



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104059283 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201410264314.2

(22)申请日 2009.03.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104059283 A

(43)申请公布日 2014.09.24

(30)优先权数据

2008-092738 2008.03.31 JP

(62)分案原申请数据

200980110746.5 2009.03.24

(73)专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 黑木孝行 安达幸男

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳

(51)Int.Cl.

C08L 23/08(2006.01)

C08L 23/14(2006.01)

C08F 210/06(2006.01)

C08F 210/08(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

B65D 30/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 1740223 A, 2006.03.01,

CN 1030596 A, 1989.01.25,

CN 1289353 A, 2001.03.28,

CN 1384848 A, 2002.12.11,

审查员 陈力

权利要求书3页 说明书19页

(54)发明名称

树脂组合物和熔融袋

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种在低于制品制造时的熔融操作温度的低温下均匀熔融、最终制品中不残存未熔融物、保存稳定性优异、并且力学特性优异的熔融袋,以及适合于熔融袋的树脂组合物。本发明的树脂组合物的特征在于,含有丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)和乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B), (A)/(B)的重量比为99/1~1/99, 其中,丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(1), (1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下, 或者通过DSC观测不到熔点峰; 乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(1), (1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下, 或者通过DSC观测不到熔点峰。

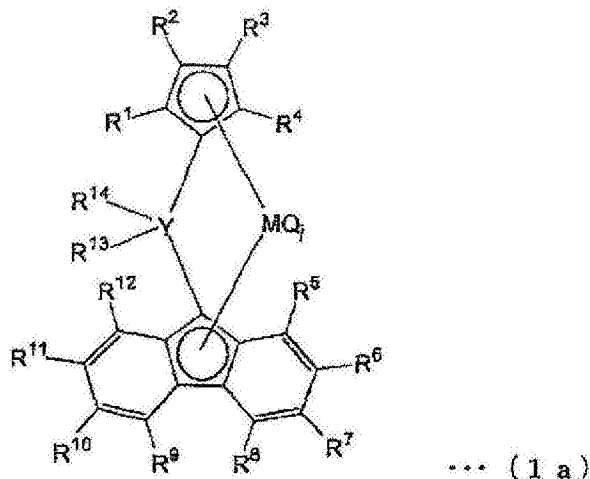
1. 一种熔融袋的制造方法,其特征在于,包括:

制造树脂组合物的工序;

利用吹塑成型法将该树脂组合物制造成厚度为5~500 μ m的膜的工序;和

将该膜制袋的工序,

在制造树脂组合物的工序中,将丙烯-1-丁烯共聚物(A)和乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)干混制造所述树脂组合物,所述树脂组合物中所含的该共聚物(A)/该共聚物(B)的重量比为90/10~51/49的比例,其中,所述丙烯-1-丁烯共聚物(A)在含有下述通式(1a)所示的过渡金属化合物的催化剂的存在下制得,



式(1a)中, R^1 、 R^3 是氢, R^2 、 R^4 选自烷基、含硅基,各自可以相同也可以不同, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 选自氢、烷基、含硅基,各自可以相同也可以不同, R^5 ~ R^{12} 的相邻接的取代基可以相互结合形成环, R^{13} 和 R^{14} 各自可以相同也可以不同,还可以相互结合形成环,M是元素周期表第IVB族过渡金属,Y是碳原子,Q是选自卤素、烷基、阴离子配体或能够以孤对电子配位的中性配体中的相同或者不同的组合,j是1~4的整数,

所述丙烯-1-丁烯共聚物(A)满足下述条件(a1)~(a6),

(a1)通过差示扫描量热测定DSC测得的熔点 T_m 为90℃以下,或者通过DSC观测不到熔点峰,

(a2)源自丙烯的结构单元的含量为60~72.2摩尔%,源自1-丁烯的结构单元的含量为27.8~40摩尔%,

(a3)通过凝胶渗透色谱GPC求出的分子量分布 M_w/M_n 为1.7~2.5,

(a4)在135℃、十氢化萘中测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.3~5dl/g,

(a5)熔点 T_m 与源自1-丁烯的结构单元的含量M的关系,满足下式:

$$-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155,$$

其中,所述源自1-丁烯的结构单元的含量M的单位是摩尔%,

(a6)以 ^{13}C -NMR谱测定求得的三单元组立构规整度mm分率为90%以上,

所述乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(b1)~(b4),

(b1)通过差示扫描量热测定DSC测得的熔点 T_m 为90℃以下,或者通过DSC观测不到熔点峰,

(b2)源自乙烯的结构单元的含量为50~95摩尔%,源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的

结构单元的含量为5~50摩尔%，

(b3)通过凝胶渗透色谱GPC求出的分子量分布 M_w/M_n 为1.7~2.5,

(b4)在135℃、十氢化萘中测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.3~5dl/g。

2.如权利要求1所述的熔融袋的制造方法,其特征在于:

所述熔融袋的厚度为5~500 μm 。

3.如权利要求1所述的熔融袋的制造方法,其特征在于:

所述膜的厚度为150~500μm。

4.如权利要求1所述的熔融袋的制造方法,其特征在于:

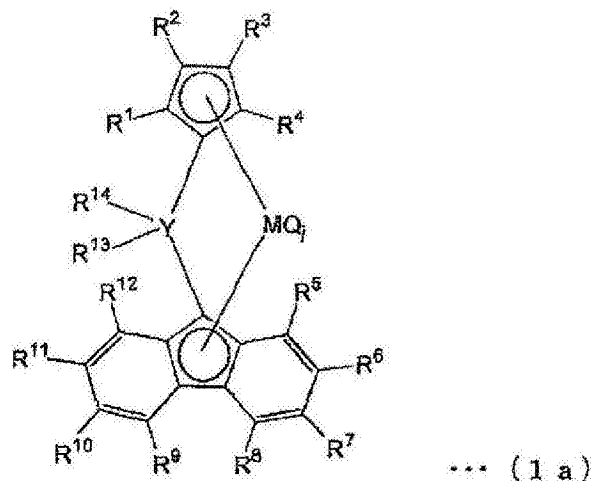
所述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)是乙烯与1-丁烯的共聚物。

5.一种熔融袋,其特征在于:

其使用由含有丙烯-1-丁烯共聚物(A)和乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)的树脂组合物形成的、厚度为5~500 μm 的膜进行制袋而形成,

在所述树脂组合物中,该共聚物(A)/该共聚物(B)的重量比为90/10~51/49,

其中,所述丙烯-1-丁烯共聚物(A)在含有下述通式(1a)所示的过渡金属化合物的催化剂的存在下制得,



- 其中,所述源自1-丁烯的结构单元的含量M的单位是摩尔%,
- (a6)以 ^{13}C -NMR谱测定求得的三单元组立构规整度mm分率为90%以上,
- 所述乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(b1)~(b4),
- (b1)通过差示扫描量热测定DSC测得的熔点 T_m 为90℃以下,或者通过DSC观测不到熔点峰,
- (b2)源自乙烯的结构单元的含量为50~95摩尔%,源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的结构单元的含量为5~50摩尔%,
- (b3)通过凝胶渗透色谱GPC求出的分子量分布 M_w/M_n 为1.7~2.5,
- (b4)在135℃、十氢化萘中测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.3~5dl/g。
6. 如权利要求5所述的熔融袋,其特征在于:
所述熔融袋的厚度为5~500 μm 。
7. 如权利要求5所述的熔融袋,其特征在于:
所述膜的厚度为150~500 μm 。
8. 如权利要求5所述的熔融袋,其特征在于:
所述乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)是乙烯与1-丁烯的共聚物。
9. 一种包含权利要求5~8中任一项所述的熔融袋的包装体。

树脂组合物和熔融袋

[0001] 本申请是2009年3月24日提出的申请号为200980110746.5的同名专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有特定的丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物和特定的乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的树脂组合物、使用该树脂组合物形成的熔融袋和包含该熔融袋的包装体。

背景技术

[0003] 为了将道路标识用路标漆(traffic paint)、热熔粘合剂、炭黑等橡胶改性剂等与其它成分混合,通常实施用膜或袋包装后直接向班伯里混炼机或熔融炉供给而进行熔融的方法。

[0004] 熔融袋是在使用上述材料的制品的加工时或者使用时能够与该制品一起熔融并在制品中均匀混合的包装袋。通过使用熔融袋,能够期待使用完的袋的废弃处理问题、从袋中取出时的环境污染问题和操作性的效率化、称量的简便化等的改善。

[0005] 作为这样的熔融袋所使用的材料,使用了乙烯—丙烯酸酯共聚物(EEA)、乙烯—甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯—乙酸乙烯酯共聚物(EVA)或者在它们中配合有少量聚乙烯的树脂、乙烯— α -烯烃共聚物等(例如,专利文献1~4)。

[0006] 但是,由上述材料形成的熔融袋存在在低于熔融操作温度的低温下不能均匀熔融、在最终制品中残存未熔融物、对外观和物性造成不良影响的问题。另外,这些熔融袋在熔融袋中填充有内容物时的保存稳定性或熔融袋的力学特性方面存在改善的余地。

[0007] 专利文献1:日本特开2005-219818号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-170428号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2004-2581号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2000-355359号公报

发明内容

[0011] 因此,本发明是为了解决伴随上述现有技术的问题而完成的,目的在于提供一种树脂组合物,该树脂组合物适合于在低于熔融操作温度的低温下均匀熔融、最终制品中不残存未熔融物、保存稳定性优异、并且力学特性优异的膜,由该膜形成的熔融袋,包含该熔融袋的包装体,本发明还提供使用该树脂组合物形成的熔融袋。

[0012] 本发明的发明人为了解决上述问题,进行了深入的研究,结果发现:由含有特定的丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物和特定的乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的树脂组合物形成的膜、以及由该膜形成的熔融袋,在低温下均匀熔融,最终制品中不残存未熔融物,保存稳定性优异,并且力学特性优异,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明例如由以下的[1]~[14]所述的事项特别规定。

[0014] [1]本发明的树脂组合物的特征在于：含有丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)和乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)，(A)/(B)的重量比为99/1~1/99，其中，丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(1)，(1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下，或者通过DSC观测不到熔点峰；乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(1)，(1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下，或者通过DSC观测不到熔点峰。

[0015] [2]本发明的树脂组合物优选上述丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(2)，(2)源自丙烯的结构单元的含量为51~95摩尔%，源自碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的结构单元的含量为5~49摩尔%；上述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(2)，(2)源自乙烯的结构单元的含量为50~95摩尔%，源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的结构单元的含量为5~50摩尔%。

[0016] [3]优选上述丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(3)，(3)通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下。

[0017] [4]优选上述丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)是丙烯与1-丁烯的共聚物。

[0018] [5]优选上述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(3)，(3)通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下。

[0019] [6]优选上述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)是乙烯与1-丁烯的共聚物。

[0020] [7]本发明的膜的特征在于：由上述树脂组合物形成。

[0021] [8]本发明的熔融袋的特征在于：使用含有丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)和乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)的树脂组合物形成，该树脂组合物中，(A)/(B)的重量比为100/0~1/99，其中，丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(1)，(1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下，或者通过DSC观测不到熔点峰，乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(1)，(1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下，或者通过DSC观测不到熔点峰。

[0022] [9]上述熔融袋，优选上述丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(2)，(2)源自丙烯的结构单元的含量为51~95摩尔%，源自碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的结构单元的含量为5~49摩尔%；上述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(2)，(2)源自乙烯的结构单元的含量为50~95摩尔%，源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的结构单元的含量为5~50摩尔%。

[0023] [10]本发明的熔融袋，优选上述丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)满足下述条件(3)，(3)通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下。

[0024] [11]本发明的熔融袋，优选上述丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)是丙烯与1-丁烯的共聚物。

[0025] [12]本发明的熔融袋，优选上述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)满足下述条件(3)，(3)通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下。

[0026] [13]本发明的熔融袋,优选上述乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)是乙烯与1-丁烯的共聚物。

[0027] [14]本发明的包装体的特征在于:包含上述熔融袋。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,能够提供一种适合用于在低于制品制造时的熔融操作温度的低温下均匀熔融、最终制品中不残存未熔融物、保存稳定性优异、并且力学特性优异的膜、熔融袋、包装体的树脂组合物。另外,本发明的熔融袋,能够使内容物良好地保存,并且,最终制品中不残存未熔融物,能够在低温下均匀熔融。

具体实施方式

[0030] 以下,具体地说明本发明。

[0031] 本发明的树脂组合物,含有特定的(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物和特定的(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物。

[0032] 另外,本发明的熔融袋使用含有特定的(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物和特定的(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的树脂组合物形成。

[0033] <(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物>

[0034] 本发明的丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A),满足以下的(1)熔点(T_m),优选满足以下的条件(2)。更优选除了条件(1)或除了条件(1)(2)外,还满足以下的条件(3)。进一步优选在满足条件(1)、满足条件(1)和(2)、满足条件(1)和(3)、或满足条件(1)(2)(3)中的任一种形态中,还满足以下的条件(4)~(5)的一个以上。最优选满足以下条件(1)~(6)的全部。

[0035] (1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下,或者通过DSC观测不到熔点峰。优选熔点(T_m)为40~85℃,更优选为45~85℃,进一步优选为50~80℃。如果熔点低于40℃,则室温下具有粘性,出现粘连等问题的可能性增高;如果熔点超过90℃,则最终制品中残存未熔融物,因而不优选。

[0036] (2)源自丙烯的结构单元的含量为51~95摩尔%,优选为55~90摩尔%,更优选为60~80摩尔%;源自碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的结构单元的含量为5~49摩尔%,优选为10~45摩尔%,更优选为20~40摩尔%。如果丙烯的含量处于该范围内,则作为熔融袋使用时,最终制品中不存在未熔融的情况,不会发生常温附近发粘、作为熔融袋使用时粘连等问题。

[0037] 本发明的丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A),可以组合含有多组丙烯和源自碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的结构单元,作为碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外),例如可以列举乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯、4-甲基-1-戊烯等。作为源自碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的结构单元,优选1-丁烯。

[0038] (3)通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下,优选为1.5~2.8,更优选为1.7~2.5。如果分子量分布(M_w/M_n)处于该范围内,则低分子量成分引起的粘连的发生和高分子量成分引起的熔融残留的发生较少,因而优选。

[0039] (4)在135℃、十氢化萘中测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~12dl/g,优选为0.2~10dl/g,更优选为0.3~5dl/g。

[0040] (5)由差示扫描量热计测得的熔点 T_m 为90℃以下,优选为40~85℃,更优选为45~85℃,并且,该熔点 T_m 与碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的结构单元含量M(摩尔%)的关系,满足下式:

[0041] $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$ 。

[0042] (6)对于(i)首-尾结合的丙烯单元3链节、或者(ii)由首-尾结合的丙烯单元和碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)构成并且第二单元中含有丙烯单元的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)3链节,关于3链节中第二单元的丙烯单元的侧链甲基,以 ^{13}C -NMR谱(六氯丁二烯溶液、四甲基硅烷为基准)测定时,在19.5~21.9ppm出现的峰的总面积作为100%时,在21.0~21.9ppm出现的峰的面积(三单元组立构规整度)为90%以上,优选为92%以上,更优选为94%以上。如果三单元组立构规整度处于该范围内,则不会发生粘连等问题。

[0043] 本发明的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)的立体规整性,可以利用三单元组立构规整度(mm分率)进行评价。

[0044] 例如,在丙烯-丁烯-1无规共聚物中,该mm分率被定义为将聚合物链中存在的3个首-尾结合的丙烯单元链节以表面Zigzag结构表示时、其甲基的支链方向相同的比例,如下所述通过 ^{13}C -NMR谱求出。

[0045] 在由 ^{13}C -NMR谱求出该mm分率时,具体而言,对于作为聚合物链中存在的含有丙烯单元的3链节的(i)首-尾结合的丙烯单元3链节、以及(ii)由首-尾结合的丙烯单元和丁烯-1单元形成并且第2单元为丙烯单元的丙烯单元-丁烯-1单元3链节,测定mm分率。

[0046] 由这些3链节(i)和(ii)中的第二单元(丙烯单元)的侧链甲基的峰强度,求出mm分率。

[0047] 另外,本发明的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)的熔体流动速率MFR(ASTM D1238, 230℃, 2.16kg负荷下)通常为0.5~20g/10min,优选为1~10g/10min。

[0048] 以下进行详细的说明。

[0049] 丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)的 ^{13}C -NMR谱通过下述方法测定:在样品管中,将丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物完全溶解在含有少量氘化苯作为锁场溶剂的六氯丁二烯中,之后在120℃通过全氢去偶法测定。测定条件为倾角45°、脉冲间隔 $3.4T_1$ 以上(T_1 是甲基的自旋晶格弛豫时间中最长的值)。亚甲基和次甲基的 T_1 比甲基短,因此,在该条件下,试样中的所有碳的磁化恢复为99%以上。化学位移以四甲基硅烷为基准,首-尾结合的丙烯单元5链节(mmmm)的第三单元的甲基碳峰为21.593ppm,其它的碳峰以它为基准。

[0050] 这样测得的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物的 ^{13}C -NMR谱中,观测到丙烯单元的侧链甲基的甲基碳区域(约19.5~21.9ppm)分为第一峰区域(约21.0~21.9ppm)、第二峰区域(约20.2~21.0ppm)和第三峰区域(约19.5~20.2ppm)。

[0051] 并且,在这些各区域内,观测到表1所示的首-尾结合的3分子链节(i)和(ii)中的第二单元(丙烯单元)的侧链甲基峰。

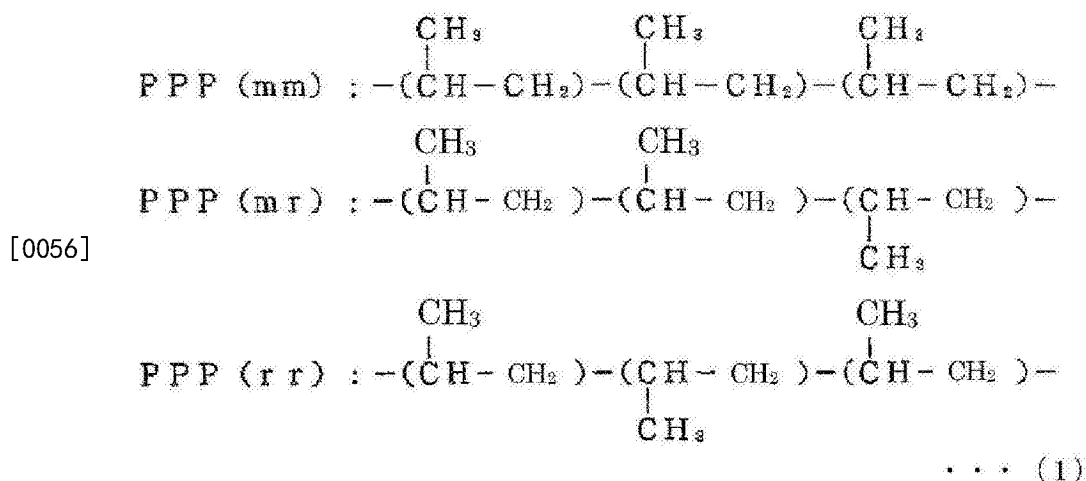
[0052] [表1]

[0053]

位移值		甲基碳区域 (19.5~21.9ppm)		
		第一区域 21.0~21.9ppm	第二区域 20.2~21.0ppm	第三区域 19.5~20.2ppm
	链节 (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
首-尾结合	链节 (ii)	PPB (mm) BPB (mm)	PPB (mr) BPB (mr) PPB (rr) BPB (rr)	

[0054] 表1中,P表示源自丙烯的单元,B表示源自丁烯等碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的单元。

[0055] 表1所示的首-尾结合的3链节(i)和(ii)中,关于(i)3链节全部由丙烯单元构成的PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr),如下所示,用表面Zigzag结构图示甲基的方向,(ii)含有碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)单元的3链节(PPB、BPB)的mm、mr、rr结合基于该PPP。



[0057] 在第一区域中,mm结合的PPP、PPB、BPB3链节中的第2单元(丙烯单元)的甲基发生共振。

[0058] 在第二区域中,mr结合的PPP、PPB、BPB3链节中的第2单元(丙烯单元)的甲基和rr结合的PPB、BPB3链节的第2单元(丙烯单元)的甲基发生共振。

[0059] 在第三区域中,rr结合的PPP3链节的第2单元(丙烯单元)的甲基发生共振。

[0060] 因此,丙烯类弹性体的三单元组立构规整度(mm分率)通过下述方法求出:对于(i)首-尾结合的丙烯单元3链节、或者(ii)由首-尾结合的丙烯单元和碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)单元构成并且第二单元中含有丙烯单元的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)3链节,关于3链节中第二单元的丙烯单元的侧链甲基,以 ^{13}C -NMR谱(六氯丁二烯溶液、四甲基硅烷为基准)测定时,在19.5~21.9ppm(甲基碳区域)出现的峰的总面积作为100%时,作为在21.0~21.9ppm(第一区域)出现的峰的面积的比率(百分率),通

过下式求出。

$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{甲基强度}[\text{PPP (mm)} + \text{PPB (mm)} + \text{BPB (mm)}]}{\text{甲基强度}[\text{PPP (mm)} + \text{PPB (mm)} + \text{BPB (mm)} + \text{PPP (mr)} + \text{PPB (mr)} + \text{BPB (mr)} + \text{PPP (rr)} + \text{PPB (rr)} + \text{BPB (rr)}]} \times 100 \quad \dots(1)$$

[0062] 本发明的丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A),这样求出的mm分率为90%以上,优选为92%以上,更优选为94%以上。

[0063] 另外,丙烯类弹性体,除了含有上述首-尾结合的3链节(i)和(ii)之外,还含有少量下述结构(iii)、(iv)和(v)所示的包含位置不规则单元的部分结构,在上述甲基碳区域(19.5~21.9ppm)内也观测到来自这样的通过其它结合的丙烯单元的侧链甲基的峰。

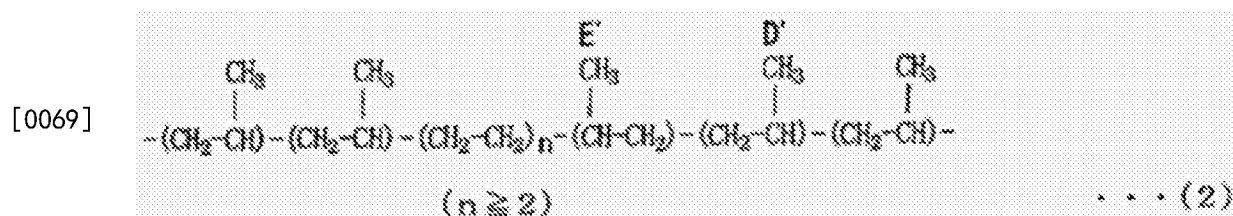
[0064] 结构(iii)



[0066] 结构(iv)



[0068] 结构(v)



[0070] 来自上述结构(iii)、(iv)和(v)的甲基中,甲基碳A和甲基碳B,分别在17.3ppm、17.0ppm发生共振,因此,基于碳A和碳B的峰不出现在上述第一~第三区域(19.5~21.9ppm)内。并且,该碳A和碳B均不参与基于首-尾结合的丙烯3链节,因此在上述三单元组立构规整度(mm分率)的计算中不需要考虑。

[0071] 另外,基于甲基碳C的峰、基于甲基碳D的峰和基于甲基碳D'的峰在第二区域内出现,基于甲基碳E的峰和基于甲基碳E'的峰在第三区域内出现。

[0072] 因此,在第一~第三甲基碳区域中,出现基于PPE—甲基(丙烯—丙烯—乙烯链节中的侧链甲基)(20.7ppm附近)、EPE—甲基(乙烯—丙烯—乙烯链节中的侧链甲基)(19.8ppm附近)、甲基C、甲基D、甲基D'、甲基E和甲基E'的峰。

[0073] 这样,在甲基碳区域中,也能观测到不基于首-尾结合3链节(i)和(ii)的甲基的峰,但通过上式求取mm分率时这些可以如下所述进行修正。

[0074] 基于PPE—甲基的峰面积可以由PPE一次甲基(在30.6ppm附近发生共振)的峰面积求出,基于EPE—甲基的峰面积可以由EPE一次甲基(在32.9ppm附近发生共振)的峰面积求出。基于甲基C的峰面积可以由邻接的次甲基(在31.3ppm附近发生共振)的峰面积求出。基

于甲基D的峰面积可以由基于上述结构(iv)的 $\alpha\beta$ 亚甲基碳的峰(在34.3ppm附近和34.5ppm附近发生共振)的峰面积之和的1/2求出,基于甲基D'的峰面积可以由基于上述结构(v)的甲基E'的甲基邻接的次甲基的峰(在33.3ppm附近发生共振)的面积求出。基于甲基E的峰面积可以由邻接的次甲基碳(在33.7ppm附近发生共振)的峰面积求出,基于甲基E'的峰面积可以由邻接的次甲基碳(在33.3ppm附近发生共振)的峰面积求出。

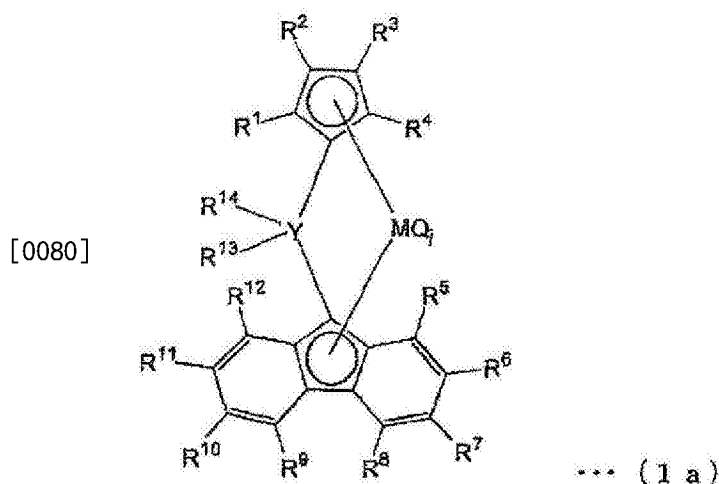
[0075] 因此,通过从第二区域和第三区域的总峰面积中减去这些峰面积,可以求出基于首-尾结合的丙烯单元3链节(i)和(ii)的甲基的峰面积。

[0076] 根据以上所述,能够评价基于首-尾结合的丙烯单元3链节(i)和(ii)的甲基的峰面积,由此根据上式能够求出mm分率。其中,谱中的各碳峰可以参考文献(Polymer, 30, 1350 (1989))进行归属。

[0077] 丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A),适合通过在齐格勒-纳塔类催化剂或含有茂金属化合物的催化剂的存在下,使丙烯、除丙烯外的碳原子数为2~20的 α -烯烃与根据需要的少量的其它烯烃共聚而得到。作为齐格勒-纳塔类催化剂,能够以日本特开平2-43242号公报、日本特开平3-66737号公报、日本特开平6-263935号公报中记载的方法制造;另外,作为含有茂金属化合物的催化剂,能够以W02004/087775号公报和W001/27124号公报中记载的方法制造。

[0078] 进一步具体而言,丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A),作为齐格勒-纳塔类催化剂,使用由(a)至少含有镁、钛和卤素的复合体、(b)元素周期表第IA族、IIA族和IIIB族的金属元素的有机金属化合物和(c)电子供体构成的催化剂,使丙烯与碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)进行共聚而得到,优选使丙烯与作为 α -烯烃的1-丁烯进行共聚而得到。上述电子供体(c)的一部分或全部可以固定在复合体(a)的一部分或全部上,或者,也可以在使用前与有机金属化合物(b)预接触。特别优选下述状态的催化剂:电子供体(c)的一部分固定在复合体(a)上,剩余部分直接添加在聚合体系中;或者与有机金属化合物(b)预接触而使用。此时,固定在复合体(a)上的电子供体、与在聚合体系中直接添加使用或者与有机金属化合物(b)预接触而使用的电子供体,可以相同也可以不同。

[0079] 另外,丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)优选通过下述方法得到:在作为茂金属类催化剂的含有下述通式(1a)所示的过渡金属化合物(1a)的催化剂的存在下,使丙烯与碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚而得到。在此,含有过渡金属化合物(1a)的催化剂,优选含有过渡金属化合物(1a),并且含有选自(2a)有机金属化合物、(2b)有机铝氧化合物和(2c)与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物中的至少一种的化合物。



[0081] (式(1a)中, R^1 、 R^3 是氢, R^2 、 R^4 选自烷基、含硅基,各自可以相同也可以不同。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 选自氢、烷基、含硅基,各自可以相同也可以不同, $R^5 \sim R^{12}$ 的相邻接的取代基可以相互结合形成环。 R^{13} 和 R^{14} 各自可以相同也可以不同,还可以相互结合形成环。M是元素周期表第IVB族过渡金属, Y是碳原子, Q是选自卤素、烷基、阴离子配体或能够以孤对电子配位的中性配体中的相同或者不同的组合, j是1~4的整数。)

[0082] 作为上述烷基,可以列举甲基、乙基、正丙基、烯丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等直链状烷基;异丙基、叔丁基、戊基(amy1)、3-甲基戊基、1,1-二乙基丙基、1,1-二甲基丁基、1-甲基-1-丙基丁基、1,1-丙基丁基、1,1-二甲基-2-甲基丙基、1-甲基-1-异丙基-2-甲基丙基等支链状烷基;环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片基、金刚烷基等环状饱和烷基;苯基、甲苯基、萘基、联苯基、菲基、蒽基等环状不饱和烷基;苄基、枯基、1,1-二苯基乙基、三苯基甲基等环状不饱和烷基取代的饱和烷基;甲氧基、乙氧基、苯氧基、呋喃基、N-甲基氨基、N,N-二甲基氨基、N-苯基氨基、吡咯基、噻吩基等含有杂原子的烷基等。

[0083] 作为含硅基,可以列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。并且, $R^5 \sim R^{12}$ 的相邻接的取代基可以相互结合形成环。作为这样的取代基,可以列举苯并茚基、二苯并茚基、八氢二苯并茚基、八甲基八氢二苯并茚基、八甲基四氢二环戊二烯并茚基等。

[0084] 在上述通式(1a)中,在环戊二烯基环上取代的 R^2 、 R^4 优选碳原子数为1~20的烷基。作为碳原子数为1~20的烷基,可以例示上述烷基。其中, R^2 更优选为叔丁基、金刚烷基、三苯基甲基这样的体积大的取代基, R^4 更优选为甲基、乙基、正丙基这样的立体上小于 R^2 的取代基。这里所说的立体上小,指该取代基所占有的体积。

[0085] 在上述通式(1a)中,在茚基环上取代的 $R^5 \sim R^{12}$ 中,优选 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 的任意两个以上是碳原子数为1~20的烷基。作为碳原子数为1~20的烷基,可以例示上述烷基。特别是从配体合成的容易程度出发,优选左右对称,即 R^6 和 R^{11} 、 R^7 和 R^{10} 为相同的基团。这种优选的方式中,也包括 R^6 与 R^7 形成脂肪族环(AR-1)、并且 R^{10} 与 R^{11} 形成与脂肪族环(AR-1)相同的脂肪族环(AR-2)的情况。

[0086] 在上述通式(1a)中,使环戊二烯基环与茚基环交联的Y为碳原子。在该Y上取代的 R^{13} 和 R^{14} 优选同时为碳原子数6~20的芳基。它们彼此可以相同也可以不同,还可以相互结

合形成环。作为碳原子数为6~20的芳基,可以列举上述环状不饱和烃基、环状不饱和烃基取代的饱和烃基、含有杂原子的环状不饱和烃基。并且, R^{13} 、 R^{14} 各自可以相同也可以不同,还可以相互结合形成环。作为这样的取代基,优选亚苄基、10-氢亚蒽基(10-hydro anthracenylidene)、二苯并亚环庚二烯基(dibenzo cycloheptadienyliidene)等。

[0087] 在上述通式(1a)中,M为元素周期表第IVB族过渡金属,具体可以列举Ti、Zr、Hf等。另外,Q选自卤素、烃基、阴离子配体或能够以孤对电子配位的中性配体中的相同或者不同的组合。j是1~4的整数,当j为2以上时,Q彼此可以相同也可以不同。作为卤素的具体例子,为氟、氯、溴、碘。作为烃基的具体例子,可以列举与上述相同的烃基等。作为阴离子配体的具体例子,可以列举甲氧基、叔丁氧基、苯氧基等烃氧基,乙酸酯、苯甲酸酯等羧酸酯基,甲磺酸酯、甲苯磺酸酯等磺酸酯基等。作为能够以孤对电子配位的中性配体的具体例子,可以列举三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、二苯基甲基膦等有机磷化合物,四氢呋喃、二乙醚、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚类等。Q优选至少一个是卤素或烷基。

[0088] 作为这样的过渡金属化合物(1a),例如可以列举异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、异亚丙基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(2,7-二叔丁基苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(3,6-二叔丁基苄基)二氯化锆、二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)(八甲基八氢二苯并苄基)二氯化锆等,但不限于这些化合物。

[0089] 制造本发明的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)时适合使用的催化剂含有上述过渡金属化合物(1a),并且含有选自(2a)有机金属化合物、(2b)有机铝氧化合物和(2c)与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物中的至少一种化合物。这些(2a)、(2b)、(2c)的化合物没有特别限制,优选列举W02004/087775号或者W001/27124号公报中记载的化合物,例如可以列举以下物质。

[0090] 作为(2a)有机金属化合物,可以使用如下所述的元素周期表第IA族、IIA族和第IIB族、IIIA族的有机金属化合物。

[0091] (2a-1)通式: $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$ 所示的有机铝化合物。

[0092] (式中, R^a 和 R^b 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选1~4的烃基,X表示卤原子,m是 $0 < m \leq 3$ 的数,n是 $0 \leq n < 3$ 的数,p是 $0 \leq p < 3$ 的数,q是 $0 \leq q < 3$ 的数,并且 $m+n+p+q=3$)。

[0093] 作为这样的化合物的具体例子,可以例示三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二异丁基氢化铝等。

[0094] (2a-2)通式: $M^2AlR^a_4$ 所示的元素周期表第IA族金属与铝的配位烷基化物。

[0095] (式中, M^2 表示Li、Na或K, R^a 表示碳原子数为1~15、优选1~4的烃基)。

[0096] 作为这样的化合物,可以例示 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等。

[0097] (2a-3)通式: $R^aR^bM^3$ 所示的元素周期表第IIA族或第IIB族金属的二烷基化物。

[0098] (式中, R^a 和 R^b 彼此可以相同也可以不同,表示碳原子数为1~15、优选1~4的烃基, M^3 是Mg、Zn或者Cd)。

[0099] 这些有机金属化合物(2a)中,优选有机铝化合物。并且,这样的有机金属化合物(2a)可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0100] (2b)有机铝氧化合物可以是现有公知的铝氧烷,也可以是日本特开平2-78687号公报中例示的不溶于苯的有机铝氧化合物。

[0101] 现有公知的铝氧烷例如可以通过下述方法制造,通常以烃溶剂的溶液得到。

[0102] 1)在含有吸附水的化合物或者含有结晶水的盐类、例如氯化镁水合物、硫酸铜水合物、硫酸铝水合物、硫酸镍水合物、氯化铈(III)水合物等的烃介质悬浊液中,添加三烷基铝等有机铝化合物,使吸附水或结晶水与有机铝化合物反应的方法。

[0103] 2)在苯、甲苯、二乙醚、四氢呋喃等介质中,使水、冰或水蒸气直接与三烷基铝等有机铝化合物作用的方法。

[0104] 3)在癸烷、苯、甲苯等介质中,使二甲基氧化锡、二丁基氧化锡等有机锡氧化物与三烷基铝等有机铝化合物反应的方法。

[0105] 其中,上述铝氧烷可以含有少量的有机金属成分。另外,可以从回收的上述铝氧烷的溶液中蒸馏除去溶剂或者未反应的有机铝化合物后,再溶解于溶剂中或者悬浊于铝氧烷的弱溶剂中。作为调制铝氧烷时使用的有机铝化合物,具体可以列举与作为属于上述(2a-1)的有机铝化合物所例示的相同的有机铝化合物,其中,优选三烷基铝、三环烷基铝,特别优选三甲基铝。上述的有机铝化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0106] 另外,作为不溶于苯的有机铝氧化合物,优选在60℃的苯中溶解的Al成分以Al原子换算通常为10%以下、优选5%以下、特别优选2%以下的化合物,即,优选对于苯而言为不溶性或者难溶性的物质。这些有机铝氧化合物(2b)可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0107] (2c)作为与过渡金属化合物(1a)反应形成离子对的化合物,可以列举日本特开平1-501950号公报、日本特开平1-502036号公报、日本特开平3-179005号公报、日本特开平3-179006号公报、日本特开平3-207703号公报、日本特开平3-207704号公报、美国专利5321106号说明书等记载的路易斯酸、离子型化合物、硼烷化合物以及碳硼烷化合物等。并且,也可以列举杂多化合物和同多化合物。这样的(2c)的化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0108] 本发明的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)的制造中,如果使用同时并用过渡金属化合物(1a)和甲基铝氧烷等有机铝氧化合物(2b)的催化剂,则显示特别高的聚合活性,因而优选。

[0109] 另外,本发明的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)的制造中使用的聚合用催化剂,根据需要可以是使用载体的催化剂,也可以是含有其它助催化剂成分的催化剂。

[0110] 这样的催化剂可以预先混合各成分,或者在载体上载持调制,也可以在聚合体系中同时或者依次添加使用各成分。

[0111] 本发明的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A),优选通过上述催化剂的存在下,使丙烯、碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)特别优选丁烯和根据需要的少量其它的烯烃进行共聚而得到。共聚时,各单体可以以制造的丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)中的各结构单元量达到期望比例的量使

用,具体而言,其用量以丙烯/碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)的摩尔比计,为50/50~95/5的比例,优选为60/40~93/7的比例,更优选为70/30~90/10的比例。

[0112] 共聚条件没有特别限定,例如,可以在聚合温度通常为-50~+200℃的范围、优选0~170℃的范围,聚合压力通常为常压~10MPa表压、优选常压~5MPa表压的条件下进行。另外,聚合反应可以以分批式、半连续式、连续式的任一种方法进行。并且,可以将聚合分为反应条件不同的两段以上进行。丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物(A)的分子量可以通过使聚合体系中存在氢或使聚合温度变化而进行调节,也可以通过催化剂中的(2a)、(2b)或(2c)的量进行调节。添加氢时,其量适合为每1kg单体为0.001~100NL左右。

[0113] <(B)乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物>

[0114] 本发明的乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)只要满足以下的条件(1)熔点(T_m),可以广泛地利用现有公知的共聚物,但优选满足以下的条件(2),更优选除了条件(1)或者条件(1)(2)以外,还满足以下的条件(3)。最优选满足以下条件(1)~(4)的全部。

[0115] (1)通过差示扫描量热测定(DSC)测得的熔点(T_m)为90℃以下,或者通过DSC观测不到熔点峰。优选熔点(T_m)为40~85℃,更优选为45~85℃,进一步优选为50~80℃。

[0116] (2)源自乙烯的结构单元的含量为50~95摩尔%,优选为60~90摩尔%;源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的结构单元的含量为5~50摩尔%,优选为10~40摩尔%。如果处于该范围内,则作为熔融袋使用时,最终制品中未熔融的情况少,并且常温附近发粘的发生、作为熔融袋使用时粘连等的问题的发生也少。

[0117] 本发明的乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B),可以组合含有多组乙烯和源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的结构单元,作为碳原子数为3~20的 α -烯烃,例如可以列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯、4-甲基-1-戊烯等。作为源自碳原子数为3~20的 α -烯烃的结构单元,优选丙烯和1-丁烯,特别优选1-丁烯。

[0118] (3)通过凝胶渗透色谱(GPC)求出的分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下,优选为1.5~2.8,更优选为1.7~2.5。如果分子量分布(M_w/M_n)处于该范围内,则低分子量成分引起的粘连的发生和高分子量成分引起的熔融残留的发生较少,因而优选。

[0119] (4)在135℃、十氢化萘中测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~12dl/g,优选为0.2~10dl/g,更优选为0.3~5dl/g。

[0120] 另外,本发明的乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B)的熔体流动速率MFR(ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷下)通常为0.1~70g/10min,优选为0.2~35g/10min。

[0121] 作为本发明的乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B),可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物。在本发明中,作为乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B),优选使用无规共聚物。

[0122] 本发明的乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物(B),可以使用现有公知的固态钛催化剂(齐格勒催化剂)成分或茂金属化合物催化剂成分,利用公知的方法制造。

[0123] [树脂组合物]

[0124] 本发明的树脂组合物含有上述的(A)丙烯-碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物和(B)乙烯-碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物,其含有比例以(A)/(B)的重量

比计为99/1~1/99,优选为90/10~10/90。这样的树脂组合物适合用于后述的膜以及由该膜形成的熔融袋。

[0125] 另外,特别是形成适合于熔融袋的膜时,树脂组合物中(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物与(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的含有比例以(A)/(B)的重量比计为100/0~1/99,优选为90/10~10/90。

[0126] 另外,本发明的树脂组合物中(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物与(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的含有比例以(A)/(B)的重量比计为90/10~51/49时,由该组合物形成的熔融袋的刚性优异,作为袋更容易使用,因而优选。

[0127] 另外,本发明的树脂组合物中(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物与(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的含有比例以(A)/(B)的重量比计为50/50~10/90时,由该树脂组合物形成的熔融袋,在低温下的熔融性(熔融状态)优异,因而优选。

[0128] 本发明的树脂组合物中,如果(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物的含量为1重量%以上,则能够赋予由该树脂组合物得到的膜以刚性。

[0129] 如果在本发明的树脂组合物中配合(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物,则能够成为低熔点(T_m)并赋予柔软性,因而优选。

[0130] 根据需要,可以在本发明的树脂组合物中配合抗氧化剂、润滑剂、耐热稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、滑爽剂、抗静电剂等添加剂。相对于上述共聚物(A)和共聚物(B)的合计100重量份,这样的添加剂的配合量为0.001重量份~10重量份,优选为0.005重量份~5重量份。

[0131] 在本发明中,为了调制含有(A)丙烯—碳原子数为2~20的 α -烯烃(其中丙烯除外)共聚物和(B)乙烯—碳原子数为3~20的 α -烯烃共聚物的树脂组合物,可以采用现有公知的任意方法,例如,可以组合或者单独采用利用V型混合机、螺条混合机、亨舍尔混合机等混合机进行混合的方法,和/或利用挤出机、研磨辊、班伯里混炼机、捏合机等混炼机进行混炼的方法,只要将各成分混合即可。混合得到的树脂组合物,可以使用挤出机等调制成粒料状或者颗粒状等,也可以直接成型为作为由树脂组合物形成的层的膜状或片状。

[0132] [膜]

[0133] 本发明的膜由本发明的树脂组合物形成,在低于制品制造时的熔融操作温度的低温下均匀熔融,保存稳定性优异,并且力学特性优异,因此特别适合于形成熔融袋。

[0134] 另外,本发明的膜的力学特性优异,因此适合对应于要求冲击强度的用途。

[0135] 另外,本发明的膜能够在低温下密封,因此具有能够不损害膜特性地形成熔融袋的特性。

[0136] 本发明的膜的厚度没有特别限制,可以根据用途适当决定,通常为5~500 μm 左右,优选为10~300 μm 左右,更优选为15~200 μm 左右。

[0137] 另外,在本发明中,本发明的树脂组合物不特别限定其形状,但为了形成膜或者熔融袋,优选为膜状或片状(以下,也将它们统称为膜)。

[0138] 在树脂组合物是膜时,不仅包括将上述树脂组合物作为原料、由通常的T模法或吹塑法得到的未拉伸膜,也包括将上述未拉伸膜作为单侧或两侧的表层而得到的二层以上的

叠层膜。

[0139] [熔融袋]

[0140] 本发明的熔融袋,通过由本发明的膜利用现有公知的方法制袋而得到,制法没有特别限制,例如可以通过将利用吹塑成型制作的筒状的膜裁断成期望的长度,将开口部中的单侧热封而得到。

[0141] 本发明的熔融袋在低于制品制造时的熔融操作温度的低温下均匀熔融,保存稳定性优异,并且力学特性优异。因此,能够作为熔融袋而用于广泛用途中。

[0142] 特别是本发明的熔融袋在低于制品制造时的熔融操作温度的低温下均匀熔融,因此在最终制品中不残存未熔融物。

[0143] 本发明的熔融袋的保存稳定性和力学特性优异,因此能够良好地保持填充内容物时的保存状态。

[0144] 本发明的熔融袋的厚度根据熔融袋的大小和袋中填充的制品的量而有所不同,但例如通常为5~500 μm 左右,优选为10~300 μm 左右,更优选为15~200 μm 左右。

[0145] [包装体]

[0146] 本发明的包装体填充在本发明的熔融袋中,作为内容物可以例示各种聚合物、聚合物彼此的组合物、在它们中配合有各种填充剂而得到的组合物等使用时加热熔融使用的物质,例如道路标识材料或弹性体类。

[0147] 道路标识材料的代表性物质为,将通常作为赋予粘附性的树脂而被已知的松香、脂肪族烃树脂、脂环族烃树脂、芳香族烃树脂、低分子量乙烯基芳香族化合物共聚物、萘烯树脂、它们的改性物等作为粘合剂成分使用,在其中配合颜料、无机填充剂、玻璃珠等而得到的物质。本发明的熔融袋与上述的弹性体类和这些道路标识材料均具有极其良好的相容性。

[0148] [实施例]

[0149] 以下,通过实施例说明本发明,但是本发明不受该实施例的任何限定。

[0150] 各种性状的测定或评价利用以下的方法进行。

[0151] [评价项目]

[0152] [1-丁烯和乙烯含量]

[0153] 利用 ^{13}C -NMR求出。

[0154] [分子量分布]

[0155] 分子量分布(M_w/M_n)由GPC(凝胶渗透色谱)测定而求出。测定使用Waters公司生产的凝胶渗透色谱仪Alliance GPC-2000型。作为分离柱,使用2根TSKgel GNH6-HT和2根TSKgel GNH6-HTL,这些柱的尺寸均为直径7.5mm、长度300mm,柱温为140 $^{\circ}\text{C}$,流动相使用邻二氯苯(和光纯药工业)和作为抗氧化剂的BHT(武田药品)0.025重量%,使其以1.0ml/min流动,试样浓度为15mg/10ml,试样注入量为500微升,使用差示折射计作为检测器。对于标准聚苯乙烯而言,对于分子量为 $M_w < 1000$ 和 $M_w > 4 \times 10^6$ 的使用TOSOH公司的制品,对于 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 的使用Pressure Chemical公司的制品。其中, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量。

[0156] [熔点]

[0157] 利用差示扫描量热测定(DSC),将在240 $^{\circ}\text{C}$ 保持10分钟后的聚合物样品冷却至30

℃,并保持5分钟,之后以10℃/分钟升温,由此时的结晶熔融峰算出聚合物的熔点(T_m)。

[0158] [特性粘度 $[\eta]$]

[0159] 在135℃十氢化萘中进行测定,以dl/g表示。

[0160] [熔体流动速率(MFR)]

[0161] 共聚物(A)的熔体流动速率(MFR)[g/10min]以ASTM D1238为基准,在温度230℃、2.16kg负荷下测定。

[0162] 共聚物(B)的熔体流动速率(MFR)[g/10min]以ASTM D1238为基准,在温度190℃、2.16kg负荷下测定。

[0163] [膜的弹性模量[纵/横]]

[0164] 膜的弹性模量[纵(MPa)/横(MPa)]以ASTM D638为基准进行测定。

[0165] [膜的冲击强度]

[0166] 使用东洋精机生产的膜冲击测试机,以膜大小100mm×100mm、冲击头球面形状Φ1英寸、测定温度-10℃进行,以J/m表示。

[0167] [熔融袋的填充性]

[0168] 使用厚度50μm的膜,制作纵:50cm×横:30cm的袋,在袋中投入2kg的炭黑时,以下述基准评价填充性。

[0169] ◎:袋自身立起并开口。

[0170] ○:如果用一只手支撑,则立起并开口。

[0171] ×:袋折曲而不开口。

[0172] [熔融袋的熔融状态]

[0173] 在100g的橡胶混合物(三井化学株式会社生产,三井EPT X-4010)中投入2g膜,以85℃的辊混炼5分钟,之后目视观察熔融残留的状态。以下述基准评价熔融状态。

[0174] ◎:没有熔融残留。

[0175] ○:基本没有熔融残留。

[0176] ×:存在熔融残留。

[0177] [熔融袋的保存稳定性]

[0178] 观察在40℃保存6个月后的膜状态,以下述基准评价保存稳定性。

[0179] ◎:没有变化。

[0180] ○:基本没有变化。

[0181] ×:变得发脆,形状破坏。

[0182] 接着,表示催化剂的调制例、共聚物的制造例和共聚物的物性等。

[0183] [催化剂调制例1]

[0184] [二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(苄基)二氯化锆的合成]

[0185] 1)1-叔丁基-3-甲基环戊二烯的合成

[0186] 在氮气氛围下,在浓度2.0mol/l的叔丁基氯化镁/二乙醚溶液450ml(0.90mol)中添加有脱水二乙醚(350ml)的溶液中,一边在冰冷下保持0℃,一边滴加3-甲基环戊烯酮43.7g(0.45mmol)的脱水二乙醚(150ml)溶液,进一步在室温下搅拌15小时。一边在冰冷下保持0℃,一边在反应溶液中滴加氯化铵80.0g(1.50mol)的水(350ml)溶液。在该溶液中加入水2500ml并进行搅拌后,分离有机层,用水清洗。一边在冰冷下保持0℃,一边在该有机层

中添加10%盐酸水溶液82ml,之后在室温下搅拌6小时。分离该反应液的有机层,用水、饱和碳酸氢钠水溶液、水、饱和食盐水清洗后,用无水硫酸镁进行干燥。过滤干燥剂,从滤液中蒸馏除去溶剂,得到液体。通过对该液体进行减压蒸馏(45~47℃/10mmHg),得到14.6g的淡黄色的液体。分析值如下所示。

[0187] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 中, TMS基准) δ 6.31+6.13+5.94+5.87(s+s+t+d, 2H), 3.04+2.95(s+s, 2H), 2.17+2.09(s+s, 3H), 1.27(d, 9H)

[0188] 2)3-叔丁基-1,6,6-三甲基富烯的合成

[0189] 在氮气氛围下,在1-叔丁基-3-甲基环戊二烯13.0g(95.6mmol)的脱水甲醇(130ml)溶液中,一边在冰冷下保持0℃,一边滴加脱水丙酮55.2g(950.4mmol),再滴加吡咯烷68.0g(956.1mmol),之后在室温下搅拌4天。用二乙醚400ml稀释反应液之后,添加水400ml。分离有机层,用0.5N的盐酸水溶液(150ml×4)、水(200ml×3)、饱和食盐水(150ml)清洗之后,用无水硫酸镁进行干燥。过滤干燥剂,从滤液中蒸馏除去溶剂,得到液体。通过对该液体进行减压蒸馏(70~80℃/0.1mmHg),得到10.5g的黄色液体。分析值如下所示。

[0190] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 中, TMS基准) δ 6.23(s, 1H), 6.05(d, 1H), 2.23(s, 3H), 2.17(d, 6H), 1.17(s, 9H)

[0191] 3)2-(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)-2-苄基丙烷的合成

[0192] 在苄10.1g(60.8mmol)的THF(300ml)溶液中,在冰冷下在氮气氛围中滴加正丁基锂的己烷溶液40ml(61.6mmol),并在室温下搅拌5小时(深褐色溶液)。再次对该溶液进行冰冷,在氮气氛围下滴加3-叔丁基-1,6,6-三甲基富烯11.7g(66.5mmol)的THF(300ml)溶液。对在室温下搅拌14小时后得到的褐色溶液进行冰冷,添加水200ml。用二乙醚进行提取、分离得到有机相,用硫酸镁对该得到的有机相进行干燥,之后进行过滤,在减压下从滤液中除去溶剂,得到橙褐色油。通过硅胶柱层法(展开溶剂:己烷)对该油进行精制,得到3.8g的黄色油。分析值如下所示。

[0193] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 中, TMS基准) δ 7.70(d, 4H), 7.34-7.26(m, 6H), 7.18-7.11(m, 6H), 6.17(s, 1H), 6.01(s, 1H), 4.42(s, 1H), 4.27(s, 1H), 3.01(s, 2H), 2.87(s, 2H), 2.17(s, 3H), 1.99(s, 3H), 2.10(s, 9H), 1.99(s, 9H), 1.10(s, 6H), 1.07(s, 6H)

[0194] 4)二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)苄基二氯化锆的合成

[0195] 在冰冷下,在氮气气氛中在2-(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)-2-苄基丙烷1.14g(3.3mmol)的二乙醚(25ml)溶液中滴加正丁基锂的己烷溶液5.0ml(7.7mmol),并在室温下搅拌14小时,得到桃红色浆料。以-78℃在该浆料中添加四氯化锆0.77g(3.3mmol),在-78℃搅拌数小时,在室温下搅拌65小时。将得到的黑褐色浆料过滤,将过滤物用二乙醚10ml清洗,之后用二氯甲烷提取,得到红色溶液。减压蒸馏除去该溶液的溶剂,得到0.53g橙红色的固体。分析值如下所示。

[0196] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 中, TMS基准) δ 8.11-8.02(m, 3H), 7.82(d, 1H), 7.56-7.45(m, 2H), 7.23-7.17(m, 2H), 6.08(d, 1H), 5.72(d, 1H), 2.59(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.30(s, 3H), 1.08(s, 9H)

[0197] FD-MS: m/z = 500、502、504(M^+)

[0198] [制造例1]

[0199] [PBR-1(利用茂金属催化剂调制丙烯-1-丁烯共聚物(A))]

[0200] 在充分进行氮置换后的2000ml的聚合装置中,在常温下装入866ml的干燥己烷、1-丁烯90g和三异丁基铝(1.0mmol),之后将聚合装置内温升温至65℃,用丙烯加压至0.7MPa。接着,在聚合器内添加使0.002mmol二甲基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)苄基二氯化锆与以铝换算为0.6mmol的甲基铝氧烷(Tosoh Finechem公司生产)接触后的甲苯溶液,一边保持内温65℃、丙烯压力0.7MPa,一边聚合30分钟,添加20ml的甲醇,停止聚合。脱压后,在2L的甲醇中,由聚合溶液析出聚合物,在真空下以130℃干燥12小时。得到的聚合物为12.5g,特性粘度 $[\eta]$ 为1.63dl/g,mm分率为90%。另外,得到的聚合物的丁烯含量为27.9摩尔%,熔点(T_m)为74.7℃,MFR(230℃,2.16kg负荷)为7.0g/10min,Mw/Mn为2.1。

[0201] 另外,关于上述条件(5)的式子: $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$,M为27.9,所以上式为 $57.46 \leq T_m \leq 90.83$,满足 T_m :74.7℃。

[0202] 按比例放大进行上述样品调制,由此得到10kg的聚合物。得到的聚合物的丁烯含量为27.8摩尔%,特性粘度 $[\eta]$ 为1.63dl/g,mm分率为90%。熔点(T_m)为75℃,MFR(230℃,2.16kg负荷)为7.0g/10min,Mw/Mn为2.1。

[0203] [制造例2]

[0204] [PBR-2(利用茂金属催化剂调制丙烯-1-丁烯共聚物(A))]

[0205] 除了使装入的己烷为850ml、1-丁烯为90g、聚合装置内温为60℃以外,以与制造例1相同的方法进行聚合。得到的聚合物为19.5g。另外,得到的聚合物的丁烯含量为16.9摩尔%,熔点(T_m)为86.3℃,MFR(230℃,2.16kg负荷)为6.05g/10min,Mw/Mn为2.11,特性粘度 $[\eta]$ 为1.58dl/g,mm分率为91%。

[0206] 另外,关于上述条件(5)的式子: $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$,M为18.9,所以上式为 $80.86 \leq T_m \leq 111.53$,满足 T_m :86.3℃。

[0207] 按比例放大进行上述样品调制,由此得到10kg的聚合物。得到的聚合物的丁烯含量为16.8摩尔%,特性粘度 $[\eta]$ 为1.58dl/g,mm分率为91%。熔点(T_m)为86℃,MFR(230℃,2.16kg负荷)为6.1g/10min,Mw/Mn为2.1。

[0208] [制造例3]

[0209] [乙烯-1-丁烯共聚物(EBR-1)(B)]

[0210] 在充分进行氮置换后的2000ml的聚合装置中,在常温下装入890ml的干燥己烷、1-丁烯65g和三异丁基铝(0.2mmol),之后将聚合装置内温升温至90℃,添加氢150Nm1,用乙烯加压至0.8MPaG。接着,一边保持内温90℃、乙烯压力0.8MPaG,一边使[二甲基(叔丁基酰胺)(四甲基- η 5-环戊二烯基)硅烷]二氯化钛0.0005mmol与三苯基碳~~烷~~(四-五氟苯基)硼酸盐0.0025mmol聚合15分钟,添加20ml的甲醇,停止聚合。脱压后,在2L的甲醇中,由聚合溶液析出聚合物,在真空下以130℃干燥12小时。得到的聚合物为69.5g,特性粘度 $[\eta]$ 为1.50dl/g。另外,得到的聚合物的丁烯含量为11.2摩尔%,熔点(T_m)为67℃,MFR(190℃,2.16kg)为3.6g/10min,Mw/Mn为2.1。

[0211] 按比例放大进行上述样品调制,由此得到10kg的聚合物。得到的聚合物的丁烯含量为11.2摩尔%,特性粘度 $[\eta]$ 为1.50dl/g。熔点(T_m)为67℃,MFR(190℃,2.16kg负荷)为3.6g/10min,Mw/Mn为2.1。

[0212] [制造例4]

[0213] [乙烯-1-丁烯共聚物(EBR-2)]

[0214] 在充分进行氮置换后的2000ml的聚合装置中,在常温下装入950ml的干燥己烷、1-丁烯32g和三异丁基铝(0.2mmol),之后将聚合装置内温升温至90℃,添加氢150Nm1,用乙烯加压至0.8MPaG。接着,一边保持内温90℃、乙烯压力0.8MPaG,一边使[二甲基(叔丁基酰胺)(四甲基- η 5-环戊二烯基)硅烷]二氯化钛0.0005mmol与三苯基碳~~烷~~(四-五氟苯基)硼酸盐0.0025mmol聚合15分钟,添加20ml的甲醇,停止聚合。脱压后,在2L的甲醇中,由聚合溶液析出聚合物,在真空下以130℃干燥12小时。得到的聚合物为75.3g。另外,得到的聚合物的丁烯含量为5.2摩尔%,熔点为96℃,特性粘度 $[\eta]$ 为1.6dl/g,Mw/Mn为2.0。

[0215] [直链状低密度聚乙烯(LLDPE)]

[0216] 直链状低密度聚乙烯(LLDPE)使用EVOLUE SP2520(普瑞曼聚合物株式会社生产,MFR=1.5g/10min(190℃,2.16kg),Tm=121℃)。

[0217] [乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)]

[0218] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)使用EVAFLEX EV460(DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO.,LTD.生产,MFR=2.5g/10min(190℃,2.16kg),Tm=84℃)。

[0219] [聚丁二烯]

[0220] 聚丁二烯使用RB830(JSR株式会社生产,MFR=3g/10min(150℃,2.16kg),Tm=105℃)。

[0221] [乙烯-辛烯共聚物(EOR)]

[0222] 乙烯-辛烯共聚物使用TAFMER H-430(三井化学株式会社生产,熔点:66℃,Mw/Mn:2.1,MFR(190℃,2.16kg):4g/10min)。

[0223] [丙烯-1-丁烯共聚物(PBR-3)]

[0224] 作为丙烯-1-丁烯共聚物(PBR-3),使用TAFMER XR110T(三井化学株式会社生产,熔点:110℃,Mw/Mn:4.2,MFR(230℃,2.16kg):6g/10min)。

[0225] [实施例1]

[0226] 使用由制造例1得到的丙烯-1-丁烯共聚物(PBR-1)30重量份和乙烯-1-丁烯共聚物(EBR-1)(B)70重量份形成的混合物,以下述的成型条件和挤出条件,使用吹塑成型法成型为厚度150 μ m的单层膜。使用得到的膜以及熔融袋(参照上述制作方法),进行各物性的评价,其结果表示于表2中。

[0227] [吹塑成型条件]

[0228] 吹塑膜成型机:Modern Machinery株式会社生产的100mm Φ 挤出机

[0229] 螺杆:L/D=28

[0230] 压缩比:2.0

[0231] 模具直径:200mm Φ

[0232] 模唇(lip)宽度:1.5mm

[0233] 挤出机设定温度:料筒150℃,模具135℃

[0234] 膨胀比:1.5

[0235] 拉伸卷取速度:10m/分钟

[0236] [挤出条件]

[0237] 树脂压力P:150kg/cm³

[0238] 树脂挤出量:100kg/hr

[0239] 树脂温度T:140℃

[0240] [实施例2~5]

[0241] 将表2所示组成的原料干混,以与实施例1相同的条件制作树脂组合物之后,得到厚度为150μm的单层膜。使用得到的膜以及熔融袋(制作方法参照上述方法),与实施例1同样地进行各物性的评价,其结果表示于表2中。

[0242] [比较例1~7]

[0243] 将表3所示组成的原料干混,以与实施例1相同的条件制作树脂组合物之后,得到厚度为150μm的单层膜。使用得到的膜以及熔融袋(制作方法参照上述方法),与实施例1同样地进行各物性的评价,其结果表示于表3中。

[0244] (表2)

[0245]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
树脂组合物	PBR-1	wt%	30	50	70	-	50
	PBR-2	wt%	-	-	-	50	-
	EBR-1	wt%	70	50	30	50	-
	EOR	wt%	-	-	-	-	50
膜的物性	膜厚	μm	150	150	150	150	150
	熔点	°C	72	73	75	68 86	73
	弹性模量(纵/横)	MPa/MPa	90/70	140/120	200/180	160/140	130/120
	膜的冲击强度	J/m	10	13	N.B.	20	15
熔融袋物性	填充性		○	○	◎	◎	○
	熔融状态		◎	◎	◎	○	◎
	保存稳定性		◎	◎	◎	◎	◎

[0246] *N.B.:Not Break,本评价中,表示膜没有破损

[0247] (表3)

[0248]

			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
树 脂 组 合 物	PBR-1	wt%	-	-	-	-	30	50	-
	PBR-2	wt%	-	-	-	-	-	-	-
	PBR-3	wt%	-	-	-	-	-	-	50
	EBR-1	wt%	100	-	-	-	-	-	50
	EBR-2	wt%	-	-	-	-	-	50	-
	LLDPE	wt%	-	100	-	45	70	-	-
	EVA	wt%	-	-	-	55	-	-	-
	聚丁二烯	wt%	-	-	100	-	-	-	-
膜 的 物 性	膜的厚度	μm	150	150	150	150	150	150	150
	熔点	°C	67	121	105	87 113	75 113	75 96	67 110
	弹性模量 (纵/横)	MPa/MPa	30/30	180/180	130/150	150/150	190/170	130/120	170/150
	膜的冲击强 度	J/m	6	18	16	18	10	15	13
熔 融 袋 物 性	填充性		×	◎	○	○	○	○	◎
	熔融状态		◎	×	◎	×	×	×	×
	保存稳定性		◎	◎	×	◎	◎	◎	◎