组合物也可以包含热稳定剂。由此,能够抑制熔融挤出时由热、氧化导致树脂劣化而产生的凝胶等缺陷。

[0146] 可使用市售的热稳定剂、抗氧化剂。具体而言,例如可列举:BASF公司制造的受阻酚系抗氧化剂(Irganox 1010)、BASF公司制造的亚磷酸盐处理稳定剂(Irgafos 168)、住友化学株式会社制酚磷系抗氧化剂(Sumilizer GP)等。热稳定剂可以单独使用,也可以组合两种以上。另外,市售的聚烯烃系树脂中大多在制造时添加,但也可以通过母料等以追加方式添加。

[0147] 聚烯烃系树脂组合物中的热稳定剂的浓度的下限相对于该层总计优选为1600ppm以上,更优选为1800ppm以上,进一步优选为2000ppm以上。若为上述值以下,则容易产生凝胶等缺陷。另外,上限相对于该层总计优选为5000ppm,更优选为4000ppm,进一步优选为3500ppm。若大于上述值,则有时薄膜卷的端面变为红色而损害外观。

[0148] 在不损害本发明的目的的范围内,构成芯层的聚烯烃系树脂组合物可以根据需要使任意层包含适量的抗静电剂、防雾剂、中和剂、成核剂、着色剂、其他添加剂及无机质填充剂等。作为中和剂,可列举硬脂酸钙等。

[0149] 通过在芯层中添加将制造工序中产生的半成品、制造后的制品薄膜再循环而获得

的粒料,从而能够不损害热封强度地再利用树脂,能够降低环境负荷。

[0150] (层压层)

[0151] 出于热封强度的观点,构成层压层的聚烯烃系树脂组合物以丙烯均聚物或丙烯-α烯烃无规共聚物作为主体。另外,出于降低环境负荷的观点,优选包含源自植物的直链状低密度聚乙烯。

[0152] 丙烯均聚物或丙烯-α烯烃无规共聚物和源自植物的直链状低密度聚乙烯可以为一种,也可以混合使用两种以上。

[0153] (丙烯-α烯烃无规共聚物)

[0154] 对于构成层压层的丙烯-α烯烃无规共聚物,丙烯-α烯烃无规共聚物可列举:丙烯与除丙烯以外的碳原子数为2或4~20的α-烯烃中的至少一种的共聚物。作为前述碳原子数为2或4~20的α-烯烃单体,可使用乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0155] 出于热封性的方面,丙烯-α烯烃无规共聚物优选使用乙烯。另外,为至少一种以上即可,可以根据需要混合两种以上。特别适宜的是主要单体为丙烯、并使一定量的乙烯与丁烯共聚而成的丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物。本申请中,按照构成无规共聚物的单体组成比由多至少的顺序称呼而记载。丙烯-α烯烃无规共聚物可以源自石油,也可以源自植物。

[0156] 构成层压层的丙烯-α烯烃无规共聚物的熔体流动速率(MFR)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于上述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0157] 无规共聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。若大于上述值,则有时会发生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0158] 对于丙烯-α烯烃无规共聚物,具体而言,例如可列举丙烯-乙烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制Prime Polypro F-724NPC,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点为142℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制Sumitomo NOBLEN FL8115A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为7.0g/10min、熔点为148℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(Prime Polymer Co.,Ltd.制Prime Polypro F-794NV,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为5.7g/10min、熔点为134℃)、丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物(住友化学株式会社制SumitomoNOBLEN FL6745A,在230℃、载荷2.16kg下的MFR为6.0g/10min、熔点为130℃)等。

[0159] 出于热封强度的观点,构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中的丙烯-α烯烃无规共聚物的含量优选为25重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为60重量%以上,特别优选为75重量%以上。

[0160] (丙烯均聚物)

[0161] 通过使构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中含有丙烯均聚物,能够提高耐热性。作为使用的丙烯均聚物,优选结晶性高且能够抑制热收缩率恶化的全同立构聚丙烯。丙烯均聚物可以源自石油,也可以源自植物。

[0162] 上述丙烯均聚物的熔体流动速率(MFR)(在230℃、载荷2.16kg下进行测定)的下限优选为2.0g/10min,更优选为3.0g/10min,进一步优选为4.0g/10min。若小于前述值,则有时会损害薄膜厚度的均匀性。

[0163] 丙烯均聚物的熔体流动速率的上限优选为10.0g/10min,更优选为9.0g/10min,进一步优选为8.0g/10min。有时会损害薄膜厚度的均匀性。另外,若大于前述值,则有时会发生薄膜的发粘、薄膜的耐冲击强度(Impact strength)差等问题。

[0164] 构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中的丙烯均聚物的含量没有特别限定,出于热封强度、耐弯曲针孔性的观点,优选为50重量%以下,更优选为30重量%以下,进一步优选为10重量%以下,特别优选为0重量%。

[0165] (源自植物的直链状低密度聚乙烯)

[0166] 通过使构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中含有源自植物的直链状低密度聚乙烯,能够提高降低环境负荷的效果,因此优选。通过使薄膜表面层也含有源自植物的直链状低密度聚乙烯,相对于仅在芯层含有源自植物的直链状低密度聚乙烯的情况,显著提高了降低环境负荷的效果。出于降低环境负荷的观点,构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中含有源自植物的直链状低密度聚乙烯。对于源自植物的直链状低密度聚乙烯,能够利用以甘蔗、玉米等为原料的乙醇,例如通过高压法、溶液法、气相法等制造方法来制造源自植物的直链状低密度聚乙烯。可列举为源自植物的乙烯与至少一种碳数3以上的α烯烃的共聚物。作为α-烯烃,如果一般被称为α-烯烃,则可以源自化石燃料,优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等碳数3～12的α-烯烃。作为乙烯与α-烯烃的共聚物,例如可列举乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物等,出于耐弯曲针孔性的观点,优选乙烯-己烯共聚物。

[0167] 源自植物的直链状低密度聚乙烯中,源自植物的乙烯的含量的下限优选为50%,更优选为80%。若为50%以上则减少二氧化碳的效果良好。上限优选为98%,更优选为96%。若大于98%,则共聚的α烯烃的比率降低,热封强度降低。

[0168] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的MFR(在190℃、2.18kg下进行测定)的下限优选为0.8g/10min,更优选为1.5g/10min。另外,上限优选为5.0g/10min,更优选为4.5g/10min。通过设为上述范围内,与聚丙烯系树脂的相容性变得良好,且能够获得高密封强度。

[0169] 源自植物的直链状低密度聚乙烯的密度的下限优选为912kg/m^3,更优选为915kg/m^3。通过设为910kg/m^3以上,能够获得良好的耐粘连性。另外,上限为935kg/m^3,更优选为930kg/m^3。通过设为930kg/m^3以下,能够获得良好的耐破袋性。具体而言,例如可列举如Braskem公司制乙烯-己烯共聚物(源自植物的直链状低密度聚乙烯)SLH218(MFR为2.3g/10min、密度为916kg/m^3、熔点为126℃)等。

[0170] 出于降低环境负荷的观点,构成层压层的聚烯烃系树脂组合物中的源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量优选为0重量%以上,更优选为3重量%以上,进一步优选为15重量%以上,特别优选为20重量%以上。出于耐热性的观点,优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为30重量%以下。

[0171] 由于热封层的滑动性高度依赖于抗粘连剂、有机润滑剂等添加剂的添加量,因此,即使将直链状低密度聚乙烯加入至层压层,热封层的滑动性也不太发生变化。

[0172] 构成层压层的聚烯烃系树脂组合物可以包含抗粘连剂。

[0173] 添加的抗粘连剂没有特别限定,但可添加球状二氧化硅、无定形二氧化硅、沸石、滑石、云母、氧化铝、水滑石、硼酸铝等无机颗粒;聚甲基丙烯酸甲酯、超高分子量聚乙烯等有机颗粒。

[0174] 对于包含于构成层压层的聚烯烃系树脂组合物的抗粘连剂,相对于添加其的层的聚烯烃系树脂优选为3000ppm以下,更优选为2500ppm以下,进一步优选为1000ppm以下,特别优选为500ppm以下。

[0175] 构成层压层的聚烯烃系树脂组合物也可以包含有机系润滑剂。由此,能够提高层叠薄膜的润滑性、抗粘连效果,薄膜的操作性变好。作为其理由,认为是通过有机润滑剂渗出而存在于薄膜表面,从而表现润滑剂效果、脱模效果。

[0176] 有机系润滑剂优选具有常温以上的熔点。有机润滑剂可列举脂肪酸酰胺、脂肪酸酯。

[0177] 具体而言,可列举:油酸酰胺、芥酸酰胺、山嵛酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等。可以单独使用这些有机润滑剂,但通过组合使用两种以上,即使在严苛的环境下,也能够维持润滑性、抗粘连效果,因此优选。

[0178] 聚烯烃系树脂组合物中的有机润滑剂相对于聚烯烃系树脂优选为1500ppm以下,更优选为1000ppm以下。通过设为1500ppm以下,即使在暴露于夏季的仓库内这样的高温的场所中保管,也不易发生粘连。

[0179] 构成层压层的聚烯烃系树脂组合物可以包含热稳定剂。能够抑制熔融挤出时热、氧化导致树脂劣化而产生的凝胶等缺陷。

[0180] 可使用市售的热稳定剂、抗氧化剂。具体而言,例如可列举:BASF公司制造的受阻酚系抗氧化剂(Irganox 1010)、BASF公司制造的亚磷酸盐处理稳定剂(Irgafos 168)、住友化学株式会社制酚磷系抗氧化剂(Sumilizer GP)等。热稳定剂可以单独使用,也可以组合两种以上。另外,市售的聚烯烃系树脂中大多在制造时添加,但也可以通过母料等以追加方式添加。

[0181] 聚烯烃系树脂组合物中的热稳定剂的浓度的下限相对于该层总计优选为1600ppm以上,更优选为1800ppm以上,更优选为2000ppm以上,进一步优选为2500ppm以上。若为上述值以下,则容易产生凝胶等缺陷。另外,上限相对于该层总计优选为5000ppm,更优选为4000ppm,进一步优选为3500ppm。若大于上述值,则有时薄膜卷的端面变为红色而损害外观。

[0182] 在不损害本发明的目的的范围内,构成层压层的聚烯烃系树脂组合物可以根据需要使任意层包含适量的抗静电剂、防雾剂、中和剂、成核剂、着色剂、其他添加剂及无机质填充剂等。作为中和剂,可列举硬脂酸钙等。

[0183] 聚烯烃系树脂薄膜的厚度的下限优选为15μm,更优选为20μm,进一步优选为25μm。若为15μm以上,则容易获得热封强度。

[0184] 薄膜厚度的上限优选为80μm,更优选为70μm,进一步优选为65μm,更进一步优选为60μm。若为80μm以下,则薄膜的硬挺感不会过强而变得容易加工,并且容易制造合适的包装体。

[0185] 聚烯烃系树脂薄膜的热封层的厚度比率的下限优选为23%以上,更优选为25%以上。通过设为23%以上,能够提高热封强度。另外,厚度比率的上限优选为40%以下,更优选为35%以下,进一步优选为30%以下。若热封层为40%以上,相对而言,包含源自植物的芯层、层压层的厚度比率变小,导致降低环境负荷的效果降低。

[0186] 聚烯烃系树脂薄膜中,构成热封层与芯层的聚烯烃系树脂组合物中的前述源自植

物的直链状低密度聚乙烯的含有率的差的绝对值没有特别限定,优选为1重量%以上且18重量%以下。热封层与芯层中的直链状低密度聚乙烯的浓度差的绝对值更优选为15重量%以下,进一步优选为10重量%以下,特别优选为8重量%以下。通过将含量的差的绝对值设为18重量%以下,从而能够将热封层、芯层的界面的层间的强度维持得较高,能够获得高热封强度。

[0187] 聚烯烃系树脂薄膜中优选的是,构成芯层与层压层的聚烯烃系树脂组合物中的前述源自植物的直链状低密度聚乙烯的含有率的差的绝对值为1重量%以上且18重量%以下。芯层和层压层的直链状低密度聚乙烯的浓度差的绝对值优选为15重量%以下,更优选为10重量%以下,特别优选为8重量%以下。通过将含量的差的绝对值设为18重量%以下,从而能够将芯层、层压层的界面的层间强度维持得较高,能够获得高热封强度。

[0188] (聚烯烃薄膜卷的制造方法)

[0189] 在此列举依次具有热封层、芯层、层压层的聚烯烃系树脂层叠薄膜卷的制造方法的具体例,但不限定于此。

[0190] 对于依次具有热封层、芯层、层压层的聚烯烃系树脂层叠薄膜,通过不同的挤出机将构成各个层的聚烯烃系树脂组合物熔融挤出,从模具共挤出熔融树脂使得成为热封层/芯层/层压层的三层,通过冷却辊冷却熔融树脂片,从而能够形成未拉伸片。

[0191] 热封层、芯层、层压层中,例如在芯层中,相对于构成层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下这样的薄膜的情况下,将包含源自石油的聚丙烯系树脂的粒料、和由源自石油的聚丙烯系树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂的混合物形成的母料的粒料混合后,移送至用于形成芯层的挤出机。其理由如后所述。聚丙烯系树脂是指丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃无规共聚物。

[0192] 相对于构成层压层、热封层、或者单层的任意者的层的聚烯烃系树脂整体,源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯与碳数为2或4～20的α烯烃的无规共聚物的含量为80重量%以上且95重量%以下,源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量为5重量%以上且20重量%以下的薄膜的情况下,也同样地进行。

[0193] 原料的输送及混合的示意图如图1所示。在挤出机的上游,将包含聚丙烯系树脂的粒料、由聚丙烯系树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯的混合物形成的母料的粒料、再生粒料、以及包含添加材料等的母料的粒料从原料料斗(1)～(4)分别移送至混合料斗(5)。移送方式有:根据配混的重量,一定时间打开闸门的滑动闸门方式(1～3)、或以一定的速度进行旋转的螺杆进料机方式(4)等。计量一个批量的配混量之后,通过搅拌叶片(7)进行混合,从混合料斗通过移送进料机(8)、或通过自身重量等方式移送至待机料斗(9),并通过自身重量输送至挤出机(10)。

[0194] 将各原料从原料料斗(1)～(4)进行移送并计量后,移送至混合料斗(5)时的计量中,计量每一批次的重量的上限优选为800kg以下,更优选为500kg以下,进一步优选为300kg以下。若为800kg以下,则能够减小批次内的生物质度的变动。下限优选为5kg以上,更优选为20kg以上,进一步优选为100kg以上。若为5kg以上,则生产率变得良好。

[0195] 从混合料斗(5)进行移送时,将单次的排出重量细分得越小,则配混物的偏析越小,因此优选。通过细分至小的容器,能够使投入挤出料斗时的偏析变小。单次的排出重量

优选为100kg以下,更优选为50kg以下,进一步优选为25kg以下。通过设为100kg以下,能够使熔融挤出工序中的偏析变小。

[0196] (原料的计量变动)

[0197] 制造薄膜时的芯层原料的计量变动的上限优选为3%以下,更优选为2%以下。若计量变动为3%以下,则以生物质度为首的物性的变动小,且缺陷个数也少。

[0198] 制造薄膜时的层压层原料的计量变动的上限优选为3%以下,更优选为2%以下。若计量变动为3%以下,则以生物质度为首的物性的变动小,且缺陷个数也少。

[0199] 混合料斗(5)、待机料斗(9)的下部为研钵状,混合粒料在倾斜的内壁滑落而被移送至挤出机。各料斗中的倾斜的内壁的角度相对于水平方向优选为40度以上,更优选为50度以上。若该角度小于40度,则粒料的流动变差、且防止偏析的效果减弱,因此不优选。

[0200] 将各料斗内的多种原料均匀地移送至挤出机等混炼装置的情况下,以往在料斗内部设有搅拌装置,也出于生产稳定性、防止粉尘产生等观点,为了使薄膜中的组成更均匀,优选在料斗内设有内锥(图2)等防止偏析装置。

[0201] 混合粒料产生偏析的原因在于,混合的原料粒料的一部分共混有在料斗下部的倾斜的内壁滑落的速度显著不同的粒料,例如,如以往那样共混有源自植物的直链状低密度聚乙烯这样的滑动性差的原料的粒料时,沿着内壁落下的原料粒料、与堆积的原料粒料中的表层的部分这样的在料斗内部下部中央附近落下的原料粒料之间,由源自石油的丙烯均聚物和/或丙烯与碳数为2或4~20的α烯烃无规共聚物形成的原料粒料的配混比产生变动。

[0202] 另外,在进入挤出机的时间点,若聚丙烯树脂与聚乙烯树脂这样的熔融粘度显著不同的粒料的混合比率产生变动,则容易在挤出机内部产生树脂压的变动。若树脂压产生变动,由于此变动使滞留于熔融树脂路径内的凝胶被排出,而薄膜的缺陷数增加,因此不优选。另外,由于树脂压产生变动,有时会发生排出时的喘振(surging),因此不优选。

[0203] 作为防止偏析方法,可列举下述1)~4)等。

[0204] 1)发生偏析前将原料投入挤出机的方法,即,每次以少量分批的方式将原料混合并投入挤出机。

[0205] 2)使原料之间在滑落料斗内壁的速度不产生差异的方法,即,使料斗的形状接近筒状的方法。

[0206] 3)即便原料偏析,为了从料斗排出时不偏析,向混合装置、例如沿着垂直方向插入螺杆并旋转的方法。

[0207] 4)为了使所有原料沿着壁落下,设置内锥而以无偏析的状态在料斗内使原料落下的方法。

[0208] 这样的方法中,由于1)和2)已混合的原料的量少,因此生产率存在问题。对于3)的方法,由于连续混合原料,因此有原料容易被切削而产生粉尘的问题。因此,工业上最有用的是方法4)。

[0209] 由源自石油的聚丙烯系树脂、以及源自石油的聚丙烯系树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂的混合物形成的母料以粒料的方式被装入原料料斗,经计量后移送至混合料斗(5),在料斗中进行搅拌及混合后,经待机料斗(9)供给至挤出机。

[0210] 原料树脂粒料的静止角的上限优选为28度,更优选为26度。若大于上述值,则有时粒料滞留于原料料斗内,制品内的物性值有时容易变动。

[0211] 原料树脂粒料的静止角的下限优选为20度,更优选为22度。若小于上述值,则有时树脂粒料容易崩溃而发生偏析,制品内的物性值容易变动。

[0212] 静止角是指当粉粒体的堆积物在斜面上堆积时,能够以不发生滑动的方式堆积的最大倾斜角,该值越小,颗粒越容易滑落。另外,静止角不同的粉粒体之间彼此混合的情况下,由于滑落的难易度的不同,故容易发生偏析。

[0213] (包含源自植物的直链状低密度聚乙烯的母料)

[0214] 仅由源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂形成的粒料由于树脂彼此间的摩擦或与金属之间的摩擦容易变大,因此通过设为由聚丙烯系树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂的混合物形成的母料,能够制成静止角小的粒料。由此,能够抑制源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂在料斗中发生偏析,不但能够制造生物质度均匀的薄膜卷,且还能够抑制树脂压变动,因此能够降低缺陷个数。聚丙烯系树脂优选源自石油。

[0215] 由聚丙烯系树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂的混合物形成的母料粒料的静止角的上限优选为28度,更优选为26度。若大于上述值,则有时粒料滞留在原料料斗内,制品内物性值或者生物质度容易变动。

[0216] 由聚丙烯系树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯树脂的混合物形成的母料粒料的静止角的下限优选为20度,更优选为22度。若小于前述值,则有时树脂粒料容易崩溃而发生偏析,制品内的物性值容易变动。聚丙烯系树脂优选源自石油。

[0217] 根据造粒方式,母料粒料的形状可以为圆柱状、椭圆球状中任一形状。对于粒料的尺寸,若为圆柱体状则为图3中的情况,若为椭圆球状则为图4中的情况,作为长轴x、短轴y、厚度z,长轴x的长度的上限优选为6.0mm以下,更优选为5.0mm以下,进一步优选为4.0mm以下。长轴x的长度的下限优选为2.5mm以上,更优选为2.8mm以上,进一步优选为3.0mm以上。通过使长轴x为2.5mm以上且6.0mm以下,从料斗排出时不易发生偏析。

[0218] 短轴y的长度的上限优选为4.5mm以下,更优选为4.0mm以下,进一步优选为3.5mm以下。短轴y的长度的下限优选为1.5mm以上,更优选为1.8mm以上,进一步优选为2.0mm以上。通过使短轴y为1.5mm以上且4.5mm以下,从料斗排出时不易发生偏析。

[0219] 厚度z的长度的上限优选为4.5mm以下,更优选为4.0mm以下,进一步优选为3.5mm以下。厚度z的长度的下限优选为1.5mm以上,更优选为1.8mm以上,进一步优选为2.0mm以上。通过使厚度z为1.5mm以上且4.5mm以下,从料斗排出时不易发生偏析。

[0220] 母料粒料的静止角的上限优选为28度,更优选为26度,进一步优选为25度。母料粒料的静止角的下限优选为20度以上,更优选为22度。通过设为20度以上且28度以下,从料斗排出时不易发生偏析。

[0221] 母料粒料的密度的下限优选为880kg/cm^3,更优选为890kg/cm^3。母料粒料的密度的下限优选为913kg/cm^3,更优选为910kg/cm^3。若密度大于910kg/cm^3,则在制造薄膜时,有时容易发生偏析。一般而言,聚丙烯树脂的密度大约为890kg/cm^3,越接近此值,越不易发生偏析。

[0222] 母料粒料在230℃、载荷2.16kg下的MFR的上限优选为8.0g/10min,更优选为7.0g/10min。MFR的下限优选为1.0g/10min,更优选为3.0g/10min。若MFR大于8.0g/10min,或小于1.0g/10min,则有时由于与其他聚丙烯树脂之间的粘度差导致发生树脂压变动,而发生喘振或者缺陷个数增加。

[0223] 母料的粒料色彩值L的上限优选为90,更优选为80,进一步优选为70。粒料色彩值L的下限优选为50,更优选为55,进一步优选为60。若为90则是充分的。若粒料色彩值L为50以上,则薄膜的外观变得良好。

[0224] 母料的粒料色彩值a的上限优选为2.0,更优选为1.0,进一步优选为0.0。粒料色彩值a的下限优选为-2.0,更优选为-1.5,进一步优选为-1.0。若为2.0以下则是充分的。若粒料色彩值a为2.0以下,则不会过于偏红色,若粒料色彩值a为-2.0以上,则不会过于偏蓝色,薄膜的外观变得良好。

[0225] 母料的粒料色彩值b的上限优选为2.0,更优选为0.0。粒料色彩值b的下限优选为-2.0,更优选为-1.5,进一步优选为-1.0。若粒料色彩值b为2.0以下,则不会过于偏黄色,若粒料色彩值b为-2.0以上,则不会过于偏绿色,薄膜的外观变得良好。

[0226] 构成前述母料的源自植物的直链状低密度聚乙烯相对于聚丙烯系树脂和源自植物的直链状低密度聚乙烯的总量的含有率的下限优选为40重量%,更优选为55重量%。若小于上述值,则有时无法有效率地将直链状低密度聚乙烯添加至薄膜,导致高成本。源自植物的直链状低密度聚乙烯的含有率上限优选为85重量%,更优选为75重量%。若小于上述值,则母料的静止角不易变小。

[0227] 在制造前述母料时,可添加热稳定剂。通过添加热稳定剂,能够抑制在对薄膜进行制膜时发生的劣化物等缺陷。作为可使用的热稳定剂,可使用市售的热稳定剂、抗氧化剂。具体而言,例如,可列举BASF公司制造的受阻酚系抗氧化剂(Irganox 1010)、BASF公司制造的亚磷酸盐处理稳定剂(Irgafos168)、住友化学株式会社制酚磷系抗氧化剂(Sumilizer GP)等。热稳定剂也可以单独使用,也可以组合两种以上。

[0228] 母料中包含的热稳定剂的浓度的下限优选为2000ppm,更优选为2500ppm,进一步优选为3000ppm。若小于上述值,则有时容易发生缺陷。母料中包含的前述热稳定剂的浓度的上限优选为5000ppm,更优选为4000ppm。若大于上述值,则有时制造的薄膜卷的端面变为红色,有时损害制品的外观。

[0229] (包含源自植物的直链状低密度聚乙烯的母料的制造方法)

[0230] 作为源自植物的直链状低密度聚乙烯与丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃共聚物树脂的混合方法,可列举使用混合装置进行混合的方法。作为混合装置,可列举:亨舍尔混合机(Henschel mixer)、高速混合机(super mixer)、转鼓混合机、螺旋混合机(screw blender)、带式混合机(ribbon blender)等。

[0231] 优选为在母料中添加后述的抗氧化剂。有时市售的原料原本已添加有抗氧化剂,但通过追加抗氧化剂,而能够大幅降低鱼眼等。认为这是由于聚丙烯系树脂的挤出温度高于直链状低密度聚乙烯的熔点,因此源自植物的聚乙烯树脂的劣化变得容易进行。

[0232] 作为抗氧化剂,可以是通过捕捉生成的自由基而防止氧化的一次抗氧化剂、或者通过分解生成的过氧化物而防止氧化的二次抗氧化剂中任意者,作为一次抗氧化剂,可列举酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂,作为二次抗氧化剂,可列举磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂。

[0233] 作为酚系热稳定剂,例如,可列举:イルガノックス1010(Irganox1010、Ciba Specialty Chemicals制,化学式名:季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、イルガノックス1076(Irganox1076、BASF Japan公司制,注册商标,化学式名:十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、サイアノックス1790(Cyanox1790、Cyanamid

公司制,注册商标,化学式名:1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯)、イルガノックス1098(Irganox1098、BASF Japan制,注册商标,化学式名:N,N'-(己烷-1,6-二基)双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺])、スミライザーGA-80(SumilizerGA-80、住友化学株式会社制,注册商标,化学式名:3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5·5]十一烷等。

[0234] 作为磷系热稳定剂,例如可列举:イルガフォス168(Irgafos168、BASFJapan制,注册商标,化学式名:三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯)、イルガフォス12(Irgafos12、BASF Japan制,注册商标,化学式名:6,6',6"-[氮基三(亚乙基氧基)]三(2,4,8,10-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烯)、イルガフォス38(Irgafos38、BASF Japan制,注册商标,化学式名:亚磷酸双(2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基)乙酯)、アデカスタブ329K(ADKSTAB329K、ADEKACORPORATION制,注册商标,化学式名:三(单-二壬基苯基)亚磷酸酯)、アデカスタブPEP36(ADKSTAB PEP36、ADEKA CORPORATION制,注册商标,化学式名:双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯)、Hostanox P-EPQ(Clariant公司制造,化学式名:四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基双亚磷酸酯)、GSY-P101(SAKAI CHEMICAL INDUSTRYCO.,LTD.制,注册商标,化学式名:四(2,4-二-叔丁基-5-甲基苯基)-4,4'-亚联苯基双亚磷酸酯)、Sumilizer GP(住友化学株式会社制,注册商标,化学式名:6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-叔丁基-二苯并[d,f][1,3,2]-二氧杂磷杂环庚烯)等。

[0235] 本发明中的前述抗氧化剂的配混量没有特别限定,相对于丙烯均聚物和/或丙烯-α烯烃共聚物树脂与源自植物的直链状低密度聚乙烯的总量,优选为500ppm以上且5000ppm以下的范围。更优选为1000ppm以上且4000ppm以下,进一步优选为1500ppm以上且3000ppm以下。若小于500ppm,则降低后述的组合使用抗氧化剂的效果,因此不优选。反之,若大于5000ppm,则后述的组合使用抗氧化剂的效果饱和,该抗氧化剂转移至薄膜表面导致薄膜白化、或在制膜工序中引起冷却辊的污染等,故不优选。

[0236] 母料的制备方法没有特别限制,可列举公知的方法。例如,可列举利用捏合机、班伯里混炼机(Banbury mixer)、辊等混炼机进行加热熔融混炼的方法、利用单螺杆或双螺杆挤出机等进行加热熔融混炼的方法等。

[0237] 母料制造时的熔融混炼优选为170℃以上且280℃以下,更优选为190℃以上且260℃以下。通过设为170℃以上且260℃以下,能够将母料制造时对树脂所施加的热历程抑制为最小限度,并能够抑制鱼眼等缺陷个数。使混炼的树脂粒料化的方式没有特别限定,可使用线料切割方式、水冷式热切方式、水中切割方式等,但若使用线料切割方式,则生产率高、且物性的变动少,因此优选。

[0238] 对于本发明的聚烯烃系树脂薄膜的成形方法,例如,可使用吹塑方式、T模头方式,但为了提高透明性,优选为使用T模头方式。吹塑方式的冷却介质为空气,与此相对,T模头方式使用冷却辊,因此为有利于提高冷却速度的制造方法。通过加快冷却速度,能够抑制未拉伸片的结晶化,故有利于透明性。出于这样的理由,优选为T模头方式。T模头的宽度优选为500mm以上且2000mm以下。

[0239] 熔融混炼温度的下限优选为170℃,更优选为190℃,进一步优选为210℃。通过设为170℃以上,能够充分进行熔融,并能够降低挤出机的载荷。熔融混炼温度的上限优选为

300℃,更优选为280℃,进一步优选为260℃,通过设为300℃以下,能够降低树脂的热劣化并制造异物少的薄膜。

[0240] (压力变动)

[0241] 制造膜时的芯层的压力变动优选为0.5MPa以下,更优选为0.3MPa以下。若压力变动为0.5MPa以下,则不易发生喘振,流动方向的生物质度的变动小,缺陷个数也少。

[0242] 制造膜时的层压层的压力变动优选为0.5MPa以下,更优选为0.3MPa以下。若压力变动为0.5MPa以下,则不易发生喘振,流动方向的生物质度的变动小,缺陷个数也少。

[0243] 将热封层、芯层、层压层用的聚烯烃系树脂组合物的原料分别混合,通过各自的挤出机进行熔融混合挤出,将从T模头熔融出的密封层、芯层、层压层的层叠熔融树脂薄膜浇铸于冷却辊上,获得无取向的层叠薄膜。冷却辊的温度的下限优选为15℃,更优选为20℃。若小于上述值,则有时于冷却辊产生结露而导致密接不足。冷却辊的上限优选为60℃,更优选为50℃。若大于上述值,则有时透明性会恶化。

[0244] 用冷却辊进行冷却时,优选以空气喷嘴等将冷却辊上的层叠熔融树脂薄膜的两端固定,并通过空气刀等将层叠熔融树脂薄膜的全宽抵压于冷却辊,进一步优选同时使真空腔室作用以防止空气卷入熔融树脂片与冷却辊之间。空气喷嘴优选其两端都在薄膜的行进方向以串联方式进行设置,以片包围模具周边而使风不碰触熔融树脂片。另外,优选使真空腔室的抽吸口的方向与被挤出的片的行进方向一致。

[0245] 通过狭缝刀片(Slitting blade)将经冷却固化的无取向的层叠树脂薄膜的两端的耳部裁切,并导向于另一产线。薄膜的行进速度优选为30m/min以上且50m/min以下。

[0246] 优选为对薄膜的层压层的表面进行电晕处理(电密度为10W·min/m^2以上且30W·min/m^2以下)。

[0247] 对得到的层叠树脂薄膜的耳部进行裁剪,施加张力,边以接触辊抵压,边卷成卷。之后,优选在25℃以上且50℃以下的温度以12小时以上且36小时以下的期间进行老化。

[0248] 最后以缝隙机再次裁切卷的两端制成为薄膜卷。薄膜的宽度优选为400mm以上且1800m以下,长度优选为1000m以上且6000m以下。

[0249] (聚烯烃系树脂薄膜的特性)

[0250] (平均生物质度)

[0251] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的平均生物质度的下限优选为5%,更优选为8%,进一步优选为10%。若生物质度小于5%,则降低环境负荷的效果小。生物质度的上限优选为20%,更优选为17%,进一步优选为14%。若生物质度大于20%,则有时密封强度降低。

[0252] (生物质度的标准偏差)

[0253] 本发明的聚烯烃系树脂薄膜卷的长度方向的生物质度的标准偏差的上限优选为0.60%,更优选为0.50%,进一步优选为0.40%。若标准偏差大于0.50%,则制造的包装体中容易产生低生物质度者。若标准偏差为0.05%则是充分的。

[0254] 前述生物质度的测定中,以下述(式1)算出全部测定部位的生物质度的测定值的标准偏差。

[0255] $$\text{标准偏差}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}\quad\ldots\ldots(\text{式}1)$$

[0256] n:数据的总数$\bar{x}$:数据的平均x_i:各数据的值

[0257] (长度方向的生物质度的变动率)

[0258] 本发明的聚烯烃系树脂薄膜卷的长度方向的生物质度的变动率的下限优选为2%,更优选为4%,进一步优选为6%。若为2%则是充分的。生物质度的变动率的上限优选为20%,更优选为15%,进一步优选为10%。若生物质度的变动率大于20%,则制造的包装体中容易产生低生物质度者。

[0259] 前述生物质度的测定中,使用全部测定部位的生物质度的测定值算出变动率。

[0260] 例如,在实施例1中,通过(式2)算出27处的生物质度的测定值的变动率。

[0261] 变动率＝$(B_{max}-B_{min})/B_{ave}$[%](式2)

[0262] B_{ave}每4000m的生物质度的平均值[%]

[0263] B_{max}每4000m的生物质度的最大值[%]

[0264] B_{min}每4000m的生物质度的最小值[%]

[0265] (雾度)

[0266] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的雾度的下限优选为1.0%,更优选为2.0%,进一步优选为2.5%,特别优选为3.0%。若雾度为1.0%以上,则薄膜表面的凹凸并非极少的状态,因此不易发生包装体的内面粘连。

[0267] 雾度的上限优选为20.0%,更优选为15.0%,进一步优选为10.0%,特别优选为8.0%。若雾度为20.0%以下,则容易获得包装体的辨识性。直链状低密度聚乙烯的结晶性高,雾度容易增大,但只要是以前述优选范围内的添加,就能够抑制雾度增大。

[0268] (静摩擦系数)

[0269] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的静摩擦系数的上限优选为0.70,更优选为0.50,进一步优选为0.40。若静摩擦系数为0.70以下,则在向包装体中填充食品时、或在开封时内面彼此之间容易滑动而打开性良好。

[0270] 单体的静摩擦系数的下限优选为0.10,更优选为0.15,进一步优选为0.20,再进一步优选为0.25,特别优选为0.30。若静摩擦系数为0.10以上,则在搬运薄膜卷时不易发生缠绕松脱。

[0271] (杨氏模量)

[0272] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的杨氏模量(长度方向)的下限优选为200MPa,更优选为300MPa,进一步优选为400MPa,再进一步优选为500MPa。若杨氏模量小于200MPa,有时由于硬挺度过弱而不易加工。杨氏模量(长度方向)的上限优选为1000MPa,更优选为800MPa,进一步优选为750MPa。由于大于1000MPa的薄膜较脆,有时耐破袋性会恶化。

[0273] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的杨氏模量(宽度方向)的下限优选为200MPa,更优选为300MPa,进一步优选为400MPa,再进一步优选为500MPa,特别优选为600MPa。若杨氏模量小于200MPa,有时由于硬挺度过弱而不易加工。杨氏模量(宽度方向)的上限优选为1000MPa,更优选为800MPa,进一步优选为750MPa。由于大于1000MPa的薄膜较脆,有时耐破袋性会恶化。若对聚烯烃系树脂薄膜添加少量的直链状低密度聚乙烯,则杨氏模量会增大。

[0274] (冲击强度)

[0275] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的冲击强度的下限优选为0.20J,更优选为0.25J,进一步优选为0.30J。通过设为0.20J以上,能够提高包装体的耐落下破袋性。若冲击

强度为1.0J则是充分的。冲击强度高度依赖于厚度和薄膜的分子取向。另外,冲击强度与耐落下破袋性之间并非必然相关。

[0276] (加速粘连强度)

[0277] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的加速粘连强度的下限优选为20mN/70mm,更优选为30mN/70mm,进一步优选为36mN/70mm。若加速粘连强度为20mN/70mm以上,则能够获得薄膜的硬挺感。加速粘连强度的上限优选为100mN/70mm,更优选为80mN/70mm,进一步优选为70mN/70mm,特别优选为60mN/70mm。若加速粘连强度为100mN/70mm以下,则在包装体的内面不易发生粘连。若对于芯层、层压层添加直链状低密度聚乙烯,则能够抑制加速粘连强度的恶化。

[0278] (穿刺强度)

[0279] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜单独的穿刺强度的下限优选为1.0N,更优选为1.2N,进一步优选为1.5N,特别优选为1.7N。若穿刺强度为1.0N以上,则层叠体的耐穿刺针孔性则变得良好。若穿刺强度为5.0N,则极优异,若穿刺强度为3.0N则是充分的。穿刺强度高度取决于薄膜的取向,因此,仅变更树脂也不太发生变化。

[0280] (热封起始温度)

[0281] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的热封起始温度的下限优选为110℃,更优选为120℃。若热封起始温度为110℃以上,则硬挺感高而易于操作。热封起始温度的上限为150℃,更优选为140℃,进一步优选为130℃。若热封起始温度为150℃以下,则能够高速制造包装体,在经济上有优势。热封起始温度受热封层的熔点影响较大。因此,若对芯层、层压层添加直链状低密度聚乙烯,则能够抑制热封温度的变化。

[0282] (薄膜面取向系数)

[0283] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的面取向系数的下限优选为0.000,更优选为0.001。小于上述值的薄膜难以制造。薄膜的面取向的上限为0.010,更优选为0.008,进一步优选为0.006以下。若为上述值以上,则有时薄膜被不均匀地延伸,厚度均匀性恶化。

[0284] (湿润张力)

[0285] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的、与由选自由聚酰胺树脂薄膜、聚酯树脂薄膜和聚丙烯树脂薄膜组成的组中的至少一种薄膜进行层压的面的湿润张力的下限优选为30mN/m,更优选为35mN/m。若湿润张力为30mN/m以上,则层压强度不易降低。湿润张力的上限优选为55mN/m,更优选为50mN/m。若湿润张力为55mN/m以下,则将聚烯烃系树脂薄膜卷绕成卷时,不易发生薄膜彼此之间的粘连。

[0286] (缺陷个数)

[0287] 构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜在长度方向4000m、宽度方向1000mm的范围内的缺陷个数的上限优选为200个,更优选为150个,进一步优选为100个。若缺陷个数为200个以下,则不仅薄膜的外观良好,不良品的发生率也变小。

[0288] (层叠体的构成及制造方法)

[0289] 使用了构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜的薄膜层叠体使用前述聚烯烃系树脂薄膜作为密封胶,与选自由聚酰胺系树脂薄膜、聚酯系树脂薄膜和聚丙烯系树脂薄膜组成的组中的至少一种双轴取向薄膜的层叠体。另外,作为公知的技术,为了赋予粘接性、阻隔性的目的,也可以使用在这些基材薄膜上实施涂布、蒸镀加工而成者,或采用进一步层叠铝箔

等的构成。

[0290] 具体而言,例如,可列举:双轴拉伸PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜/铝箔/密封胶、双轴拉伸PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜/双轴拉伸尼龙薄膜/密封胶、双轴拉伸尼龙薄膜/密封胶、双轴拉伸聚丙烯薄膜/密封胶、双轴拉伸(聚对苯二甲酸乙二醇酯)PET薄膜/双轴拉伸尼龙薄膜/铝箔/密封胶等。

[0291] 通过使用构成本发明的聚烯烃系树脂薄膜作为密封胶,能够提高层叠体的热封性。

[0292] 作为层叠体的制造方法,可列举:分别从本发明的聚烯烃系树脂薄膜卷和双轴取向薄膜卷卷出各薄膜,使用干式层压方式、挤出层压方式等公知的方法,隔着粘接剂层进行层压,可以使用任一种层压方式。层叠体优选以层叠体卷的状态进行保管和搬运。

[0293] 层叠体卷的聚烯烃系树脂薄膜的生物质度的标准偏差的上限优选为0.60%,更优选为0.50%,进一步优选为0.40%。若超过0.50%,则制造的包装体中容易产生低生物质度者。若标准偏差为0.05%则是充分的。

[0294] 层叠体卷的聚烯烃系树脂薄膜的长度方向的生物质度的变动率的下限优选为2%,更优选为4%,进一步优选为6%。若为2%则是充分的。生物质度的变动率的上限优选为20%,更优选为15%,进一步优选为10%。若大于20%,则制造的包装体中容易产生低生物质度者。

[0295] 对层叠体的特性进行描述。

[0296] (热封强度)

[0297] 本发明的层叠体的热封强度的下限优选为20N/15mm,更优选为22N/15mm。若热封强度为20N/15mm以上,则容易获得耐破袋性。若热封强度为60N/15mm则非常优异,若为35N/15mm则是充分的。

[0298] (穿刺强度)

[0299] 本发明的层叠体的穿刺强度的下限优选为7N,更优选为8N,进一步优选为9N。若穿刺强度为7N以上,则在突起接触包装体时不易产生针孔。穿刺强度的上限优选为45N,更优选为30N,进一步优选为15N。若穿刺强度为45N以下,则层叠体的硬挺感不会过强而变得容易操作。穿刺强度高度依赖于薄膜的取向,因此,仅变更树脂也不太发生变化。

[0300] (包装体)

[0301] 将出于将食品等内容物由自然界的灰尘、气体保护的目的而以包围内容物周围的方式进行配置的前述聚烯烃系树脂薄膜或前述层叠体称作包装体。通过切出前述聚烯烃系树脂薄膜或前述层叠体,利用加热过的热封棒、超声波等将内面彼此间粘接而成为袋状等,从而制造包装体,例如,普遍使用以使热封层侧成为内侧的方式重叠长方形的两张,对四边进行热封的四方密封袋、背贴式包装袋等。内容物可以为食品,也可以为日用杂货等其他产品等,包装体的形状可以为自立袋、枕型包装体等长方形以外的形状。

[0302] 实施例

[0303] 以下,以实施例对本发明进行详细说明,但并不限定于此。通过各实施例而获得的特性以下列方法进行测定、评价。进行评价时,将薄膜的制膜工序中的薄膜的流动方向设为长度方向,且将与流动方向垂直的方向设为宽度方向。

[0304] (1)树脂密度

[0305] 依据JIS K7112:1999年的D法(密度梯度管)对密度进行评价。

[0306] 以N＝3进行测定并算出平均值。

[0307] (2)熔体流动速率(MFR)

[0308] 基于JIS K-7210-1,对聚丙烯系树脂在230℃、载荷2.16kg下的进行测定,且对源自植物的直链状低密度聚乙烯在190℃、载荷2.16kg下进行测定。以N＝3进行测定并算出平均值。

[0309] (3)熔点

[0310] 将通过使用株式会社岛津制作所制的岛津差示扫描量热仪DSC-60而获得的树脂的DSC曲线的最大熔解峰的温度设为熔点。将起始温度设为30℃、将升温速度设为5℃/min,将结束温度设为180℃。以N＝3进行测定并算出平均值。

[0311] (4)生物质度

[0312] 基于ASTM D6866生物基试验(Bio based testing),由薄膜中的C14(质量数14的碳原子)浓度算出生物质度。

[0313] 对于采样部位,去除位于从薄膜卷的表层的端部起2m距离的薄膜,进而从位于2m距离的薄膜起沿长度方向自表层朝向卷芯每500m的位置、以及沿宽度方向,对薄膜卷的中央和自左端朝向内侧100mm的位置、自右端朝向内侧100mm的位置进行测定。算出全部测定部位的生物质度的平均值。

[0314] 例如,对于实施例1中的采样部位,在宽度1000mm、卷长4000m的薄膜卷中,沿长度方向自表层朝向卷芯每隔500m的9行,以及沿宽度方向,位于辊中央和分别朝向左右400mm位置的3列,共对27个部位进行测定。并且算出前述27个部位的测定值的平均值(图5)。

[0315] (5)长度方向的生物质度的标准偏差

[0316] 前述生物质度的测定中,以下述(式1)算出全部测定部位的生物质度的测定值的标准偏差。

[0317] $$\text{标准偏差}=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}\ldots\ldots(\text{式}1)$$

[0318] n:数据的总数$\overline{x}$:数据的平均x_i:各数据的值

[0319] (6)长度方向的生物质度的变动率

[0320] 前述生物质度的测定中,使用全部测定部位的生物质度的测定值算出变动率。

[0321] 例如,在实施例1中通过下述式(2)算出27处的生物质度的测定值的变动率。

[0322] 变动率＝$(B_{max}-B_{min})/B_{ave}$[%]・・・(式2)

[0323] B_{ave}每4000m的生物质度的平均值[%]

[0324] B_{max}每4000m的生物质度的最大值[%]

[0325] B_{min}每4000m的生物质度的最小值[%]

[0326] (7)雾度

[0327] 基于JIS K7136对雾度进行测定。在层压前的聚烯烃系树脂薄膜中,以N＝3进行测定而算出平均值。

[0328] (8)静摩擦系数

[0329] 将薄膜的密封层侧彼此重叠,并利用万能拉伸试验机STM-T-50BP(东洋Baldwin公司制),依据JIS K7125进行测定。对于样品,在下述三种方法中,切成长度方向200mm、宽度

方向80mm的大小进行测定。

[0330] (9)杨氏模量

[0331] 依据JIS-K7127,在23℃下测定长度方向及宽度方向的拉伸强度。将试验片设为长度150mm、宽度15mm、试验速度设为200mm/min。以N＝3进行测定而算出平均值。

[0332] (10)耐冲击性(冲击强度)

[0333] 使用东洋精机株式会社制薄膜冲击试验机(Film Impact Tester),在23℃下进行测定。

[0334] (11)加速粘连强度

[0335] 将聚烯烃系树脂薄膜切成长度方向148mm、宽度方向105mm。以使片表面彼此相对的方式进行重叠。在50℃的环境下进行30分钟预热后,用保持为50℃的7.0cm见方的铝板夹住。使用东洋精机株式会社制的小型试验加压机MP-SCH,在50℃、100kN的条件下对铝板和样品进行压制并保持15分钟。将取出的样品裁切成宽度方向70mm。将重叠的样品打开30mm,以与宽度方向平行的方式插入3mm直径的金属棒。将样品装设于株式会社岛津制作所制的Autograph AG-I,并测定在朝长度方向以200mm/min的条件移动金属棒时的负荷。以N＝3进行测定并算出平均值。

[0336] (12)穿刺强度

[0337] 针对聚烯烃系树脂薄膜和层叠体,根据日本食品卫生法中的“食品、添加物等的规格基准第3:器具及容器包装”(1982年日本厚生省告示第20号)中的“2.强度等试验法”,在23℃下测定穿刺强度。将前端部的直径0.7mm的针以穿刺速度50mm/分穿刺至薄膜,并对针贯穿薄膜时的强度进行测定。以N＝3进行测定并算出平均值。

[0338] (13)热封起始温度

[0339] 针对聚烯烃系树脂薄膜,根据JIS Z 1713(2009)对热封起始温度进行测定。此时,将薄膜裁切为50mm×250mm(薄膜的宽度方向×长度方向)的长方形的试验片(热封用)。使两片试验片的密封层部彼此重叠,使用东洋精机株式会社制的热梯度试验机(热封试验机),将热封压力设为0.2MPa,将热封时间设为1.0秒。然后,在以每5℃赋予梯度进行升温的条件下进行热封。热封后,以宽度为15mm的方式切出试验片。将通过热封而熔接的试验片打开为180°,将未密封部分用夹头夹持并剥离密封部分。然后,求出热封强度达到4.9N时的温度。试验机使用了Instron Instruments公司制造的万能材料试验机5965。将试验速度设为200mm/min。以N＝5进行测定并算出平均值。

[0340] (14)面取向系数

[0341] 根据JIS K0062:1999年的化学制品的折射率测定法对密度进行评价。

[0342] 以N＝3进行测定并算出平均值。以下列式计算面取向系数。

[0343] 面取向系数＝(Nx+Ny)/2-Nz

[0344] Nx:长度方向的折射率Ny:宽度方向的折射率Nz:厚度方向的折射率

[0345] (15)湿润张力

[0346] 根据JIS-K6768塑料-薄膜和片-湿润张力试验方法,对层压层表面的湿润张力进行测定。

[0347] (16)热封强度

[0348] 热封条件和强度测定条件如下所述。即,使通过实施例/比较例中获得的层叠体的

聚烯烃系树脂薄膜侧彼此重叠,在0.2MPa的压力下以密封棒的宽度10mm、热封温度160℃热封1秒钟后,放置冷却。从以各温度进行热封的薄膜分别切出长度方向80mm、宽度方向15mm的试验片,针对各试验片,以十字头速度200mm/分钟对剥离热封部时的剥离强度进行测定。试验机使用了Instron Instruments公司制造的万能材料试验机5965。以各N＝3次的方式进行测定并算出平均值。

[0349] (17)缺陷个数

[0350] 对于长度方向4000m、宽度方向1000mm的薄膜卷,使用FUTEC INC.制的型号MaxEye.X320的缺陷检测机,对长度0.3mm以上且1.0mm以下的缺陷个数进行计算。对n＝3条的辊进行检查而算出平均值。

[0351] (18)粒料尺寸

[0352] 随机采取粒料,以游标卡尺对图1、图2所示的长边x、短边y、厚度z的长度进行测定。以n＝10个的样品进行测定并算出平均值。

[0353] (19)静止角

[0354] 利用漏斗使粒料堆积于水平放置的直径10cm的圆盘状的托盘。从托盘洒落粒料且堆积的粒料形成一定的山状物的时间点,以分度计测定山状物的倾斜角。对每四分之一圆进行测定并算出平均值。

[0355] (20)粒料色彩值

[0356] 使用NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.制的测色色差计,依据JIS Z-8722对色彩值XYZ进行测定之后,计算出色彩值L、a、b。以n＝3进行测定并算出平均值。

[0357] (21)原料的计量变动

[0358] 对于芯层和层压层的计量线中计算出的原料比率进行了监视。将相对于表2、表3中的设定比率的差的最大值的绝对值设为计量变动值。

[0359] (22)压力变动

[0360] 在芯层和层压层的熔融线中,以1sec为间隔、历时60min来监视模具前的压力。算出在60分钟的范围内的压力的最大值与最小值的差而设为压力变动值。

[0361] (母料的制造)

[0362] 作为母料的原料使用了下述原料。

[0363] 住友化学株式会社制丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物FL8115A(MFR为7.0g/10min、熔点为148℃)

[0364] 日本聚丙烯株式会社制丙烯-乙烯无规共聚物FG3DC(MFR为9.5g/10min、熔点为148℃)

[0365] Braskem公司制乙烯-己烯共聚物(源自植物的直链状低密度聚乙烯)SLH218(MFR为2.3g/10min、密度为916kg/m^3、熔点为126℃)

[0366] (母料:MB1～MB6、MB8)

[0367] 在表1中记载的作为母料的MB1～MB6、MB8的各自的原料比率下,将聚丙烯系树脂、源自植物的直链状低密度聚乙烯粒料投入容量200kg的转鼓混合机。此时,将聚丙烯系树脂和源自植物的直链状低密度聚乙烯的总计设为100重量%,以成为表1的重量比的方式添加热稳定剂。以转鼓混合机充分搅拌之后,以25kg为单位分批排出,而获得干混料。

[0368] 将获得的干混料投入造粒挤出机上的具有内锥的料斗,通过45mmφ的双轴挤出

机(螺杆直径43mmφL/D:19.5),在将螺杆的转速、进料机的转速分别调整为200rpm、15rpm,并将混炼部的温度调整为250℃的条件下进行挤出。将滤网构成设为50目/100目/50目。通过线料切割方式进行造粒,并将粒料的网眼的上限设为φ6.0mm、将下限设为φ2.5mm而进行分粒,从而获得母料。将得到的母料的物性示于表1。

[0369] (母料:MB7)

[0370] 在表1中记载的MB7的原料比率下,将螺杆的转速、进料机的转速分别设为400rpm、30rpm,将粒料螺杆的上限设为φ9.0mm,除此以外,在与MB1同样的条件下获得母料。得到的母料的物性示于表1。

[0371] (实施例1)

[0372] (热封层中使用的原料)

[0373] PP-1:住友化学株式会社制丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物FL6745A(MFR为6.0g/10min、熔点为130℃)

[0374] 二氧化硅:信越化学株式会社制非晶性二氧化硅KMP130-4(平均粒径4μm)

[0375] 有机润滑剂:NIPPON FINE CHEMICAL CO.,LTD.制山嵛酸酰胺BNT-22H

[0376] 热稳定剂:BASF JAPAN公司制受阻酚系抗氧化剂Irganox 1010、BASFJAPAN公司制磷系加工稳定剂Irgafos 168

[0377] (用于芯层的原料)

[0378] PP-2:住友化学株式会社制丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物FL8115A(MFR为7.0g/10min、熔点为148℃)

[0379] LL-1:Braskem公司制乙烯-己烯共聚物(源自植物的直链状低密度聚乙烯)SLH218(MFR为2.3g/10min、密度为916kg/m^3、熔点为126℃)

[0380] 有机润滑剂:NIPPON FINE CHEMICAL CO.,LTD.制山嵛酸酰胺BNT-22H

[0381] 热稳定剂:BASF JAPAN公司制受阻酚系抗氧化剂Irganox 1010、BASFJAPAN公司制磷系加工稳定剂Irgafos 168

[0382] (层压层中使用的原料)

[0383] PP-2:住友化学株式会社制丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物FL8115A(MFR为7.0g/10min、熔点为148℃)

[0384] LL-1:Braskem公司制乙烯-己烯共聚物(源自植物的直链状低密度聚乙烯)SLH218(MFR为2.3g/10min、密度为916kg/m^3、熔点为126℃)

[0385] 热稳定剂:BASF JAPAN公司制受阻酚系抗氧化剂Irganox 1010、BASFJAPAN公司制磷系加工稳定剂Irgafos 168

[0386] (聚烯烃系树脂薄膜)

[0387] 对于实施例1的聚烯烃系树脂薄膜,基于后述表2中所示的各层的树脂组成和其比率调整原料。对于调整,将各原料通过螺杆进料机进行定量输送,并对各原料进行计量。作为单次的轻量批次,将层压层设为14kg,将芯层设为40kg,将热封层设为14kg。另外,将表1中记载的各层中的调整物设为100重量%,在密封层中,以作为有机润滑剂的山嵛酸酰胺成为360ppm,作为无机抗粘连剂的平均粒径为4μm的二氧化硅成为2000ppm的方式添加母料。在芯层中作为有机润滑剂以使山嵛酸酰胺成为270ppm的方式添加母料。

[0388] (熔融挤出)

[0389] 以成为热封层/中间层/层压层的顺序的方式,使用螺杆直径为90mm的三阶段型单螺杆挤出机导入用于中间层的混合原料,且分别使用直径65mm和直径45mm的三阶段型单螺杆挤出机导入热封层用和层压层用的混合原料,并以宽度为1400mm的方式使预成形面(preland)分为两阶段,且以使熔融树脂的流动均匀的方式使梯度差部分的形状成为曲线状,进而导入以使模具内的流动均匀的的方式设计的T切槽模头,并将模具的出口温度为230℃来进行挤出。将热封层/芯层/层压层的厚度比率分别设为25%/55%/20%。

[0390] (冷却)

[0391] 将从模具取出的熔融树脂片用35℃的冷却辊进行冷却,得到厚度为30μm的未拉伸聚烯烃系树脂薄膜。在用冷却辊进行冷却时,以空气喷嘴对冷却辊上的薄膜的两端进行固定,并以空气刀将熔融树脂片的全宽压抵于冷却辊,同时,通过使真空腔室作用而防止空气卷入熔融树脂片与冷却辊之间。空气喷嘴以两端都在薄膜的行进方向上串联的方式设置。以片包围模具周围而使风不碰触熔融树脂片。

[0392] 另外,使真空腔室的抽吸口的方向与被挤出的片的行进方向一致。

[0393] (裁剪)

[0394] 通过狭缝刀片(Slitting blade)对经冷却固化的聚烯烃系树脂薄膜的两端的耳部进行裁切,并导向另一产线。

[0395] (电晕处理)

[0396] 对薄膜的层压层的表面实施了电晕处理(电密度20W·min/m^2)。

[0397] (卷取)

[0398] 以制膜速度40m/min实施。对制出的薄膜的耳部进行裁剪。施加张力使得不发生皱褶,一边以接触辊抵压着一边进行卷取。在40度下进行24小时的老化后,再以狭缝机对两端进行裁切,而成为宽度1000mm的卷的状态并卷取4004m作为薄膜卷。

[0399] 去除从薄膜卷的表层的端部起2m距离的薄膜,进而从2m距离的薄膜起采集宽度方向上的中央部而作为单体物性测定用样品。

[0400] (层叠体的制造)

[0401] 以涂布量成为3.0g/m^2的方式,将主剂(Toyo-Morton,Ltd.制、TM569)33.6质量份、固化剂(Toyo-Morton,Ltd.制、CAT10L)4.0质量份以及乙酸乙酯62.4质量份混合而得的酯系粘接剂涂布于基材薄膜,并将通过实施例和比较例中获得的聚烯烃系树脂薄膜、以及作为基材薄膜的双轴拉伸聚丙烯薄膜(东洋纺株式会社制,P2161,厚度20μm)进行干式层压。使将其卷取而成者保持在40℃,进行三天的老化而获得层叠体卷。

[0402] (实施例2～实施例8)

[0403] 将实施例1中的用于芯层、层压层的原料变更为表2所示的比率,并通过相同的方法而获得30μm的聚烯烃系树脂薄膜。以与实施例1相同的方式获得层叠体。

[0404] 实施例2、实施例4、实施例6中作为热稳定剂使用的Sumilizer GP为住友化学株式会社制的酚磷系抗氧化剂。评价结果如表3所示。

[0405] (比较例1、比较例2、比较例5、比较例6、比较例7、比较例8、比较例9)

[0406] 将实施例1中的用于热封层、芯层、层压层的原料变更为表4所示的比率,并通过相同的方法而获得30μm的聚烯烃系树脂薄膜。以与实施例1相同的方式获得层叠体。评价结果

如表5所示。

[0407] (比较例3、比较例4)

[0408] 将实施例1中的用于芯层、层压层的原料变更为表4所示的比率,在比较例3中,将热封层的层比率设为20%、将芯层的层比率设为60%,在比较例4中,将热封层的层比率设为3%,将芯层的层比率设为94%,将层压层的层比率设为3%,除此以外,通过与实施例1相同的方法而获得30μm的聚烯烃系树脂薄膜。

[0409] 以与实施例1相同的方式获得层叠体。评价结果如表5所示。

[0410] 比较例1中,由于不使用母料而添加源自植物的直链状低密度聚乙烯,因此流动方向的生物质度的变动大。

[0411] 比较例2中,由于芯层和层压层中的源自植物的直链状低密度聚乙烯的含量大,因此热封强度差。

[0412] 比较例3、比较例4中,由于不使用母料而添加源自植物的直链状低密度聚乙烯,因此流动方向的生物质度的变动大。另外,由于热封层的厚度薄,故热封强度差。

[0413] 比较例5中,由于不使用母料而添加源自植物的直链状低密度聚乙烯,因此流动方向的生物质度的变动大。另外,由于在热封层添加有源自植物的直链状低密度聚乙烯,故热封强度差。

[0414] 比较例6中,由于未添加源自植物的直链状低密度聚乙烯,因此降低环境负荷的效果小。

[0415] 比较例7中,由于母料的聚乙烯比率大,静止角并未变小,因此生物质度的变动大。

[0416] 比较例8中,母料的形状大,生物质度的变动大。

[0417] 比较例9中,母料的MFR大,生物质度的变动大。

[0418] [表1]

[0419]

项目		单位	PP-1	PP-2	LL-1	MB-1	MB-2	MB-3	MB-4	MB-5	MB-6	MB-7	MB-8
母料原料	FL8115A(PP-1)	重量%				50	40	40	40	20	5	50	-
	SLH218(LL-1)	重量%				50	60	60	60	80	95	50	50
	FG3DC(PP-2)	重量%				-	-	-	-	-	-	-	50
	Irganox1010	ppm				1500	-	1500	-	-	-	1500	1500
	Irgafos168	ppm				700	-	700	-	-	-	700	700
	SumilizerGP	ppm				-	-	-	1700	1700	-	-	-
各原料中包含的热稳定剂浓度	Irganox1010	ppm	1800	1500	0	2250	600	2100	600	300	75	2250	1000
	Irgafos168	ppm	400	500	1300	1600	980	1680	980	1140	1260	1600	2050
	SumilizerGP	ppm	0	0	0	0	0	0	1700	1700	0	0	0
	总计	ppm	2200	2000	1300	3850	1580	3780	3280	3140	1335	3850	3050
母料物性	形状	-	椭圆球	椭圆球	椭圆球	圆筒	圆筒	圆筒	圆筒	圆筒	圆筒	圆筒	圆筒
	长轴x	mm	3.4	3.3	5.0	3.7	3.6	3.7	3.5	3.7	3.7	8.1	3.8
	短轴y	mm	4.2	4.2	4.0	3.4	3.3	3.4	3.4	3.4	3.5	3.5	3.5
	厚度z	mm	2.3	2.4	2.7	1.8	18	1.9	1.8	1.9	1.8	5.1	1.8
	静止角	度	23	24	31	23	24	23	24	23	30	26	23
	生物质度	%	0	0	90	45	54	54	54	72	86	45	45
	密度	kg/m3	890	890	916	903	906	906	906	911	915	903	903
	MFR 230℃, 2.18kg	g/10min	6.0	7.0	-	5.6	5.3	5.3	5.3	5.1	4.6	5.6	8.1
	MFR 190℃, 2.18kg	g/10min	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-
	色彩值a	-	-0.7	-0.7	-1.0	-1.5	-1.3	-1.4	-1.1	-1.0	-1.3	-1.5	-1.4
	色彩值b	-	-0.5	-0.4	-3.4	-0.5	-0.7	-0.9	-1.6	-1.7	-1.0	-0.5	-0.8
	色彩值L	-	65.1	63.5	71.2	70.5	70.2	72.1	72.5	72.6	71.6	70.5	73.7

[0420] [表2]

[0421]

项目			单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
热封层	厚度		um	30	30	30	30	30	30	30	30
	投料量	PP-1	%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		LL-1	%	0	0	0	0	0	0	0	0
	热稳定剂	Irgancox1010	ppm	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800
		Irgafos168	ppm	400	400	400	400	400	400	400	400
		总计	ppm	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
	有机润滑剂	山嵛酸酰胺	ppm	360	360	360	360	360	360	360	360
	抗粘连剂	二氧化硅	ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
芯层	投料量	PP-2	重量%	74.0	74.0	69.0	80.0	50.0	50.0	74.0	89.0
		LL-1	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-1	重量%	-	-	31.0	-	-	-	-	-
		MB-2	重量%	-	-	-	-	-	-	26.0	-
		MB-3	重量%	26.0	-	-	-	-	-	-	-
		MB-4	重量%	-	26.0	-	-	50.0	50.0	-	11.0
		MB-5	重量%	-	-	-	20.0	-	-	-	-
		MB-6	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-7	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-8	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
	源自植物的PE成分		重量%	15.6	15.6	15.6	16	20	20	15.6	6.6
	热稳定剂	Irgancox1010	ppm	1656	1266	1733	1272	1050	1050	1266	1401
		Irgafos168	ppm	807	625	841	624	740	740	625	553
		SumilizerGP	ppm	0	442	0	340	850	850	0	187
		总计	ppm	2463	2333	2574	2236	2640	2640	1891	2141
	有机润滑剂	山嵛酸酰胺	ppm	270	270	270	270	270	270	270	270
层压层	投料量	PP-2	重量%	60.0	60.0	52.0	70.0	100.0	50.0	60.0	100.0
		LL-1	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-1	重量%	-	-	48.0	-	-	-	-	-
		MB-2	重量%	-	-	-	-	-	-	40.0	-
		MB-3	重量%	40.0	-	-	-	-	-	-	-
		MB-4	重量%	-	40.0	-	-	-	50.0	-	-
		MB-5	重量%	-	-	-	30.0	-	-	-	-
		MB-6	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-7	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-8	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-
	源自植物的PE成分		重量%	24.0	24.0	24.0	24.0	0	30.0	24.0	0
	热稳定剂	Irgancox1010	ppm	1740	1140	1860	1158	1500	1050	1140	1500
		Irgafos168	ppm	972	692	1028	686	500	740	692	500
		SumilizerGP	ppm	0	680	0	510	0	850	0	0
		总计	ppm	2712	2512	2888	2354	2000	2640	1832	2000

[0422] [表3]

[0423]

项目		单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
全部层中的生物质PE含量		重量%	13	13	13	14	17	23	13	4
源自植物的PE成分 芯层与热封层的差		%	15.6	15.6	15.6	15.6	20	20	15.6	4
源自植物的PE成分 层压层与芯层的差		%	8.4	8.4	8.4	8.4	-20	0	8.4	-4
层比率	热封层	%	25	25	25	25	25	25	25	25
	芯层	%	55	55	55	55	55	55	55	55
	层压层	%	20	20	20	20	20	20	20	20
工序变动	芯层原料的计量变动	%	1	2	2	2	2	2	2	1
	层压层原料的计量变动	%	2	2	2	2	2	2	2	2
	芯层的压力变动	MPa	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	层压层的压力变动	MPa	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
薄膜卷物性	平均生物质度	%	12.0	12.0	12.0	12.2	14.9	20.3	12.0	3.0
	生物质度的标准偏差	%	0.31	0.33	0.25	0.36	0.35	0.39	0.34	0.08
	流动方向的生物质度的变动率	%	8.8	7.4	4.5	9.5	8.3	9.6	7.7	6.3
薄膜单体物性	雾度	%	4.4	4.3	4.1	4.2	4.0	4.5	4.2	3.5
	静摩擦系数 热封层彼此	-	0.38	0.37	0.36	0.37	0.38	0.39	0.37	0.37
	杨氏模量 长度方向	MPa	530	550	540	540	520	560	530	520
	杨氏模量 宽度方向	MPa	670	680	670	680	630	640	670	610
	冲击强度 23℃	J	0.40	0.39	0.38	0.40	0.31	0.38	0.39	0.39
	加速粘连强度 热封层彼此	mN/70mm	36	45	48	40	35	42	37	37
	穿刺强度	N	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	1.9	1.9
	热封起始温度 4.9N	℃	126	126	127	127	126	126	126	126
	面取向系数	-	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004	0.004
	湿润张力 层压层	mN/m	42	42	42	42	42	42	42	42
	缺陷数	个/4000m2	38	55	46	26	48	62	180	21
层压体物性	热封强度 160℃	N/15mm	23	22	23	24	21	21	24	25
	穿刺强度	N	9.2	9.2	9.3	9.2	9.3	9.8	9.3	9.2

[0424] [表4]

[0425]

项目			单位	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
厚度			μm	30	30	30	30	30	30	30	100	100
热封层	树脂量	PP-1	%	100.0	100.0	100.0	100.0	90.0	100.0	100.0	100	100
		LL-1	%	0	0	0	0	10.0	0	0	0	0
	热稳定剂	Irganox1010	ppm	1800	1800	1800	1800	1620	1800	1800	1800	1800
		Irgafos168	ppm	400	400	400	400	490	400	400	400	400
		总计	ppm	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
	有机润滑剂	山嵛酸酰胺	ppm	360	360	360	360	360	360	360	360	360
	抗粘连剂	二氧化硅	ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
芯层	树脂量	PP-2	重量%	84.4	38.0	80.0	88.0	85.0	100.0	83.6	69	69
		LL-1	重量%	15.6	-	20.0	12.0	15.0	-	-	-	-
		MB-1	重量%	-	62.0	-	-	-	-	-	-	-
		MB-2	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-3	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-4	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-5	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-6	重量%	-	-	-	-	-	-	16.4	-	-
		MB-7	重量%	-	-	-	-	-	-	-	31	-
		MB-8	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	31
	源自植物的PE成分		重量%	15.6	31.0	20	12	15	0	15.6	15.6	15.6
	热稳定剂	Irganox1010	ppm	1266	1965	1200	1320	1275	1500	1266	1733	1578
		Irgafos168	ppm	624.8	1182	660	596	620	500	625	841	872
		SumilizerGP	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		总计	ppm	1891	3147	1860	1916	1895	2000	1891	2574	2450
	有机润滑剂	山嵛酸酰胺	ppm	270	270	270	270	270	270	270	270	270
层压层	树脂量	PP-2	重量%	76.0	20.0	100.0	100.0	70.0	100.0	74.7	52	52
		LL-1	重量%	24.0	-	-	-	30.0	-	-	-	-
		MB-1	重量%	-	80.0	-	-	-	-	-	-	-
		MB-2	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-3	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-4	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-5	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		MB-6	重量%	-	-	-	-	-	-	25.3	-	-
		MB-7	重量%	-	-	-	-	-	-	-	48	-
		MB-8	重量%	-	-	-	-	-	-	-	-	48
	源自植物的PE成分		重量%	24.0	40.0	0.0	0.0	30.0	0	24	24	24
	热稳定剂	Irganox1010	ppm	1140	2100	1500	1500	1050	1500	1121	1860	1620
		Irgafos168	ppm	692	1380	500	500	740	500	692	1028	1076
		SumilizerGP	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		总计	ppm	1832	3480	2000	2000	1790	2000	1813	2888	2696

[0426] [表5]

[0427]

项目			单位	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
全部层中的生物质PE含量			重量%	14	25	11	10	18	0	14	13	13
源自植物的PE成分 芯层与热封层的差			%	15.6	26	20	12	10	0	15.6	15.6	15.6
源自植物的PE成分 层压层与芯层的差			%	8.4	12	-20	-12	15	0	8.4	8.4	8.4
层比率	热封层		%	25	25	20	3	25	25	25	25	25
	芯层		%	55	55	60	94	50	55	55	55	55
	层压层		%	20	20	20	3	25	20	20	20	20
工序变动	芯层原料的计量变动		%	8	2	9	5	9	2	2	3	2
	层压层原料的计量变动		%	2	2	2	2	4	2	2	3	2
	芯层的压力变动		MPa	0.7	0.3	0.9	0.6	0.7	0.3	0.6	0.5	1.3
	层压层的压力变动		MPa	0.5	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4	2.1
薄膜卷物性	平均生物质度		%	12.2	22.5	9.9	9.3	16.2	0.0	11.6	12.1	12.2
	生物质度的标准偏差		%	0.74	0.41	0.68	0.70	0.84	-	0.70	0.71	0.65
	流动方向的生物质度的变动率		%	25	10.1	23	26	31	-	22	24	23
单体物性	雾度		%	4.2	4.8	4.0	4.1	4.3	4.0	4.6	4.1	4.8
	静摩擦系数	热封层彼此	-	0.37	0.37	0.38	0.38	0.37	0.37	0.38	0.36	0.37
	杨氏模量	长度方向	MPa	530	580	520	530	520	490	550	540	600
	杨氏模量	宽度方向	MPa	680	700	630	660	640	620	680	670	710
	冲击强度	23℃	J	0.40	0.40	0.31	0.35	0.33	0.35	0.39	0.38	0.28
	加速粘连强度	热封层彼此	mN/70mm	40	44	35	35	37	30	41	41	32
	穿刺强度		N	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.7	1.9	1.9	2.1
	热封起始温度	4.9N	℃	126	126	126	127	124	125	128	127	127
	面取向系数		-	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002
	湿润张力	层压层	mN/m	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	缺陷数		个/4000m2	195	85	174	215	261	10	201	51	44
层压体物性	热封强度	160℃	N/15mm	22	18	16	14	18	24	22	21	22
	穿刺强度		N	9.2	9.5	9.3	9.3	9.2	9.0	9.2	9.1	9.2

[0428] 产业上的可利用性

[0429] 通过本发明,能够提供一种环境友好型聚烯烃系树脂薄膜卷,其制品中的生物质

度的变动小,缺陷个数少,使用该薄膜卷的包装材料的不良率小,且热封强度优异,因此对产业有很大贡献。

[0430] 附图标记说明

[0431] 1原料料斗(滑动闸门式)

[0432] 2原料料斗(滑动闸门式)

[0433] 3原料料斗(滑动闸门式)

[0434] 4原料料斗(螺杆进料机式)

[0435] 5混合料斗

[0436] 6计量机

[0437] 7搅拌叶片

[0438] 8移送进料机

[0439] 9待机料斗

[0440] 10挤出机

[0441] 11内锥

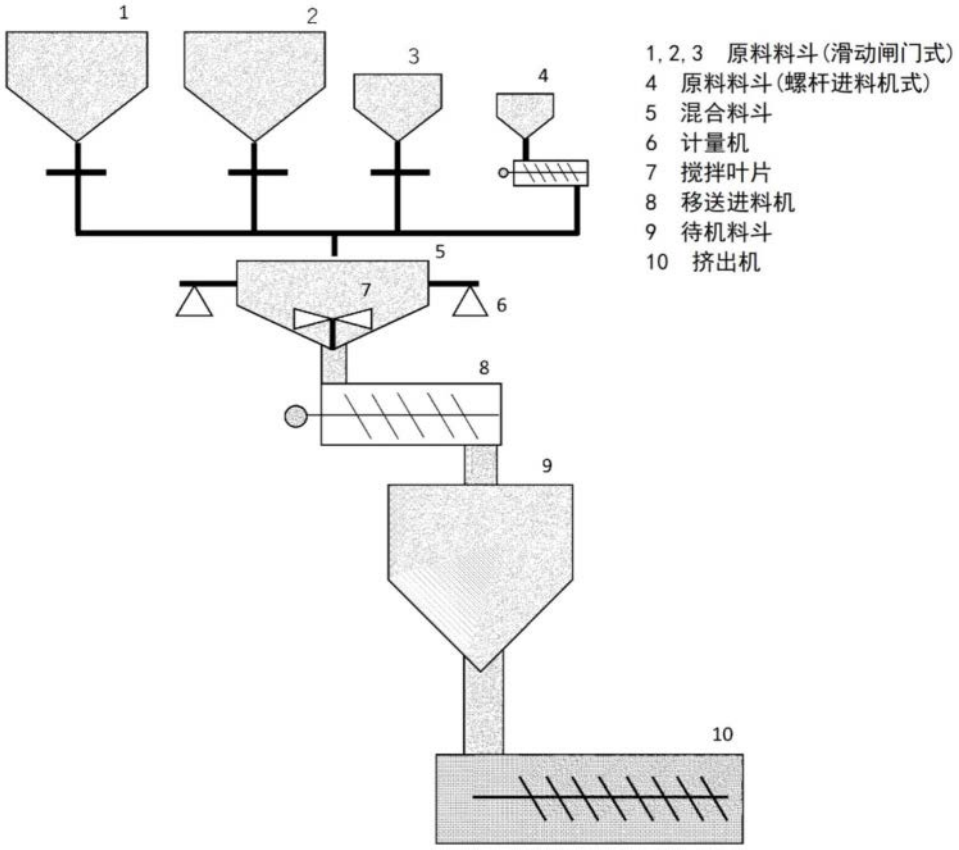

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
1, 2, 3 原料料斗(滑动闸门式)
4 原料料斗(螺杆进料机式)
5 混合料斗
6 计量机
7 搅拌叶片
8 移送进料机
9 待机料斗
10 挤出机

图1

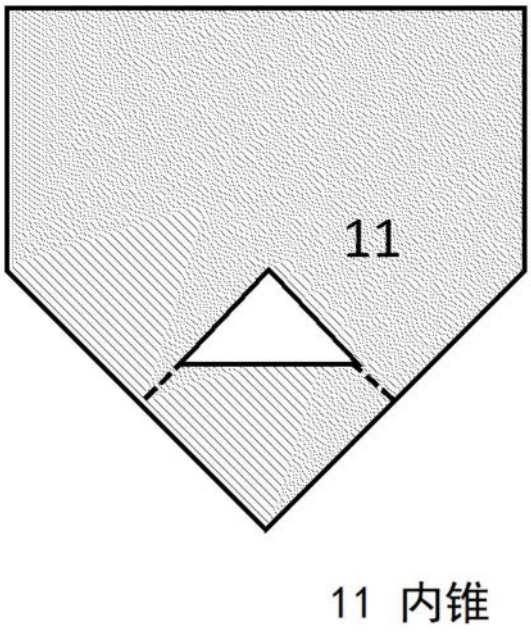

11
11 内锥

图2

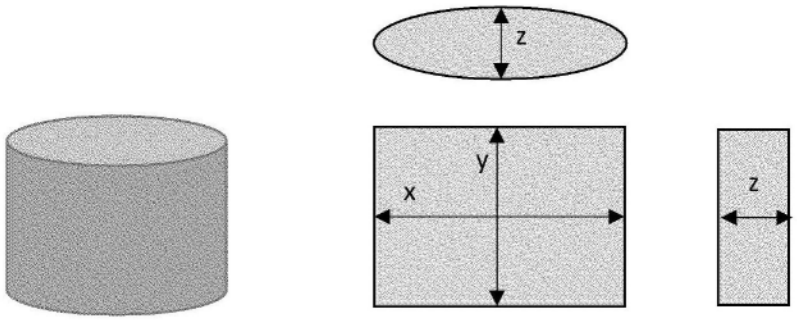


图3

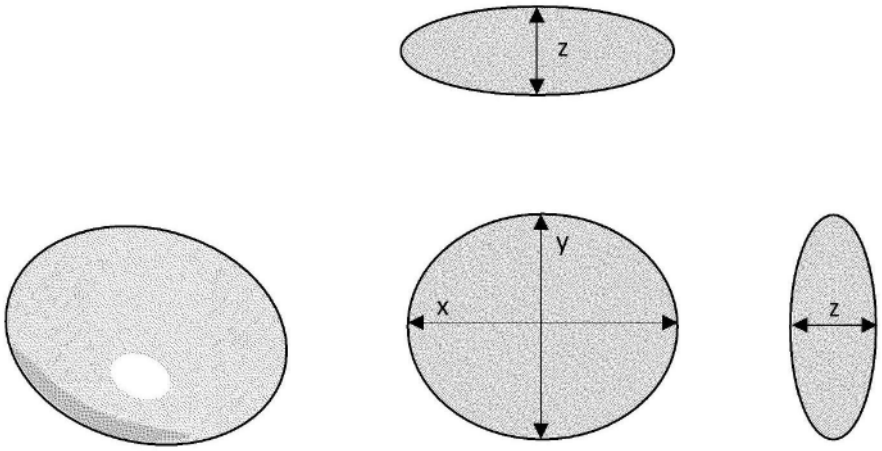


图4

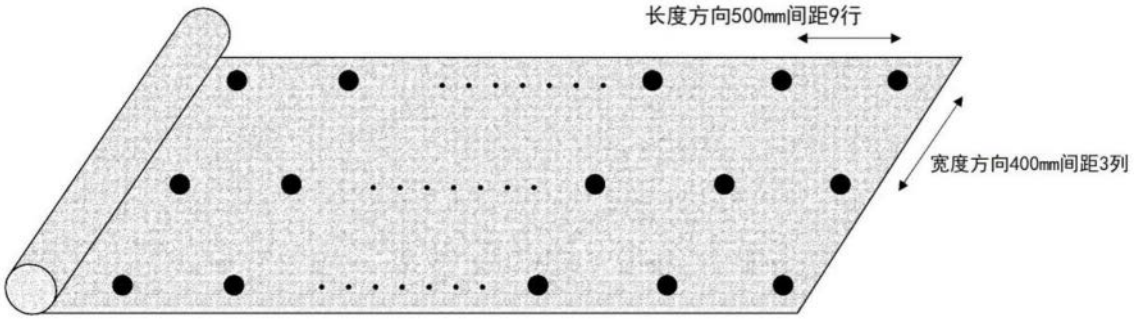


图5