

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4797288号
(P4797288)

(45) 発行日 平成23年10月19日 (2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 23/10 (2006.01)	C O 8 L 23/10
B 2 9 C 47/14 (2006.01)	B 2 9 C 47/14
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E S
B 2 9 K 23/00 (2006.01)	B 2 9 K 23:00

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-198644 (P2001-198644)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成13年6月29日 (2001.6.29)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2002-80657 (P2002-80657A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成14年3月19日 (2002.3.19)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成20年4月28日 (2008.4.28)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2000-198909 (P2000-198909)	(72) 発明者	金森 一典
(32) 優先日	平成12年6月30日 (2000.6.30)		千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	木代 茂樹
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		審査官	大久保 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物、およびTダイフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ダイスウェル比が $1.00 \sim 1.60$ であるプロピレン重合体樹脂 (A) 100重量部、およびダイスウェル比が $1.80 \sim 3.00$ であるプロピレン重合体樹脂 (B) 0.01 ~ 45重量部を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、製膜速度 $130 \sim 300$ m/min でTダイフィルム加工することを特徴とするTダイフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高速Tダイフィルム製膜用のポリプロピレン系樹脂組成物、およびTダイフィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン系フィルムは光学的性質、機械的性質、包装適性が優れていることから食品包装、繊維包装などの包装分野で広く使用されている。近年、フィルムの生産性向上のため大型製膜機による高速化が進んできたが、この場合、フィルム冷却効率の悪化やMD方向（フィルム製膜時の縦方向）の配向増加等が起こり、得られるフィルムの透明性や外観、MD方向の引裂き強度が悪化し問題となってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

例えば、分子量分布が比較的広くかつダイスウェル比の大きなポリプロピレン系樹脂は、高速で製膜した場合でも得られるフィルムの透明性や外観の悪化が小さいものの、MD方向の引裂強度が悪化する。反対に、分子量分布が比較的狭くかつダイスウェル比の小さなポリプロピレン系樹脂は、高速製膜時でも得られるフィルムのMD方向の引裂強度の悪化が小さいものの、透明性が悪化したり、フィルム表面にタッチロール跡が付着するなどしてフィルムの外観が悪化する。かかる状況下、本発明が解決しようとする課題は、高速でのTダイフィルム製膜時において得られるフィルムの透明性、外観およびMD方向の引裂強度のバランスに優れるフィルムが得られる高速Tダイフィルム製膜用ポリプロピレン系樹脂および高速でのTダイフィルム製膜時において透明性、外観およびMD方向の引裂強度のバランスに優れるTダイフィルムの製造方法を提供することにある。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、製膜速度 $130 \sim 1000 \text{ m/min}$ でのTダイフィルム加工用のポリプロピレン系樹脂組成物であって、それをTダイフィルム製膜して得られたTダイフィルムについて測定した分子量分布が4.2以下でダイスウェル比が1.28以上であるポリプロピレン系樹脂組成物、並びに、製膜速度 $130 \sim 1000 \text{ m/min}$ でのTダイフィルム加工用のポリプロピレン系樹脂組成物であって、ダイスウェル比1.70未満のプロピレン重合体樹脂(A)100重量部およびダイスウェル比1.80以上のプロピレン重合体樹脂(B)0.01~45重量部からなるポリプロピレン系樹脂組成物にかかるものである。また本発明は、これらのポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、製膜速度 $130 \sim 1000 \text{ m/min}$ でTダイフィルム加工するTダイフィルムの製造方法にかかるものである。

20

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、それをTダイフィルム製膜して得られたTダイフィルムを試料として測定した分子量分布が4.2以下でダイスウェル比が1.28以上であるポリプロピレン系樹脂組成物であり、高速でのTダイフィルム製膜時に、得られるフィルムの透明性、外観およびMD方向の引裂強度のバランスに優れる。該分子量分布として好ましくは、1.0~4.0であり、該ダイスウェル比として好ましくは1.30~2.00である。

30

ここでいうダイスウェル比は、JIS K7210の条件14の方法に従うメルトフローレート(MFR)測定時の押出物の断面の直径を測定し、次式から決定した値を採用する事とする。

ダイスウェル比 = 押出物の断面の直径 / オリフィスの直径

但し、押出物の断面とは押出物の押出方向に垂直な断面をいい、該断面が真円形でない場合には、該断面の直径の最大値と最小値との平均値を該押出物の断面の直径とする。

また、ここでいう分子量分布は、G.P.C.(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)を採用する。

40

【0006】

かかるポリプロピレン系樹脂組成物は例えば、ダイスウェル比の小さなプロピレン重合体樹脂とダイスウェル比の大きなプロピレン重合体樹脂とを配合することにより得られる。即ち上記のポリプロピレン系樹脂組成物としてより好ましくは、ダイスウェル比1.70未満のプロピレン重合体樹脂(A)100重量部およびダイスウェル比1.80以上のプロピレン重合体樹脂(B)0.01~45重量部からなる上記のポリプロピレン系樹脂組成物である。

【0007】

本発明の第2のポリプロピレン系樹脂組成物は、ダイスウェル比1.70未満のプロピレン重合体樹脂(A)100重量部およびダイスウェル比1.80以上のプロピレン重合体

50

樹脂 (B) 0.01 ~ 45 重量部からなるポリプロピレン系樹脂組成物であり、高速での T ダイフィルム製膜時に、得られるフィルムの透明性、外観および MD 方向の引裂強度のバランスに優れる。

【0008】

該プロピレン重合体樹脂 (A) のダイスウェル比が上記の範囲にあると、高速での T ダイフィルム製膜時に得られるフィルムの MD 方向の引裂強度が優れ、好ましい。該プロピレン重合体樹脂 (A) のダイスウェル比として好ましくは 1.00 ~ 1.60 であり、より好ましくは 1.05 ~ 1.50 であり、さらに好ましくは 1.10 ~ 1.35 である。

【0009】

一方、該プロピレン重合体樹脂 (B) のダイスウェル比が上記の範囲にあると、高速での T ダイフィルム製膜時に得られるフィルムの透明性及び外観が優れ、好ましい。該プロピレン重合体樹脂 (B) のダイスウェル比としてより好ましくは 1.80 ~ 3.00 であり、さらに好ましくは 2.00 ~ 3.00 である。

【0010】

該プロピレン重合体樹脂 (B) の量が上記の範囲にあると、高速での T ダイフィルム製膜時に得られるフィルムの MD 方向の引裂強度や透明性、外観が優れ、好ましい。該プロピレン重合体樹脂 (B) の量として好ましくは、該プロピレン重合体樹脂 (A) 100 重量部に対して 0.01 ~ 30 重量部であり、より好ましくは 0.10 ~ 20 重量部であり、さらに好ましくは 0.20 ~ 15 重量部である。

【0011】

該プロピレン重合体樹脂 (A) は、プロピレン単独重合体樹脂、またはプロピレンと、結晶性を失わない程度のプロピレン以外の炭素原子数 2 ~ 12 の α -オレフィン等との共重合体樹脂、およびそれらから選ばれる複数の樹脂であることが好ましい。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。共重合は、柔軟性・耐衝撃性を制御する目的などで行われ、プロピレン以外のモノマーから誘導される繰返し単位の含有量としては、エチレンの場合は 10 重量%以下、炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンの場合は 30 重量%以下が好ましい。これらのうち、プロピレンの単独重合体樹脂、エチレンから誘導される繰返し単位の含有量が 10 重量%以下であるプロピレンとエチレンとのランダム共重合体樹脂、炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量が 30 重量%以下であるプロピレンと炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンとのランダム共重合体樹脂、エチレンから誘導される繰返し単位の含有量が 10 重量%以下で炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量が 30 重量%以下であるプロピレンとエチレンと炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンとの 3 元ランダム共重合体樹脂、またはプロピレンとエチレンとのブロック共重合体樹脂がより好適に使用される。その場合の α -オレフィンとしては 1-ブテンが特に好ましい。

【0012】

該プロピレン重合体樹脂 (A) の製造方法は、特に限定されるものではなく、気相重合法、溶媒重合法等が挙げられるが、特に気相重合法が好ましい。重合に用いる触媒としては、公知の種々の触媒を使用できるが、好ましくはチタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有する固体触媒成分を用いて得られるマルチサイト触媒、またはメタロセン錯体等を用いて得られるシングルサイト触媒が挙げられる。

【0013】

該プロピレン重合体樹脂 (B) としては、公知の種々のプロピレン重合体樹脂を用いることができ、例えば歪み硬化性伸長粘度をもつ非線状のプロピレン重合体樹脂や、多段重合により製造された広い分子量分布を有するプロピレン重合体樹脂などが挙げられる。

【0014】

該プロピレン重合体樹脂 (B) として好ましくは、下記プロピレン重合体 (C) が好適に用いられる。

プロピレン重合体 (C) : 極限粘度が 5.0 dl / g 以上の結晶性プロピレン重合体部分

10

20

30

40

50

(a)を製造する工程および極限粘度が3.0 dl/g未満の結晶性プロピレン重合体部分(b)を製造する工程を含む重合方法により得られ、樹脂全体に占める結晶性プロピレン重合体部分(a)の割合が0.05~35重量%であり、樹脂全体の極限粘度が3.0 dl/g未満かつ分子量分布が10未満のプロピレン重合体。

プロピレン重合体(C)の具体的な製造方法としては、例えば第一段階で(a)を重合した後、引き続いて第二段階で(a)を重合したと同一の重合槽で(b)を重合する回分式重合法や、2槽以上の重合槽を直列に配置し、第一段階として(a)を重合後生成物を次の重合槽へ移送し、その重合槽で第二段階として(b)を重合する連続式重合法等が挙げられる。なお、連続式重合法の場合は、第一段階および第二段階それぞれの重合槽は1槽でも2槽以上でもよい。

10

【0015】

前記結晶性プロピレン重合体部分(a)の極限粘度は5.0 dl/g以上であり、好ましくは6.0 dl/g以上である。この範囲にあると本発明のポリプロピレン系樹脂組成物からなるフィルムの透明性および外観改良効果が高くなり好ましい。該(a)の極限粘度は高いほど好ましく特に上限に制限はないが、通常は15.0 dl/g未満である。該(a)の極限粘度としてより好ましくは6.0~13.0 dl/gであり、さらに好ましくは7.0~11.0 dl/gである。

【0016】

結晶性プロピレン重合体部分(a)のプロピレン重合体(C)に占める割合は0.05~35重量%であり、好ましくは0.1~25重量%、さらに好ましくは0.3~18重量%である。この範囲内にあれば、組成物としたときのダイスウェル比を好適な範囲となしやすく、好ましい。

20

【0017】

前記結晶性プロピレン重合体部分(b)の極限粘度は3.0 dl/g未満であり、好ましくは2.0 dl/g以下である。この範囲にあると本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は流動性や加工性に優れ、好ましい。該(b)の極限粘度は低いほど好ましく特に下限に制限はないが、通常は0.5 dl/g以上である。

該(b)の極限粘度としてより好ましくは0.8~2.0 dl/gであり、さらに好ましくは1.0~1.8 dl/gである。

【0018】

なお、該(b)の極限粘度は(b)の製造条件を適宜設定することにより上記範囲内とすることができる。通常は極限粘度の加成性が成り立つとして、該(a)と該(b)とからなるプロピレン重合体(C)の場合は最終的に得られたプロピレン重合体(C)の極限粘度 $[]_C$ と該(a)の極限粘度 $[]_a$ および該(a)、(b)それぞれの(C)中の含有割合(重量%)から下記数式1により該(b)の極限粘度 $[]_b$ を求める。

$$[]_b = ([]_C \times 100 - []_a \times W_a) \div W_b \quad \text{[数式1]}$$

$[]_C$: プロピレン重合体(C)の極限粘度(d l/g)

$[]_a$: 結晶性プロピレン重合体部分(a)の極限粘度(d l/g)

W_a : 結晶性プロピレン重合体部分(a)の含有割合(重量%)

W_b : 結晶性プロピレン重合体部分(b)の含有割合(重量%)

30

40

【0019】

前記プロピレン重合体(C)全体の極限粘度は3.0 dl/g未満である。この範囲にあると本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は流動性や加工性に優れ、好ましい。該(C)の極限粘度は低いほど好ましく特に下限に制限はないが、通常は1.0 dl/g以上3.0 dl/g未満であり、さらに好ましくは1.2 dl/g以上2.8 dl/g未満である。

【0020】

前記プロピレン重合体(C)全体の分子量分布は10未満である。この範囲にあると高速でのTダイフィルム製膜時に得られるフィルムのMD方向の引裂強度により優れ、好ましい。該分子量分布として好ましくは4~8である。なお本発明でいう分子量分布は、重量

50

平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) で評価する。

【 0 0 2 1 】

さらに、プロピレン重合体 (C) の溶融強度の観点から、該 (a) の極限粘度 [η]_a ($d l / g$) および含有割合 W_a (重量 %) が、下記数式 2 を満たすことがさらに好ましい。

$$W_a = 400 \times \exp(-0.6 \times [\eta]_a) \quad \text{[数式 2]}$$

W_a が上記式の範囲内であると、組成物としたときのダイスウェル比を好適な範囲となしやすく好ましい。

【 0 0 2 2 】

該 (a) および該 (b) は、それぞれアイソタクチックポリプロピレン結晶構造を有する結晶性プロピレン重合体部分であり、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと結晶性を失わない程度の量のエチレンおよび / または炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィン等のモノマーとの共重合体为好ましい。 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。結晶性を失わない程度の量とはモノマーの種類により異なるが、例えばエチレンの場合、共重合体中のエチレンから誘導される繰り返し単位の含有量は通常 10 重量 % 以下、1-ブテン等の他の α -オレフィンの場合、共重合体中の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量は通常 30 重量 % 以下である。

【 0 0 2 3 】

また該 (b) としては上記以外に結晶性のプロピレン重合体樹脂 (A) 中に非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体が分散している重合体も好ましいものとして例示することができる。

該 (a) および該 (b) として特に好ましくは、それぞれ、プロピレンの単独重合体、エチレンから誘導される繰り返し単位の含有量が 10 重量 % 以下であるプロピレンとエチレンとのランダム共重合体、炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量が 30 重量 % 以下であるプロピレンと炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンとのランダム共重合体、またはエチレンから誘導される繰り返し単位の含有量が 10 重量 % 以下で炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量が 30 重量 % 以下であるプロピレンとエチレンと炭素原子数 4 ~ 12 の α -オレフィンとの 3 元ランダム共重合体である。なお、これらの場合の α -オレフィンとして最も好ましくは 1-ブテンである。

柔軟性や耐衝撃性に関して特に優れた性能を示す該 (a) としては、エチレンから誘導される繰り返し単位の量が 1 ~ 10 重量 % であるプロピレンとエチレンとのランダム共重合体を用いられる。

【 0 0 2 4 】

該 (a) と該 (b) とは同一組成であっても異なってもよい。また該 (a) と該 (b) とはブロック的に結合していてもよい。さらには該 (a) と該 (b) とがブロック的に結合したものとそれ以外の該 (a) および該 (b) とが共存していてもよい。

【 0 0 2 5 】

上記プロピレン重合体 (C) は、公知の種々の触媒を使用して製造されるが、かかる触媒としてはチタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有する固体触媒成分を用いて得られるマルチサイト触媒、またはメタロセン錯体等を用いて得られるシングルサイト触媒等が挙げられる。上記プロピレン重合体 (C) は好ましくはチタン原子、マグネシウム原子およびハロゲン原子を含有する固体触媒成分を用いて得られるマルチサイト触媒を使用して製造され、更に好ましくは、特開平 11-228629 号公報記載の方法で製造される。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物のさらなる物性向上を計るため、本発明の効果を妨げない範囲で 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] メタン

10

20

30

40

50

(IRGANOX 1010)やn-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート(IRGANOX 1076)で代表されるフェノール系安定剤、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトやトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどで代表されるホスファイト系安定剤、高級脂肪酸アミドや高級脂肪酸エステルで代表される滑剤、炭素原子数8~22の脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステルなどの帯電防止剤、シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどで代表されるブロッキング防止剤、エチレン-オレフィン共重合体、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどで代表されるポリエチレン系樹脂などを添加しても良い。

【0027】

種々の目的に応じて配合する、加工性改良剤、安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤等は、あらかじめ本発明のポリプロピレン系樹脂組成物と熔融混練したのちフィルム加工に供してもよいし、個々にドライブレンドまたは一種以上のマスターバッチにしてドライブレンド後フィルム加工に供してもよく、いずれの方法を用いてもよい。

【0028】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は高速でのTダイフィルム製膜用のポリプロピレン系樹脂組成物であり、得られるフィルムの透明性、外観およびMD方向の引裂強度のバランスに優れ、生産性向上とフィルム物性向上の両立が可能である。即ち、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、製膜速度130~1000m/minでのTダイフィルム製膜用のポリプロピレン系樹脂組成物であり、該製膜速度としてより好ましくは150~700m/minであり、さらに好ましくは170~500m/minであり、特に好ましくは220~400m/minである。

【0029】

本発明のTダイフィルムの製造方法は、かかる本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を用いて、製膜速度130~1000m/minでTダイフィルム加工するTダイフィルムの製造方法であり、該製膜速度としてより好ましくは150~700m/minであり、さらに好ましくは170~500m/minであり、特に好ましくは220~400m/minである。

【0030】

本発明のTダイフィルムの製造方法で用いるTダイフィルム加工装置は特に限定されるものではなく、例えば公知のTダイフィルム加工装置や公知の押し出しラミネート加工装置などが挙げられ、好ましくはTダイフィルム加工装置である。

本発明のTダイフィルムの製造方法における好ましい製膜条件としては、樹脂温度190~300、冷却ロール温度20~50の条件を適用することができる。

【0031】

本発明で得られるTダイフィルムは上記のポリプロピレン系樹脂組成物からなるTダイフィルムであり、単層フィルム、または該ポリプロピレン系樹脂組成物からなる層が少なくとも1層含まれる多層フィルムであってもよい。

該フィルムを使用する用途は特に限定されるものではないが、例えばパン、野菜等の食品包装用途やシャツなどの衣類包装用途、工業用部品包装用途等に使用する事が出来る。また、該フィルムはドライラミネート法、サンドラミ法等のラミネーション法等公知の技術によりセロハン、紙、織物、板紙、アルミニウム箔、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、延伸ポリプロピレン等の基材にラミネートしたフィルムとして利用することもできる。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

評価方法は以下のとおりである。

【 0 0 3 3 】

(1) 重合体の極限粘度 (単位 : $\text{d l} / \text{g}$)

ウベローデ型粘度計を用いて 1 3 5 テトラリン中で測定を行った。なお、下記参考例 1 における結晶性プロピレン重合体部分 (b) の極限粘度は結晶性プロピレン重合体部分 (a) および重合体全体の極限粘度等より明細書中に記載の計算式を用いて求めた。

【 0 0 3 4 】

(2) メルトフローレート (M F R)

J I S K 7 2 1 0 の条件 1 4 (Condition Number 14) の方法に従って 2 3 0 で測定した。(単位 : $\text{g} / 1 0 \text{ 分}$)

【 0 0 3 5 】

(3) ダイスウェル比 (S R)

J I S K 7 2 1 0 の条件 1 4 の方法に従うメルトフローレート (M F R) 測定時の押出物の断面の直径を測定し、次式から決定した。

ダイスウェル比 = 押出物の断面の直径 / オリフィスの直径

但し、押出物の断面とは押出物の押出方向に垂直な断面をいい、該断面が真円形でない場合には、該断面の直径の最大値と最小値の平均値を該押出物の断面の直径とした。

【 0 0 3 6 】

(4) 分子量および分子量分布

G . P . C . (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) により、下記条件で測定した。なお分子量分布は重量平均分子量 (M w) と数平均分子量 (M n) との比 (M w / M n) で評価した。

機種 : 1 5 0 C V 型 (ミリボアウォーターズ社製) ;

カラム : S h o d e x M / S 8 0 ;

測定温度 : 1 4 5 ;

溶媒 : オルトジクロロベンゼン ;

サンプル濃度 : 5 m g / 8 m L ;

検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

【 0 0 3 7 】

(5) H a z e (透明性)

J I S K 7 1 0 5 に従い測定した。

【 0 0 3 8 】

(6) エルメンドルフ引裂強度 (単位 : $\text{k N} / \text{m}$)

J I S Z 1 7 0 2 に従い、フィルムの M D 方向について測定した。

【 0 0 3 9 】

(7) フィルム外観

得られたフィルム表面のタッチロール跡の有無について目視評価を行った。評価は、タッチロール跡が付着している場合を x、付着していない場合を として実施した。

【 0 0 4 0 】

実施例および比較例で用いたポリマーは以下の通りである。

P P - 1 : 住友化学工業 (株) 製、プロピレン単独重合体樹脂、商品名ノーブレン Y 1 0 1、ロット番号 F A Z 3 5 6、M F R = 1 0、S R = 1 . 6 9、分子量分布 (M w / M n) = 6 . 8 ;

P P - 2 : 住友化学工業 (株) 製、プロピレン単独重合体樹脂、商品名ノーブレン Y 1 0 1、ロット番号 F A H 4 6 8、M F R = 1 3、S R = 1 . 2 5、分子量分布 (M w / M n) = 3 . 9 ;

P P - 3 : 下記の参考例 1 で得られたプロピレン単独重合体、M F R = 1 2、S R = 2 . 3 5、分子量分布 (M w / M n) = 8 . 0、重量平均分子量 (M w) = $3 . 4 \times 1 0^5$;

【 0 0 4 1 】

[参考例 1] (P P - 3 : プロピレン単独重合体の製造)

[1] (固体触媒成分の合成)

10

20

30

40

50

攪拌機付きの200リットルSUS製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン80リットル、テトラブトキシチタン 6.55モル、フタル酸ジイソブチル 2.8モル、およびテトラエトキシシラン 98.9モルを投入し均一溶液とした。次に濃度2.1モル/リットルのブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 51リットルを、反応容器内の温度を5℃に保ちながら5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに1時間攪拌し、その後室温で固液分離し、トルエン70リットルでの洗浄を3回繰り返した。

次いで、スラリー濃度が0.6Kg/リットルになるようにトルエンを加えた後、n-ブチルエーテル 8.9モルと四塩化チタン 274モルとの混合液を加え、さらにフタル酸クロライドを20.8モル加えて110℃で3時間攪拌を行った。その後固液分離し、95℃でトルエン 90リットルでの洗浄を2回行った。

10

次いで、スラリー濃度を0.6Kg/リットルに調整した後、フタル酸ジイソブチル 3.13モル、n-ブチルエーテル 8.9モルおよび四塩化チタン 137モルを加え、105℃で1時間攪拌を行った。その後同温度で固液分離した後、95℃でトルエン 90リットルでの洗浄を2回行った。

次いで、スラリー濃度を0.6Kg/リットルに調整した後、n-ブチルエーテル 8.9モルおよび四塩化チタン 137モルを加え、95℃で1時間攪拌を行った。その後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 90リットルでの洗浄を3回行った。

次いで、スラリー濃度を0.6Kg/リットルに調整した後、n-ブチルエーテル 8.9モルおよび四塩化チタン 137モルを加え、95℃で1時間攪拌を行った。その後、同温度で固液分離し同温度でトルエン 90リットルでの洗浄を3回行った後、さらにヘキサン 90リットルでの洗浄を3回した後減圧乾燥して固体触媒成分11.0Kgを得た。

20

固体触媒成分はチタン原子 1.9重量%、マグネシウム原子 20重量%、フタル酸エステル 8.6重量%、エトキシ基 0.05重量%、ブトキシ基 0.21重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

【0042】

[2] (固体触媒成分の予備活性化)

内容積3リットルのSUS製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理したn-ヘキサン 1.5リットル、トリエチルアルミニウム 37.5ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン 3.75ミリモル、上記[1]で得られた固体触媒成分15gを添加し、槽内温度を5~15℃に保ちながらプロピレン15gを30分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

30

【0043】

[3] (結晶性プロピレン重合体部分(a)の重合)

SUS製の内容積300リットルの重合槽において、重合温度60℃、重合圧力27kg/cm²Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給しながら、トリエチルアルミニウム 1.3ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン 0.13ミリモル/hおよび上記[2]と同様にして予備活性化された固体触媒成分0.51g/hを連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2.0kg/hの重合体を得られた。この時の重合体生成量は固体触媒成分1g当たり3920gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は7.7dl/gであった。得られた重合体はそのまま第二槽目に連続的に移送した。

40

【0044】

[4] (結晶性プロピレン重合体部分(b)の重合)

内容積1m³の攪拌機付き流動床反応器(第二槽目)において、重合温度80℃、重合圧力18Kg/cm²G、気相部の水素濃度8vol%を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム 60ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン 6ミリモル/hを供給しながらプロピレン重合を連続的に継続することにより18.2kg/hの重合体

50

が得られた。この重合体の極限粘度は 1.9 dl/g であった。

以上の結果から (b) の重合時の重合体生成量は固体触媒成分 1 g あたり 31760 g であり、第一槽目と第二槽目の重合重量比は $11:89$ であり、(b) の極限粘度は 1.2 dl/g と求められた。

【0045】

[5] (重合体のペレット化)

この重合体粉末 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.1 重量部、商品名イルガノックス 1010 (チバガイギー社製) 0.05 重量部、商品名スミライザー BHT (住友化学工業社製) 0.2 重量部を加えて、 230 で熔融混練し、重量平均分子量 (Mw) が 3.4×10^5 、分子量分布 (Mw/Mn) が 8.0 、MFR が 12 g/10分 、

10

【0046】

[実施例1]

PP-2 100 重量部に対して、PP-3 11 重量部をペレットブレンドした組成物を2台の 65 mm 押出機および 90 mm 押出機にて樹脂温度 $230 \sim 260$ となる条件で熔融混練し、 225 に昇温したフィードブロック型のTダイ (ダイ幅 1250 mm 、リップ開度 0.8 mm) に導入して熔融押し出しを行った。熔融押し出しされたフィルムは、 40 に温調され 300 m/min で回転する冷却ロールにて冷却固化させて、厚さ $20 \mu\text{m}$ である単層の未延伸フィルムを得た。評価結果を表1にまとめた。

【0047】

20

[比較例1]

PP-1を2台の 65 mm 押出機および 90 mm 押出機にて樹脂温度 $230 \sim 260$ となる条件で熔融混練し、 225 に昇温したフィードブロック型のTダイ (ダイ幅 1250 mm 、リップ開度 0.8 mm) に導入して熔融押し出しを行った。熔融押し出しされたフィルムは、 40 に温調され 300 m/min で回転する冷却ロールにて冷却固化させて、厚さ $20 \mu\text{m}$ である単層の未延伸フィルムを得た。評価結果を表1にまとめた。

【0048】

[比較例2]

PP-2を2台の 65 mm 押出機および 90 mm 押出機にて樹脂温度 $230 \sim 260$ となる条件で熔融混練し、 225 に昇温したフィードブロック型のTダイ (ダイ幅 1250 mm 、リップ開度 0.8 mm) に導入して熔融押し出しを行った。熔融押し出しされたフィルムは、 40 に温調され 300 m/min で回転する冷却ロールにて冷却固化させて、厚さ $20 \mu\text{m}$ である単層の未延伸フィルムを得た。評価結果を表1にまとめた。

30

【0049】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
得られたフィルムの分子量分布	3.5	5.0	3.2
得られたフィルムのダイスウェル比	1.35	1.51	1.21
Haze (%)	2.3	1.7	4.1
エルメンドルフ引裂強度 (kN/m)	3	0	3
フィルム外観	○	○	×

40

【0050】

【発明の効果】

以上、詳述したように本発明によれば、高速でのTダイフィルム製膜時においても得られるフィルムの透明性、外観およびMD方向の引裂強度のバランスに優れるフィルムが得られるポリプロピレン系樹脂およびそれからなるフィルム、並びに高速でのTダイフィルム製膜時においても透明性、外観およびMD方向の引裂強度のバランスに優れるTダイフィルムの製造方法が提供される。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-80656(JP,A)
特表2000-514373(JP,A)
特開平11-349635(JP,A)
特開平11-255825(JP,A)
特開平11-80454(JP,A)
特開平8-81593(JP,A)
井上辰雄 川上茂,プラスチック材料講座16 ポリプロピレン,日本,日刊工業新聞社,1961年 2月15日,52-54頁

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L 23/00-36

B29C 47/14

C08J 5/18