



(10) 申请公布号 CN 118475473 A

(43) 申请公布日 2024.08.09

(21) 申请号 202280086093.7

(22) 申请日 2022.12.15

(30) 优先权数据

2021-214642 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046275 2022.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127535 JA 2023.07.06

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本

(72) 发明人 金谷敦史 今井徹

(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.

B32B 27/32 (2006.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

双轴取向聚丙烯系薄膜

(57) 摘要

[课题]提供:不会有损双轴取向聚丙烯系薄膜原本所具有的优异的透明性、机械特性,在蒸镀、涂覆、与其他薄膜的层压中示出优异的密合性,且滑动性、耐粘连性也良好的适合作为加工坯料的双轴取向聚丙烯系薄膜。[解决方案]一种双轴取向聚丙烯系薄膜,其特征在于,由以聚丙烯系树脂为主成分的基材层(A)、表面层(B)、表面层(C)的至少3层形成,表面层(B)、表面层(C)满足以下的(1)、(2),且表面层(B)满足以下的(B1)、(B2),且表面层(C)满足以下的(C1)、(C2)。(1)表面的润湿张力为38mN/m以上。(2)表面积 $2000\mu\text{m}^2$ 中的500nm以上的突起数为50个以上且200个以下。(B1)表面的马氏硬度为 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。(B2)表面的算术平均粗糙度(Ra)为1.5nm以上且3.0nm以下。(C1)表面的马氏硬度为 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。(C2)表面的算术平均粗糙度(Ra)为3.5nm以上且5.5nm以下。

1. 一种双轴取向聚丙烯系薄膜,其特征在于,由以聚丙烯系树脂为主成分的基材层(A)、表面层(B)、表面层(C)的至少3层形成,表面层(B)、表面层(C)满足以下的(1)、(2),且表面层(B)满足以下的(B1)、(B2),且表面层(C)满足以下的(C1)、(C2),

(1) 表面的润湿张力为38mN/m以上,

(2) 表面积 $2000\mu\text{m}^2$ 中的500nm以上的突起数为50个以上且200个以下,(B1)表面的马氏硬度为 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下,

(B2) 表面的算术平均粗糙度为1.5nm以上且3.0nm以下,

(C1) 表面的马氏硬度为 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下,

(C2) 表面的算术平均粗糙度为3.5nm以上且5.5nm以下。

2. 根据权利要求1所述的双轴取向聚丙烯系薄膜,其中,薄膜的雾度值为6%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的双轴取向聚丙烯系薄膜,其中,薄膜的纵向的拉伸模量为2.0GPa以上、横向的拉伸模量为3.0GPa以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的双轴取向聚丙烯系薄膜,其中,薄膜厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。

5. 一种层叠体,其为权利要求1~5中任一项所述的双轴取向聚丙烯系薄膜与无拉伸聚丙烯薄膜的层叠体。

双轴取向聚丙烯系薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及双轴取向聚丙烯薄膜。详细地涉及：薄膜的卷绕品质优异、与无机物、有机物的蒸镀层、涂层、和其他构件薄膜的层压中使用的粘接剂层的密合性优异的双轴取向聚丙烯薄膜。

背景技术

[0002] 以往，双轴取向聚丙烯系薄膜在其透明性、机械特性方面非常优异，因此，作为以食品、纤维制品等为代表的各种物品的包装材料被广泛使用。然而，作为聚丙烯系薄膜的问题，例如由于聚丙烯系树脂为无极性，因此，表面能小，由此，被指出用无机物、有机物的蒸镀、涂覆、与其他构件薄膜的层压等加工中密合力并不充分。

[0003] 特别是，基于蒸镀、涂覆的薄膜层形成中，不仅密合力不良，而且在表面凹凸所产生的突起部分不发生薄膜形成、有阻隔性等变得不良的问题。另一方面，双轴取向聚丙烯系薄膜由于其优异的柔软性和平面性而缺乏滑动性，薄膜彼此粘贴发生粘连，因此，通常添加抗粘连剂，形成表面凹凸。因此，在形成的表面凹凸处基于蒸镀、涂覆的薄膜形成变得不充分，导致阻隔性等不良。

[0004] 作为针对这样的问题的对策，提出了各种方法，例如公开了如下方法：在丙烯树脂中混合支链状聚丙烯，使聚丙烯的 β 晶结晶转变为 α 晶，从而在薄膜表面形成凹凸，实质上不使用基于无机物、有机物的抗粘连剂而使滑动性良好（例如参照专利文献1等）。

[0005] 另外，公开了如下方法：用抗粘连剂，在薄膜表面层形成凹凸来提高与墨、其他构件薄膜的层压下的密合性（例如参照专利文献2等）。

[0006] 然而，关于薄膜卷绕品质、形成蒸镀层、涂层后的阻气性，寻求更进一步的改善。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：国际公开第2007/094072号

[0010] 专利文献2：国际公开第2018/142983号

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于，提供：不会有损双轴取向聚丙烯薄膜原本所具有的优异的透明性、机械特性，薄膜的卷绕品质优异、与蒸镀层、涂层、和其他构件薄膜的层压中的粘接剂层的密合性优异的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 一种双轴取向聚丙烯系薄膜，其特征在于，由以聚丙烯系树脂为主成分的基材层(A)、表面层(B)、表面层(C)的至少3层形成，表面层(B)、表面层(C)满足以下的(1)、(2)，且表面层(B)满足以下的(B1)、(B2)，且表面层(C)满足以下的(C1)、(C2)。

[0015] (1) 表面的润湿张力为38mN/m以上。

- [0016] (2) 在表面积 $2000\mu\text{m}^2$ 中500nm以上的突起数为50个以上且200个以下。
- [0017] (B1) 表面的马氏硬度为 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。
- [0018] (B2) 表面的算术平均粗糙度(Ra)为1.5nm以上且3.0nm以下。
- [0019] (C1) 表面的马氏硬度为 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。
- [0020] (C2) 表面的算术平均粗糙度(Ra)为3.5nm以上且5.5nm以下。
- [0021] 该情况下,优选的是,薄膜的雾度值为6%以下。
- [0022] 另外,该情况下,优选的是,薄膜的纵向的拉伸模量为 2.0GPa 以上、横向的拉伸模量为 3.0GPa 以上。
- [0023] 进而另外,该情况下,优选的是,薄膜厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。
- [0024] 进而另外,优选的是,一种层叠体,其为前述任意者的双轴取向聚丙烯系薄膜与无拉伸聚丙烯薄膜的层叠体。
- [0025] 发明的效果
- [0026] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜不会有损原本所具有的优异的透明性、机械特性,薄膜的卷绕品质优异,与蒸镀层、涂层、和其他薄膜的层压中的粘接剂层示出优异的密合性。

具体实施方式

- [0027] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜为一种双轴取向聚丙烯系薄膜,其特征在于,由以聚丙烯系树脂为主成分的基材层(A)、表面层(B)、表面层(C)的至少3层形成,表面层(B)、表面层(C)满足以下的(1)、(2),表面层(B)满足以下的(B1)、(B2),且表面层(C)满足以下的(C1)、(C2)。
- [0028] (1) 表面的润湿张力为 $38\text{mN}/\text{m}$ 以上。
- [0029] (2) 表面积 $2000\mu\text{m}^2$ 中的500nm以上的突起数为50个以上且200个以下。
- [0030] (B1) 表面的马氏硬度为 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。
- [0031] (B2) 表面的算术平均粗糙度(Ra)为1.5nm以上且3.0nm以下。
- [0032] (C1) 表面的马氏硬度为 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。
- [0033] (C2) 表面的算术平均粗糙度(Ra)为3.5nm以上且5.5nm以下。
- [0034] 表面层(B)、表面层(C)的表面的润湿张力表示判定为使表面层(B)、表面层(C)润湿的混合液试剂的表面张力(mN/m)的数值,与蒸镀层、涂层、粘接剂层的润湿容易性有关。
- [0035] 表面层(B)、表面层(C)的表面的表面积 $2000\mu\text{m}^2$ 中的500nm以上的突起的数量如果多,则薄膜彼此的粘连、与金属等的滑动中,表面层(B)与其他表面层的接触面积变小,滑动性、耐粘连性改善,进而关系到薄膜的卷绕品质的改善。
- [0036] 表面层(B)、表面层(C)的表面的马氏硬度表示的是,使用动态超微小硬度计,用曲率半径 $0.1\mu\text{m}$ 以下的针尖压入表面 $0.1\mu\text{m}$ 左右时的表面层(B)、表面层(C)的硬度。马氏硬度小是指表面层(B)、表面层(C)柔软,表面层(B)容易追随层叠于表面层(B)的表面的蒸镀层、涂层、粘接剂层的移动,与蒸镀层、涂层、粘接剂层的密合性改善,进而关系到阻气性的改善。
- [0037] 表面层(B)、表面层(C)的表面的算术平均粗糙度(也称为Ra)是使用扫描型探针显微镜(AFM)、依据JIS-B0601(1994)中记载的的算术平均粗糙度的定义而求出的,是表示较

大的山、谷的部分以外的、较平坦的部位的表面的凹凸的指标,关系到跟与蒸镀层、涂层、和其他构件的层压中使用的粘接剂层的密合性。如果Ra小,则蒸镀层、涂层、粘接剂层均匀地层叠于薄膜表面、且密合性也改善,进而阻气性改善。

[0038] (1) 基材层(A)

[0039] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的基材层(A)以聚丙烯系树脂为主成分。构成基材层(A)的聚丙烯系树脂可以使用不含共聚成分的聚丙烯均聚物、和以0.5摩尔%以下共聚有乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的聚丙烯树脂。共聚成分优选0.3摩尔%以下、更优选0.1摩尔%以下,最优选不含共聚成分的聚丙烯均聚物。

[0040] 乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的共聚量如果为0.5摩尔%以下,则结晶性、刚性不易降低,高温下的热收缩率不易变大。也可以将这些树脂共混而使用。此处所谓主成分是指,基材层(A)中含量最多者,优选50重量%以上、更优选55重量%以上、进一步优选60重量%以上、最优选70重量%以上。

[0041] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的基材层(A)的聚丙烯系树脂的立构规整性的指标即以 ^{13}C -NMR测得的内消旋五单元组分率([mmmm]%)优选93.5%以上且99.5%以下。更优选94.0%以上、进一步优选96.0%以上、特别优选97.5%以上、最优选98.5%以上。聚丙烯系树脂的内消旋五单元组率如果为37.5%以上,则弹性模量变大,耐热性也改善。99.5%是现实的上限。

[0042] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的基材层(A)的聚丙烯系树脂的质均分子量(M_w)优选180000以上且500000以下。

[0043] 如果小于180000,则熔融粘度低,因此,流延时不稳定,制膜性有时变差。如果 M_w 超过500000,则分子量10万以下的成分的量减少,高温下的热收缩率不易减少。

[0044] 更优选的 M_w 的下限为190000、进一步优选200000、特别优选220000,更优选的 M_w 的上限为350000、进一步优选340000、特别优选330000。

[0045] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的基材层(A)的聚丙烯系树脂的数均分子量(M_n)优选20000以上且200000以下。

[0046] 如果小于20000,则熔融粘度低,因此,流延时不稳定,制膜性有时变差。如果超过200000,则高温下的热收缩率不易减少。

[0047] 更优选的 M_n 的下限为30000、进一步优选40000、特别优选50000,更优选的 M_n 的上限为100000、进一步优选90000、特别优选85000。

[0048] 另外,对于作为分子量分布的指标的 M_w/M_n ,构成基材层(A)的聚丙烯系树脂中,优选2.5以上且10.0以下。更优选3.0以上且9.0以下、进一步优选3.5以上且7.0以下、特别优选3.5以上且6.0以下。 M_w/M_n 如果为2.5以上,则高温下的热收缩率不易减少。

[0049] 需要说明的是,聚丙烯系树脂的分子量分布可以如下进行调整:将不同分子量的成分以多阶段在一系列的工厂中进行聚合,或将不同分子量的成分以离线、在混炼机中进行共混,或将具有不同性能的催化剂共混并聚合,或使用能实现期望的分子量分布的催化剂。

[0050] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的基材层(A)的聚丙烯系树脂的熔体流动速率(MFR;230°C、2.16kgf)优选为1.0g/10分钟以上且10g/10分钟以下。

[0051] 基材层(A)的聚丙烯系树脂的MFR的下限更优选1.2g/10分钟、进一步优选1.5g/10

分钟、更进一步优选2.0g/10分钟、特别优选5.5g/10分钟。基材层(A)的聚丙烯系树脂的MFR的上限更优选9.0g/10分钟、进一步优选8.0g/10分钟。

[0052] 如果构成基材层(A)的聚丙烯系树脂的Mw/Mn和MFR为该范围,则可以提高拉伸模量、且也可以较小地保持高温下的热收缩率。

[0053] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的基材层(A)中也可以含有添加剂、其他树脂。作为添加剂,例如可以举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、成核剂、粘合剂、防雾剂、阻燃剂、无机或有机的填充剂等。作为其他树脂,可以举出本发明中使用的聚丙烯树脂以外的聚丙烯树脂、属于丙烯与乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的共聚物的无规共聚物、各种弹性体等。它们可以如下使用:用多级反应器依次进行聚合,或与聚丙烯树脂在亨舍尔混合机中进行共混,或将事先用熔融混炼机制作好的母料粒料以成为规定的浓度的方式用聚丙烯稀释,或预先将总量熔融混炼从而可以使用。为了降低表面电阻率而加入的表面活性剂相对于构成基材层(A)的聚丙烯系树脂,优选6000ppm以下、更优选1500ppm、进一步优选500ppm、特别优选100ppm以下。

[0054] (2) 表面层(B)

[0055] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)以聚丙烯系树脂为主成分。构成表面层(B)的聚丙烯系树脂可以使用:不含共聚成分的聚丙烯均聚物、和以0.5摩尔%以下共聚有乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的聚丙烯树脂。共聚成分优选0.3摩尔%以下、更优选0.1摩尔%以下、最优选不含共聚成分的聚丙烯均聚物。

[0056] 作为碳数4以上的 α -烯烃,可以举出1-丁烯、1-己烯、4-甲基·1-戊烯、1-辛烯等。另外,也可以使用具有极性的马来酸等作为其他共聚成分。

[0057] 乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的共聚量如果为0.5摩尔%以下,则结晶性、刚性不易降低,高温下的热收缩率不易变大。也可以共混这些树脂而使用。此处所谓主成分是指,表面层(B)中含量最多者,优选50重量%以上、更优选80重量%以上、进一步优选90重量%以上、最优选95重量%以上。

[0058] 作为构成表面层(B)的聚丙烯系树脂,也可以使用熔体流动速率(MFR)不同的2种以上的聚丙烯系树脂的混合物。

[0059] 聚丙烯系树脂的混合物中的2种以上的聚丙烯系树脂的熔体流动速率(MFR)之差小时,推测各聚丙烯系树脂的结晶速度、结晶度不大幅不同,在表面容易生成微小的凹凸。但制造薄膜时未拉伸片的冷却速度慢时,则基于球晶的表面凹凸变大,纵向拉伸或者横向拉伸时拉伸温度过度高,表面凹凸容易变大,因此,需要注意。

[0060] 作为各聚丙烯系树脂,可以使用:不含共聚成分的聚丙烯均聚物、和以0.5摩尔%以下共聚有乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的聚丙烯树脂。共聚成分优选0.3摩尔%以下、更优选0.1摩尔%以下、最优选不含共聚成分的聚丙烯均聚物。

[0061] 作为碳数4以上的 α -烯烃,可以举出1-丁烯、1-己烯、4-甲基·1-戊烯、1-辛烯等。另外,也可以使用具有极性的马来酸等作为其他共聚成分。

[0062] 乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃、其他共聚成分优选总计为0.5摩尔%以下。

[0063] 本发明中使用的聚丙烯树脂通过使用齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂等公知的催化剂,使原料的丙烯进行聚合,从而得到。其中,为了消除异种键合,使用齐格勒-纳塔催化剂,优选使用能进行立构规整性高的聚合的催化剂。

[0064] 作为使原料的丙烯进行聚合的方法,只要采用公知的方法即可,例如可以举出如下方法:在己烷、庚烷、甲苯、二甲苯等非活性溶剂中进行聚合的方法;在液态的单体中进行聚合的方法;在气体的单体中添加催化剂,以气相状态进行聚合的方法;或组合这些并进行聚合的方法;等。

[0065] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)的聚丙烯系树脂的立构规整性的指标即以¹³C-NMR测得的内消旋五单元组分率([mmmm]%)优选90.0%以上且99.5%以下。下限更优选92.0%以上、进一步优选93.0%以上、特别优选93.5%。上限更优选99.0%以下、进一步优选98.5%以下、特别优选98.5%。聚丙烯系树脂的内消旋五单元组率如果大于90.0%,则弹性模量变大,耐热性也改善。

[0066] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)的聚丙烯系树脂的质均分子量(M_w)优选200000以上且500000以下。如果小于200000,则熔融粘度低,因此,流延时不稳定,制膜性有时变差。如果M_w超过500000,则分子量10万以下的成分的量减少,高温下的热收缩率不易减少。

[0067] 更优选的M_w的下限为220000、进一步优选250000,更优选的M_w的上限为400000、进一步优选360000、特别优选330000。

[0068] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)的聚丙烯系树脂的数均分子量(M_n)优选20000以上且200000以下。

[0069] 如果小于20000,则熔融粘度低,因此,流延时不稳定,制膜性有时变差。如果超过200000,则高温下的热收缩率不易减少。

[0070] 更优选的M_n的下限为30000、进一步优选40000、特别优选50000,更优选的M_n的上限为80000、进一步优选70000、特别优选60000。

[0071] 另外,对于作为分子量分布的指标的M_w/M_n,构成表面层(B)的聚丙烯系树脂中,优选3.2以上且10.0以下。更优选3.5以上且8.0以下、进一步优选4.0以上且6以下、特别优选4.5以上且6以下。如果M_w/M_n为3.2以上,则高温下的热收缩率不易减少。

[0072] 需要说明的是,聚丙烯系树脂的分子量分布可以如下进行调整:将不同分子量的成分以多阶段在一系列的工厂中进行聚合,或将不同分子量的成分以离线、在混炼机中进行共混,或将具有不同性能的催化剂共混并聚合,或使用能实现期望的分子量分布的催化剂。

[0073] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)的聚丙烯系树脂的熔体流动速率(MFR;230°C、2.16kgf)优选为1.0g/10分钟以上且8g/10分钟以下。

[0074] 表面层(B)的聚丙烯系树脂的MFR的下限更优选1.5g/10分钟、进一步优选2.0g/10分钟、特别优选2.5g/10分钟。表面层(B)的聚丙烯系树脂的MFR的上限更优选8g/10分钟、进一步优选7g/10分钟、进一步优选6g/10分钟以下。

[0075] 构成表面层(B)的聚丙烯系树脂的M_w/M_n和MFR如果为该范围,则对冷却辊的密合性也良好,有利于形成适合的表面突起,提高表面的马氏硬度,且还可以较小地保持高温下的热收缩率。

[0076] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)中可以含有添加剂、其他树脂。作为添加剂,例如可以举出抗粘连剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、成核剂、粘合剂、防雾剂、阻燃剂、无机或有机的填充剂等。作为其他树脂,可以举出本发明中使用的聚丙烯树脂以外的聚

丙烯酸树脂、属于丙烯与乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的共聚物的无规共聚物、各种弹性体等。它们可以如下使用：用多级的反应器依次进行聚合，或与聚丙烯树脂在亨舍尔混合机中进行共混，或将事先用熔融混炼机制作好的母料粒料以成为规定的浓度的方式用聚丙烯稀释，或预先将总量熔融混炼，从而可以使用。

[0077] 作为表面层(B)中包含的抗粘连剂，可以从无机系和有机系的颗粒中适宜选择而使用。这些之中，特别优选使用硅化合物。作为硅化合物的例子，例如可以举出硅酸盐、二氧化硅、具有基于硅氧烷键的主骨架的化合物。颗粒形状可以为球状也可以为无定形。这些颗粒中，优选由具有基于硅氧烷键的主骨架的化合物和丙烯酸形成的颗粒(有机硅系微粒)。发现：有机硅系微粒的表面层(B)对聚丙烯系树脂的相容、分散性优异，因此，透明性优异，与设置于表面层(B)的涂层、蒸镀层的亲和性优异，涂层的缩孔少，或者与蒸镀层的密合性优异。

[0078] 颗粒的优选的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下、更优选 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $2.7\mu\text{m}$ 以下。此处所谓平均粒径的测定法如下：用扫描电子显微镜进行照片拍摄，用图像拍摄装置测定水平方向的费雷特直径，用其平均值表示。

[0079] 颗粒的添加量优选400ppm以上且4000ppm以下。抗粘连剂的添加量更优选400ppm以上且2300ppm以下、进一步优选800ppm以上且2500ppm以下、特别优选1200ppm以上且2500ppm以下。以表面突起数、马氏硬度成为限定的范围内的方式实施。500ppm以上时，薄膜的滑动性、耐粘连性优异，4000ppm以下时，不易引起如下情况：由抗粘连剂过剩量添加所导致的失透，施加铝蒸镀、涂覆等薄膜层时颗粒所导致的薄膜层的贯通，或在凸部分侧面形成薄膜，不易成为阻隔性降低、密合不良。

[0080] 为了降低表面电阻率而加入的表面活性剂优选6000ppm以下、更优选1500ppm、进一步优选500ppm、特别优选100ppm以下。

[0081] (2) 表面层(C)

[0082] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)以聚丙烯系树脂为主成分。构成表面层(C)的聚丙烯系树脂可以使用乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃为3.0摩尔%以下的聚丙烯树脂。共聚成分优选2.5摩尔%以下、更优选2.0摩尔%以下。共聚成分优选0.5摩尔%以上、更优选1.0摩尔%以上、特别优选1.2摩尔%以上。

[0083] 作为碳数4以上的 α -烯烃，可以举出1-丁烯、1-己烯、4-甲基·1-戊烯、1-辛烯等。另外，可以使用具有极性的马来酸等作为其他共聚成分。

[0084] 乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的共聚量如果为3.0摩尔%以下，则结晶性、刚性不易降低，高温下的热收缩率不易变大。可以共混这些树脂而使用。此处所谓主成分是指表面层(C)中含量最多者，优选50重量%以上、更优选80重量%以上、进一步优选90重量%以上、最优选95重量%以上。共聚成分如果为0.5摩尔%以上，则与蒸镀层、涂层的密合性改善。

[0085] 作为构成表面层(C)的聚丙烯系树脂，也可以使用熔体流动速率(MFR)不同的2种以上的聚丙烯系树脂的混合物。

[0086] 聚丙烯系树脂的混合物中的2种以上的聚丙烯系树脂的熔体流动速率(MFR)之差小，推测：各聚丙烯系树脂的结晶速度、结晶度不会大幅不同，在表面容易生成微小的凹凸。但制薄膜造时未拉伸片的冷却速度如果慢，则基于球晶的表面凹凸变大，纵向拉伸或者横向拉伸时拉伸温度过高，表面凹凸容易变大，因此，必须注意。

[0087] 作为各聚丙烯系树脂,可以使用不含共聚成分的聚丙烯均聚物、和以5.0摩尔%以下共聚有乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的聚丙烯树脂。共聚的聚丙烯树脂的共聚成分优选4.0摩尔%以下、更优选3.5摩尔%以下。共聚的聚丙烯树脂的共聚成分优选1.0摩尔%以上、更优选1.5摩尔%以上、进一步优选2.0摩尔%以上、特别优选2.5摩尔%以上。

[0088] 作为碳数4以上的 α -烯烃,可以举出1-丁烯、1-己烯、4-甲基·1-戊烯、1-辛烯等。另外,也可以使用具有极性的马来酸等作为其他共聚成分。

[0089] 本发明中使用的聚丙烯树脂通过使用齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂等公知的催化剂使原料的丙烯聚合而得到。其中,为了消除异种键合,使用齐格勒-纳塔催化剂,优选使用能实现立构规整性高的聚合的催化剂。

[0090] 作为使原料的丙烯聚合的方法,只要采用公知的方法即可,例如可以举出如下方法:在己烷、庚烷、甲苯、二甲苯等非活性溶剂中进行聚合的方法;在液态的单体中进行聚合的方法;在气体的单体中添加催化剂、以气相状态进行聚合的方法;或,组合这些进行聚合的方法;等。

[0091] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的聚丙烯系树脂的立构规整性的指标即以 ^{13}C -NMR测得的内消旋五单元组分率([mmmm]%)优选90.0%以上且99.5%以下。下限更优选92.0%以上、进一步优选93.0%以上、特别优选93.5%。上限更优选99.0%以下、进一步优选98.5%以下、特别优选98.0%以下。聚丙烯系树脂的内消旋五单元组率如果大于90.0%,则弹性模量变大,耐热性也改善。

[0092] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的聚丙烯系树脂的质均分子量(M_w)优选200000以上且500000以下。

[0093] 如果小于200000,则熔融粘度低,因此,流延时不稳定,制膜性有时变差。 M_w 如果超过500000,则分子量10万以下的成分的量减少,高温下的热收缩率不易减少。

[0094] 更优选的 M_w 的下限为210000、进一步优选220000,更优选的 M_w 的上限为400000、进一步优选360000、特别优选330000。

[0095] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的聚丙烯系树脂的数均分子量(M_n)优选20000以上且200000以下。

[0096] 如果小于20000,则熔融粘度低,因此,流延时不稳定,制膜性有时变差。如果超过200000,则高温下的热收缩率不易减少。

[0097] 更优选的 M_n 的下限为30000、进一步优选40000、特别优选50000,更优选的 M_n 的上限为120000、进一步优选100000、特别优选80000。

[0098] 另外,构成表面层(C)的聚丙烯系树脂中,作为分子量分布的指标的 M_w/M_n 优选1.0以上且10.0以下。更优选2.0以上且8.0以下。 M_w/M_n 如果为2.0以上,则高温下的热收缩率不易减少。

[0099] 需要说明的是,聚丙烯系树脂的分子量分布可以如下进行调整:将不同的分子量的成分以多阶段在一系列的工厂中进行聚合,或将不同的分子量的成分以离线、在混炼机中进行共混,或将具有不同的性能的催化剂共混并聚合,或使用能实现期望的分子量分布的催化剂。

[0100] 构成本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的聚丙烯系树脂的熔体流动速率(MFR;230°C、2.16kgf)优选2g/10分钟以上且8g/10分钟以下。

[0101] 表面层(C)的聚丙烯系树脂的MFR的下限更优选2.3g/10分钟、进一步优选2.5g/10分钟、更进一步优选2.8g/10分钟、特别优选3.0g/10分钟。表面层(C)的聚丙烯系树脂的MFR的上限更优选9g/10分钟、进一步优选8g/10分钟、进一步优选7g/10分钟以下。

[0102] 构成表面层(C)的聚丙烯系树脂的Mw/Mn和MFR如果为该范围,则对冷却辊的密合性也良好,有利于形成适合的表面突起,提高表面的马氏硬度,且还可以较小地保持高温下的热收缩率。

[0103] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)中可以含有添加剂、其他树脂。作为添加剂,例如可以举出抗粘连剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、成核剂、粘合剂、防雾剂、阻燃剂、无机或有机的填充剂等。作为其他树脂,可以举出本发明中使用的聚丙烯树脂以外的聚丙烯树脂、属于丙烯与乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃的共聚物的无规共聚物、各种弹性体等。它们可以如下使用:用多级的反应器依次进行聚合,或与聚丙烯树脂在亨舍尔混合机中进行共混,或将事先用熔融混炼机制作好的母料粒料以成为规定的浓度的方式用聚丙烯稀释,或预先将总量熔融混炼,从而可以使用。

[0104] 作为表面层(C)中所含的抗粘连剂,可以从无机系和有机系的颗粒中适宜选择并使用。这些之中,特别优选使用硅化合物。作为硅化合物的例子,例如可以举出硅酸盐、二氧化硅、具有基于硅氧烷键的主骨架的化合物。颗粒形状可以为球状也可以为无定形。这些颗粒中,优选由具有基于硅氧烷键的主骨架的化合物和丙烯酸形成的颗粒(有机硅系微粒)。发现:有机硅系微粒对表面层(C)的聚丙烯系树脂的相容、分散性优异,因此,透明性优异,与设置于表面层(C)的涂层、蒸镀层的亲和性优异,涂层的缩孔少,或者与蒸镀层的密合性优异。

[0105] 颗粒的优选的平均粒径为1.0以上且3.0 μm 以下、更优选1.5 μm 以上且2.7 μm 以下。此处所谓平均粒径的测定法用扫描电子显微镜进行照片拍摄,用图像拍摄装置测定水平方向的费雷特直径,用其平均值表示。

[0106] 颗粒的添加量优选400ppm以上且4000ppm以下。抗粘连剂的添加量更优选400ppm以上且2500ppm以下、进一步优选800ppm以上且2500ppm、特别优选1200ppm以上且2500ppm以下。以表面突起数、马氏硬度成为既定范围内的方式实施。500ppm以上时,薄膜的滑动性、耐粘连性优异,4000ppm以下时,不易引起如下情况:抗粘连剂过剩量添加所导致的失透,施加铝蒸镀、涂覆等薄膜层时颗粒所导致的薄膜层的贯通,或在凸部分侧面不形成薄膜,不易成为阻隔性降低、密合不良。

[0107] 为了降低表面电阻率而加入的表面活性剂优选6000ppm以下、更优选1500ppm、进一步优选500ppm、特别优选100ppm以下。

[0108] (3) 双轴取向聚丙烯系薄膜

[0109] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜可以为表面层(B)/基材层(A)/表面层(C)的3层结构、表面层(B)/基材层(A)/中间层(D)/表面层(C)的4层结构、其以上的多层结构。

[0110] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜整体的厚度优选1 μm 以上、更优选2 μm 以上、进一步优选5 μm 以上、更进一步优选10 μm 以上、特别优选15 μm 以上。

[0111] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜整体的厚度优选100 μm 以下、更优选8 μm 以下、进一步优选60 μm 以下、更进一步优选50 μm 以下。

[0112] 作为本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜中的各层的厚度比率,表面层(B)、表面层

(C)的厚度的总计/全部基材层(A)的厚度优选0.01以上且0.50以下、更优选0.02以上且0.40以下、进一步优选0.03以上且0.30以下、特别优选0.04以上且0.20以下。如果超过0.50,则示出收缩率变大的倾向。

[0113] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的表面层(B)与表面层(C)的厚度的总计/薄膜的厚度优选0.010以上、更优选0.020以上、进一步优选0.030以上、特别优选0.040以上。

[0114] 作为本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的表面层(B)与表面层(C)的厚度的总计跟基材层(A)的厚度的比率,表面层(B)与表面层(C)的厚度的总计/全部基材层(A)的厚度优选0.500以下、更优选0.400以下、进一步优选0.300以下、更进一步优选0.200以下、特别优选0.115以下、最优选0.110以下。表面层(B)与表面层(C)的厚度的总计/全部基材层(A)的厚度如果为0.500以下,则收缩率变小,优选。

[0115] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的表面层(B)的厚度/薄膜的厚度优选0.02以上、更优选0.030以上。

[0116] 表面层(B)的厚度/薄膜的厚度如果为0.02以上,则与蒸镀层、涂层、粘接剂层的密合性改善。

[0117] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的表面层(B)的厚度/薄膜的厚度优选0.08以下、更优选0.07以下、进一步优选0.06以下、更进一步优选0.055以下。表面层(B)的厚度/薄膜的厚度如果为0.08以下,则收缩率变小,优选。

[0118] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的表面层(C)的厚度/薄膜的厚度优选0.02以上、更优选0.030以上。

[0119] 表面层(C)的厚度/薄膜的厚度如果为0.02以上,则与蒸镀层、涂层、粘接剂层的密合性改善。

[0120] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的表面层(C)的厚度/薄膜的厚度优选0.08以下、更优选0.07以下、进一步优选0.06以下、更进一步优选0.055以下。表面层(C)的厚度/薄膜的厚度如果为0.08以下,则收缩率变小,优选。

[0121] 另外,相对于薄膜整体的厚度,基材层(A)的厚度、或者基材层(A)和中间层(D)的总计厚度优选0.50以上且0.99以下、进一步优选0.60以上且0.97以下、特别优选0.7以上且0.90%以下、最优选0.80以上且0.92以下。

[0122] (4) 制造方法

[0123] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜可以如下得到:利用各挤出机将构成基材层(A)的聚丙烯系树脂组合物与构成表面层(B)、表面层(C)的聚丙烯系树脂组合物进行熔融挤出,从模具共挤出,在冷却辊上冷却,形成未拉伸片,将该未拉伸片沿纵向(MD)和宽度方向(TD)进行拉伸后,进行热定型处理,从而可以得到。

[0124] 熔融挤出温度优选200~280℃左右,为了在该温度范围内不扰乱层而得到外观良好的层叠薄膜,优选使得构成基材层(A)的聚丙烯系树脂组合物与构成表面层(B)、表面层(C)的聚丙烯系树脂组合物的粘度差(MFR差)成为5.0g/10分钟以下。粘度差如果大于5.0g/10分钟,则层紊乱而容易成为外观不良。更优选4.0g/10分钟以下、进一步优选3.0g/10分钟以下。

[0125] 冷却辊表面温度优选25~50℃、更优选30~45℃。冷却辊温度如果为50℃以下,则聚丙烯系树脂的结晶度不过度变高,在所形成的球晶中,不易因表面凹凸而表面层(B)或表

面层(C)的表面的算术平均粗糙度(Ra)变大。

[0126] 纵向(MD)的拉伸倍率的下限优选4倍、更优选4.2倍。如果为4倍以上,则不易成为膜厚不均。MD的拉伸倍率的上限优选8倍、更优选7倍。如果为8倍以下,则变得容易进行接下来进行的TD拉伸。MD的拉伸温度的下限优选118°C、更优选120°C、进一步优选122°C。如果为118°C以上,则机械负荷不易变大,厚度不均不易变大,不易引起薄膜的表面粗糙。MD的拉伸温度的上限优选135°C、更优选132°C、进一步优选128°C。温度高时,对热收缩率的降低来说优选,但附着于辊而变得无法进行拉伸,有时引起表面粗糙。

[0127] 宽度方向(TD)的拉伸倍率的下限优选7倍、更优选7.5倍、进一步优选8倍。如果为7倍以上,则厚度不均不易变大。TD拉伸倍率的上限优选15倍、更优选12倍、进一步优选10倍。如果超过上述,则热收缩率变高、或拉伸时有时发生断裂。

[0128] 基材层中使用的聚丙烯树脂的内消旋五单元组分率不高的情况下,TD拉伸中的预热温度优选比拉伸温度高1~10°C地设定。

[0129] 基材层中使用的聚丙烯树脂的内消旋五单元组分率高的情况下,为了迅速地提高薄膜温度至拉伸温度附近,TD拉伸中的预热温度优选比拉伸温度高10~20°C地设定。TD的拉伸温度的下限优选150°C、更优选152°C、进一步优选154°C、特别优选156°C。如果为150°C以上,则容易充分软化,不易断裂、或热收缩率不易变高。TD拉伸温度的上限优选164°C、更优选162°C、进一步优选160°C。为了降低热收缩率,优选温度高,但如果为170°C以上,则不易引起低分子成分的熔融、重结晶所导致的取向的降低,也不易引起表面粗糙、薄膜的白化。

[0130] 拉伸后的薄膜进行热定型。热定型温度的下限优选168°C、更优选170°C、进一步优选173°C。如果为168°C以上,则热收缩率不易变高,无需进行长时间的处理以降低热收缩率。热定型温度的上限优选180°C、更优选178°C。如果为180°C以下,则不易引起低分子成分的熔融、由重结晶所导致的取向的降低,也不易引起表面粗糙、薄膜的白化。

[0131] 热定型时优选进行松弛(relax)。松弛率的下限优选2%、更优选3%、进一步优选5%。如果为2%以上,则热收缩率不易变高。松弛率的上限优选10%、更优选8%。如果为10%以下,则厚度不均不易变大。

[0132] 进而,为了降低热收缩率,也可以将以上述工序制造的薄膜暂时卷取为卷状后,以离线进行退火。

[0133] 对如此得到的双轴取向聚丙烯系薄膜,根据需要实施电晕放电、等离子体处理、火焰处理等后,用卷绕机进行卷取,从而可以得到本发明的双轴取向聚丙烯薄膜卷。

[0134] (薄膜特性)

[0135] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜在下述特性方面具有特征。此处,本发明的双轴取向聚丙烯薄膜中的“纵向”是指与薄膜制造工序中的流动方向对应的方向,“宽度方向”是指与前述薄膜制造工序中的流动方向正交的方向。对于薄膜制造工序中的流动方向不清楚的聚丙烯薄膜,沿与薄膜表面垂直的方向入射广角X射线,沿圆周方向扫描源自 α 型晶体的(110)面的散射峰,将得到的衍射强度分布的衍射强度最大的方向作为“纵向”、与其正交的方向作为“宽度方向”。

[0136] (润湿张力)

[0137] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的表面的润湿张力优选38mN/m以

上。润湿张力如果为38mN/m以上,则与蒸镀膜、涂覆膜、和其他构件薄膜的层压中使用的粘接剂的密合性改善。为了使润湿张力为38mN/m以上,通常进行使用抗静电剂、表面活性剂等添加剂的操作,但这些方法中,有降低表面电阻值的效果,因此,优选进行电晕处理、火焰处理等物理化学的表面处理。

[0138] 例如,电晕处理中,优选使用预热辊、处理辊,在空中进行放电。润湿张力优选44mN/m以下、更优选43mN/m以下、进一步优选42mN/m以下。

[0139] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)、表面层(C)的表面的基于三维粗糙度计的表面 $2000\mu\text{m}^2$ 中的500nm以上的突起数优选50个以上且200个以下。表面层(B)、表面层(C)的表面的突起数更优选50个以上且180个以下、进一步优选60个以上且160个以下、特别优选80个以上且150个以下。表面层(B)、表面层(C)的突起的大小为500nm以上、且该突起数为50个以上的情况下,薄膜的滑动性、薄膜彼此的排气时间、耐粘连性优异。突起数为200个以下的情况下,不易引起如下情况:层叠铝蒸镀层、涂层时由突起所导致的铝蒸镀层、涂层的贯通,或在凸部分侧面无法形成铝蒸镀层、涂层,密合性容易改善。使表面层(B)、表面层(C)的突起大小和突起数为规定范围内的方法有几种,可以以抗粘连剂的种类、平均粒径、添加量进行调整。

[0140] (马氏硬度)

[0141] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)的马氏硬度优选 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、更优选 $340\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、进一步优选 $320\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、特别优选 $310\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、最优选 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。

[0142] 马氏硬度为 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的情况下,蒸镀层、涂层与表面层(B)的表面的密合力改善。进而即使减小表面层(B)的厚度与薄膜的比率,也容易改善密合性。为了使马氏硬度为 $350\text{N}/\text{mm}^2$ 以下,可以添加乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃、其他共聚成分。另外,降低薄膜的拉伸倍率、或降低分子链的取向,也可以降低马氏硬度。

[0143] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)的马氏硬度优选 $150\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更优选 $180\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、进一步优选 $220\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更进一步优选 $240\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更进一步优选 $260\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

[0144] 表面层(B)的表面的马氏硬度表示的是,使用动态超微小硬度计,用曲率半径 $0.1\mu\text{m}$ 以下的针尖压入表面 $0.1\mu\text{m}$ 左右时的表面层(B)的硬度。马氏硬度大是指表面层(B)硬,形成于表面层(B)的表面的突起部的沉入小,维持表面层(B)与其他表面层的接触面积小的状态,滑动性、耐粘连性改善,进而关系到薄膜的卷绕品质的改善。

[0145] 另外,本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的马氏硬度优选 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、更优选 $260\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、进一步优选 $250\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、特别优选 $240\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、最优选 $230\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。

[0146] 马氏硬度为 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下的情况下,蒸镀层、涂层与表面层(C)的表面的密合力改善。进而即使减小表面层(C)的厚度与薄膜的比率,也容易改善密合性。为了使马氏硬度为 $270\text{N}/\text{mm}^2$ 以下,可以添加乙烯和/或碳数4以上的 α -烯烃、其他共聚成分。另外,通过降低薄膜的拉伸倍率、或降低分子链的取向,从而也可以降低马氏硬度。

[0147] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的马氏硬度优选 $150\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更优选 $180\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、进一步优选 $220\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更进一步优选 $240\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更进一步优选

260N/mm²以上。

[0148] 表面层(C)的表面的马氏硬度表示的是,使用动态超微小硬度计,用曲率半径0.1 μ m以下的针尖压入表面0.1 μ m左右时的表面层(B)的硬度。马氏硬度大是指表面层(C)硬,形成于表面层(C)的表面的突起部的沉入小,维持表面层(B)与其他表面层的接触面积小的状态,滑动性、耐粘连性改善,进而关系到薄膜的卷绕品质的改善。

[0149] (算术平均粗糙度)

[0150] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜的表面层(B)的表面的算术平均粗糙度(Ra)适合为1.5nm以上且3.0nm以下。算术平均粗糙度(Ra)进一步优选2.9nm以下、更优选2.8nm以下、特别优选2.7nm以下。算术平均粗糙度(Ra)为3.0nm以下的情况下,蒸镀层、涂层不易产生突起部分中的透过,阻气性等优异。

[0151] 表面层(B)的表面的算术平均粗糙度(Ra)更优选1.8nm以上、进一步优选2.0nm以上、特别优选2.2nm以上、最优选2.3nm以上。算术平均粗糙度(Ra)如果为1.5nm以上,则与蒸镀层、涂层的密合性改善,阻气性等优异。

[0152] 另外,本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(C)的表面的算术平均粗糙度(Ra)优选为3.5nm以上且5.5nm以下。算术平均粗糙度(Ra)如果为3.5nm以上,则蒸镀、涂覆、层压等的加工中,密合力不易降低。算术平均粗糙度(Ra)为5.5nm以下的情况下,蒸镀、涂覆中不易产生脱落,阻隔性等优异。

[0153] 表面层(C)的表面的算术平均粗糙度(Ra)更优选3.6nm以上、进一步优选3.7nm以上、特别优选3.8nm以上、最优选3.9nm以上。

[0154] (表面电阻值)

[0155] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的表面层(B)、表面层(C)的表面的表面电阻值优选 $14\text{Log}\Omega$ 以上。在与蒸镀膜、涂覆膜、粘接剂的密合性的方面更优选表面电阻值为 $14\text{Log}\Omega$ 以上。表面电阻值进一步优选 $14.5\text{Log}\Omega$ 以上、特别优选 $15\text{Log}\Omega$ 以上。由此,优选不过剩地包含表面活性剂。表面电阻值优选 $18\text{Log}\Omega$ 以下、更优选 $17\text{Log}\Omega$ 以下。

[0156] (雾度)

[0157] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的雾度优选6%以下、更优选0.2%以上且5.0%以下、进一步优选0.3%以上且4.5%、特别优选0.4%以上且4.0%。如果为上述范围,则要求透明的用途中有时变得容易使用。例如拉伸温度、热定型温度过高的情况下,冷却辊温度高、未拉伸(坯料)片的冷却速度慢的情况下,低分子量成分过多的情况下,雾度有变差的倾向,通过调节这些,可以为上述范围内。

[0158] (拉伸模量)

[0159] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜的纵向的拉伸模量优选1.5GPa以上且5.0GPa以下、更优选1.8GPa以上且5.0GPa以下、进一步优选2.0GPa以上且4.0GPa以下、特别优选2.1GPa以上且3.5GPa以下。

[0160] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜的宽度方向的拉伸模量优选3.0GPa以上且8.0GPa以上、更优选3.2GPa以上且7.0GPa以下、进一步优选3.5GPa以上且6.5GPa以下、特别优选3.8GPa以上且6.5GPa以下、最优选4.0GPa以上且6.5GPa以下。

[0161] 拉伸模量如果为上述范围,则硬挺度变强,薄膜厚度即使小,也可以使用,因此,可以减少薄膜的用量。拉伸模量的测定方法后述。

[0162] (热收缩率)

[0163] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜中,150°C下的纵向的热收缩率优选0.2%以上且15.0%以下、更优选0.3%以上且13.0%以下、进一步优选0.5%以上且9.0%以下、特别优选1.0%以上且8.0%以下。热收缩率如果为上述范围,则可以说是耐热性优异的薄膜,也可以用于有可能被暴露于高温的用途。需要说明的是,150°C热收缩率如果至1.5%左右,则例如可以通过增多低分子量成分、调整拉伸条件、热定型条件来实现。

[0164] 本发明的双轴取向聚丙烯系薄膜中,150°C下的宽度方向的热收缩率优选0.5%以上且20.0%以下、更优选1.0%以上且15.0%以下、进一步优选1.5%以上且10.0%以下、特别优选1.8%以上且8.0%以下。热收缩率如果为上述范围,则可以说是耐热性优异的薄膜,也可以用于有可能被暴露于高温的用途。需要说明的是,150°C热收缩率如果至1.5%左右,则例如可以通过增多低分子量成分、调整拉伸条件、热定型条件来实现。

[0165] (层叠薄膜)

[0166] 想要提高本发明的双轴取向聚丙烯薄膜的阻气性、设计性时,

[0167] 优选设置蒸镀层、涂层。

[0168] 蒸镀层的材料可以举出铝、 Al_2O_3 、 SiO_x ($X < 2$)、 Al_2O_3 与 SiO_2 的混合物、Al与 SiO_2 的混合物等等。

[0169] 涂层的材料可以举出聚偏二氯乙烯、尼龙、乙烯-乙醇共聚物、聚乙烯醇等。蒸镀层、涂层优选为薄膜层。蒸镀层的情况下,优选5~40nm、更优选10~30nm。涂层的情况下,优选0.05~0.5g/m²的涂布量、更优选0.10~0.3g/m²的涂布量。

[0170] 设置于本发明的双轴取向聚丙烯薄膜的表面的蒸镀层优选仅部分地被剥离,更优选完全不被剥离。另外,设置于本发明的双轴取向聚丙烯薄膜的表面的涂层优选仅部分地缩孔,更优选不缩孔。

[0171] (蒸镀层的制作方法)

[0172] 蒸镀层的制作中适宜使用真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等PVD法(物理蒸镀法)、或者CVD法(化学蒸镀法)等公知的制法,优选物理蒸镀法、更优选真空蒸镀法。例如真空蒸镀法中,作为蒸镀源材料,使用铝、 Al_2O_3 、 SiO_x ($X < 2$)、 Al_2O_3 与 SiO_2 的混合物、Al与 SiO_2 的混合物等,作为加热方式,可以使用电阻加热、高频感应加热、电子束加热等。另外,作为反应性气体,可以导入氧气、氮气、水蒸气等,或利用使用了臭氧添加、离子辅助等手段的反应性蒸镀。另外,对薄膜基材施加偏压等、或提高或者降低薄膜基材的温度等只要不有损本发明的目的就可以变更制作条件。除溅射法、CVD法等之外的制作法也同样。

[0173] 本发明的双轴取向聚丙烯薄膜不限于包装用,也可以作为电容器、马达等的绝缘薄膜、太阳能电池的背板的基础薄膜使用。

[0174] (层叠体)

[0175] 优选使用本发明的双轴取向聚丙烯薄膜或在其上设有蒸镀层、涂层者与低密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯、聚酯所形成的未拉伸薄膜、单轴拉伸薄膜、双轴拉伸薄膜的层叠体,加工成包装袋。

[0176] (层压层叠体的制作方法)

[0177] 使用本发明的双轴取向聚丙烯薄膜上设有具有热封性的聚烯烃系树脂层的层叠体,可以制造饮食品、药品、洗剂、洗发水、油、牙膏、粘接剂、粘合剂等化学品和/或化妆品、

其他各种物品的填充包装适合性、保存适合性等优异的包装容器。

[0178] 形成具有热封性的聚烯烃系树脂层时,可以使用通过热而熔融能相互熔接的树脂的薄膜和/或片,具体而言,例如可以使用:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状(线状)低密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、离聚物树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、甲基戊烯聚合物、聚丁烯聚合物、聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃系树脂用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等不饱和羧酸改性而得到的酸改性聚烯烃树脂、聚乙酸乙烯酯系树脂、聚(甲基)丙烯酸类树脂、聚氯乙烯系树脂、其他各种树脂的薄膜和/或片。代表性者为由直链状(线状)低密度聚乙烯或者聚丙烯形成的薄膜和/或片。

[0179] 层压层叠体的温度23°C、相对湿度65%下的透氧率的上限优选50mL/m²/天/MPa、更优选30mL/m²/天/MPa、进一步优选20mL/m²/天/MPa、特别优选15mL/m²/天/MPa。透氧率的上限如果是50mL/m²/天/MPa,则由于氧而劣化的物质、食品的保存性优异。温度23°C、湿度65%下的层叠聚丙烯薄膜的透氧率的下限没有特别限定,优选0.1mL/m²/天/MPa。另外,出于制造上的方面,认为0.1mL/m²/天/MPa为下限。

[0180] 实施例

[0181] 以下,根据实施例,对本发明进一步进行详述,但下述实施例不限制本发明,在不脱离本发明的主旨的范围内实施变更的情况包含于本发明中。

[0182] (测定方法)

[0183] 实施例和比较例中使用的原料、得到的薄膜物性的测定方法如以下所述。

[0184] 1) 内消旋五单元组分率([mmmm]单位:%)

[0185] 内消旋五单元组分率的测定用¹³C-NMR进行。内消旋五单元组分率依据“Zambelli等人、Macromolecules,第6卷,925页(1973)”中记载的方法而算出。¹³C-NMR测定如下进行:使用BRUKER公司制“AVANCE500”,以135°C使试样200mg溶解于邻二氯苯与氘代苯的8:2(体积比)的混合液,以110°C进行。

[0186] 2) 熔体流动速率([MFR]g/10分钟)

[0187] 依据JIS K7210,在温度230°C、载荷2.16kgf下进行测定。

[0188] 原料树脂的情况下,直接量取必要量的粒料(粉末)而使用。

[0189] 薄膜的情况下,使用切出必要量后、切成约5mm见方的样品。

[0190] 3) 分子量和分子量分布

[0191] 原料树脂和薄膜的分子量和分子量分布利用凝胶渗透色谱法(GPC)、根据单分散聚苯乙烯基准而求出。GPC测定中的使用柱、溶剂等测定条件如以下所述。

[0192] 溶剂:1,2,4-三氯苯

[0193] 柱:TSKgel GMHHR-H(20)HT×3

[0194] 流量:1.0ml/分钟

[0195] 检测器:RI

[0196] 测定温度:140°C

[0197] 数均分子量(M_n)、质均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)分别根据借助分子量校正曲线得到的GPC曲线的各洗脱位置的分子量(M_i)的分子数(N_i)、由下式定义。

[0198] 数均分子量: $M_n = \sum (N_i \cdot M_i) / \sum N_i$

[0199] 质均分子量: $M_w = \Sigma (N_i \cdot M_i^2) / \Sigma (N_i \cdot M_i)$

[0200] 分子量分布: M_w/M_n

[0201] 基线不清楚时,在距离标准物质的洗脱峰最近的高分子量侧的洗脱峰的高分子量侧的基部的最低位置为止的范围设定基线。

[0202] 4) 熔融峰温度(°C)、熔融峰面积(J/g)

[0203] 使用SII制差示扫描型热量计(DSC),以样品量10mg、升温速度20°C/分钟进行测定。由DSC曲线求出熔融吸热峰温度和熔融峰面积。

[0204] 5) 厚度(μm)

[0205] 基材层(A)与表面层(B)各层的厚度如下:用切片器切出将双轴拉伸层叠聚丙烯系薄膜用改性聚氨酯树脂固定而成者的截面,用微分干涉显微镜进行观察并测定。

[0206] 6) 雾度(%)

[0207] 依据JIS K 7105、在23°C下进行测定。用雾度计(日本电色工业株式会社制、300A)进行测定。需要说明的是,测定进行2次,求出其平均值。

[0208] 7) 拉伸模量(GPa)

[0209] 依据JIS K 7127进行测定。用剃刀沿薄膜的纵向和宽度方向切出宽度10mm、长度180mm的试样,作为试样。在23°C、65%RH的气氛下放置12小时后,测定如下:在23°C、65%RH的气氛下、在卡盘间距100mm、拉伸速度200mm/分钟的条件下进行,使用5次测定结果的平均值。作为测定装置,使用株式会社岛津制作所制Autograph AG5000A。

[0210] 8) 热收缩率

[0211] 依据JISZ1712,用以下方法进行测定。将薄膜沿薄膜的纵向、宽度方向分别切割成宽20mm、长200mm,悬挂于150°C的热风烘箱中,加热5分钟。测定加热后的长度,以收缩了的长度相对于原始长度的比例求出热收缩率。

[0212] 9) 润湿张力(mN/m)

[0213] 依据K 6768:1999,将薄膜在23°C、相对湿度50%下熟化24小时后,按照下述步骤测定薄膜的表面层(B)、和表面层(C)的表面。

[0214] 步骤1)

[0215] 测定在温度23°C,相对湿度50%的标准试验室气氛(参照JIS K 7100)下进行。

[0216] 步骤2)

[0217] 将试验片放置在手涂机(4.1)的基板上,在试验片上滴加几滴试验用混合液,立即拉开线棒进行扩展。

[0218] 使用棉签或刷子扩展试验用混合液的情况下,液体迅速地扩展至至少6cm²以上的面积。液体的量设为不产生积存且形成薄层的程度。

[0219] 润湿张力的判定如下:在明亮处观察试验用混合液的液膜,在3秒后的液膜的状态下进行。以不产生液膜破裂的状态,保持涂布时的状态3秒以上时变得润湿。润湿保持3秒以上的情况下,进而,接着进入表面张力高的混合液,另外相反地在3秒以下液膜破裂的情况下,进入下一个表面张力低的混合液。

[0220] 重复该操作,选择可以在3秒内使试验片的表面准确地润湿的混合液。

[0221] 步骤3)

[0222] 各试验中,使用新的棉签。对于刷子或线棒,残留的液体由于蒸发而改变组成和表

面张力,因此,每次使用时用甲醇清洗并干燥。

[0223] 步骤4)

[0224] 至少进行3次选择可以在3秒内使试验片的表面润湿的混合液的操作。报告如此选出的混合液的表面张力作为薄膜的润湿张力。

[0225] 10) 表面电阻值 ($\text{Log } \Omega$)

[0226] 依据JIS K6911,将薄膜以23°C熟化24小时后,对薄膜的表面层(B)面进行测定。

[0227] 10) 马氏硬度 (N/mm^2)

[0228] 将得到的薄膜切成约2cm见方,用粘合剂将测定面的相反面固定在厚度约1mm的玻璃板上后,在23°C、50%RH的气氛下放置12小时进行湿度调节。测定面设为表面层(B)和表面层(C)。对于该试样,用动态超微小硬度计(岛津制作所制的“DUH-211”,根据依据ISO14577-1(2002)的方法,在下述测定条件下进行测定。改变薄膜的位置进行10次测定,求出去除最大和最小后的8个点的平均值。

[0229] <测定条件>

[0230] (设定)

[0231] • 测定环境:温度23°C • 相对湿度50%

[0232] • 试验模式:负载-卸载试验

[0233] • 使用压头:棱间角115度、三角锥压头

[0234] • 压头弹性模量: $1.140 \times 10^6 \text{N/mm}^2$

[0235] • 压头泊松比:0.07

[0236] • Cf-Ap,As校正:有

[0237] (条件)

[0238] • 试验力:0.10mN

[0239] • 负载速度:0.0050mN/秒

[0240] • 负载保持时间:5秒

[0241] • 卸载保持时间:0秒

[0242] 11) 突起数

[0243] 得到的薄膜的表面层(B)和表面层(C)的在表面积 $2000\mu\text{m}^2$ 中500nm以上的突起数如下计算:使用三维粗糙度计(株式会社小坂研究所制、型号ET-30HK),在触针压20mg下,在X方向的测定长度1mm、送入速度 $100\mu\text{m}/\text{秒}$ 、Y方向的送入间距 $2\mu\text{m}$ 下,进行收藏线数99条、高度方向倍率20000倍、截断 $80\mu\text{m}$ 的测定,算出自基准高度的高度,计算500nm以上的突起数。

[0244] 突起数分别进行3次试行,用其平均值进行评价。

[0245] 12) 算术平均粗糙度 (Ra) (nm)

[0246] 得到的薄膜的表面层(B)上和表面层(C)表面的算术平均粗糙度(Ra)用扫描型探针显微镜(岛津制作所制“SPM-9700”)而测定。在动态模式下,在X、Y方向的测定长度均为 $2\mu\text{m}$ 的范围内进行测定,将得到的图像校正(斜率、直线拟合、噪声线除去)后,依据JIS-B0601(1994)中记载的算术平均粗糙度的定义而求出。

[0247] 13) 表面电阻值 ($\text{Log } \Omega$)

[0248] 依据JIS K6911,将薄膜在23°C下熟化24小时后,测定薄膜的表面层(B)面。

[0249] 14) 薄膜卷褶皱评价

[0250] 将制膜的双轴取向聚丙烯薄膜以宽度600mm、卷长1500m卷取,以下述基准,以目视进行位于辊表层的褶皱的评价并判定。将◎、○记作合格。

[0251] ◎:无褶皱。

[0252] ○:虽然有弱的褶皱,但如果对引出的薄膜施加张力5N/m左右,则褶皱消失。

[0253] △:虽然有弱的褶皱,但如果对引出的薄膜施加张力20N/m左右,则褶皱消失。

[0254] ×:有强的褶皱,即使对引出的薄膜施加张力20N/m左右,褶皱也不消失。

[0255] 15) 涂布适合性评价

[0256] 使丁二醇乙烯醇共聚物(日本合成化学工业株式会社制、Nichigo-G-polymer-0KS-8049)溶解于异丙醇15%水溶液,配制固体成分浓度5%的涂布液。使配制好的涂布液滴落到从薄膜卷切下的薄膜的表面层(B)上、和表面层(C)上,用迈耶棒#3,以成为干式 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 的涂布量的方式进行涂布。之后在干燥机中使溶液充分挥发,以目视进行涂布层的缩孔的评价。将判定◎、○记作合格。

[0257] ◎:无涂布层的缩孔

[0258] ○:9成无涂布层的缩孔,但有稍微小的缩孔

[0259] △:局部有涂布层的缩孔,无涂布缩孔的比例低于9成

[0260] ×:涂布层的缩孔位于整面

[0261] 16) 铝蒸镀膜密合评价

[0262] 在从薄膜卷放出的薄膜的表面层(B)和表面层(C)上,使用小型真空蒸镀装置(ULVAC机工株式会社制、VWR-400/ERH),以铝膜厚成为30nm的方式进行蒸镀。在得到的蒸镀薄膜的蒸镀面上,使用Nichiban Company Limited制Cellotape(注册商标)宽18mm,根据 90° 剥离法,评价铝蒸镀膜的密合状态。将判定○记作合格。

[0263] ○:无铝蒸镀膜的剥离

[0264] △:局部有铝蒸镀膜的剥离

[0265] ×:在整面有铝蒸镀膜的剥离

[0266] (原料树脂)

[0267] 将下述实施例、比较例中使用的聚丙烯系树脂原料的详细情况、薄膜制膜条件示于表1~3。

[0268] 作为抗粘连剂使用的有机硅颗粒的母料如下:作为聚丙烯树脂,使用表1所示的 $M_n=56000$ 、 $M_w=310000$ 、 $MFR=2.5\text{g}/10\text{分钟}$ 、内消旋五单元组分率[mmmm]=94.8%的丙烯均聚物(Japan Polypropylene Corporation制Novatec(注册商标)PP“FL203D”:共聚单体量为0mol%;以下简记作“PP-1”),作为抗粘连剂使用的有机硅颗粒设为粒径 $2.0\mu\text{m}$ 、抗粘连剂含量设为50000ppm。另外,表2记载的二氧化硅颗粒的母料设为粒径 $2.7\mu\text{m}$ 、抗粘连剂含量设为50000ppm。

[0269] [表1]

[0270]

聚丙烯系树脂	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5
原料单体	丙烯	丙烯	丙烯	丙烯、乙烯	丙烯
原料种类	FL203D	FS2012	FLX80E4	WFX4M	F300SP
树脂立构规整性(内消旋五单元组分率(%))	94.8	99.2	98.9	无法测定	93.8
乙烯共聚量(摩尔%)	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0
分子量(Mw)	310,000	320,000	240,000	220,000	310,000
分子量(Mn)	56,000	81,000	65,000	80,000	59,000
分子量分布(Mw/Mn)	5.6	4.0	3.7	2.7	5.3
MFR(g/10分钟、230°C、2.16kgf)	2.5	2.2	7.5	7.0	3.2
DSC 熔融峰温度(°C)	160.8	162.7	162.4	125.3	158.6
DSC 熔融峰面积(J/g)	99.2	93.0	94.6	64.3	92.6

[0271] [表2]

母料	A	B
母料的制品名	EX-5N00706H	FTX0627G
母料中的抗粘连剂	有机硅颗粒	二氧化硅颗粒
[0272] 抗粘连剂的平均粒径 (μm)	2.0	2.7
母料中的抗粘连剂含量 (重量 ppm)	50,000	50,000
母料中的聚丙烯树脂的 MFR(g/10分钟, 230°C、2.16kgf)	2.5	2.5

[0273] [表3]

薄膜制膜条件	a	b	c
[0274] 熔融树脂温度 (°C)	250	250	250
冷却辊温度 (°C)	40	30	30
纵向拉伸倍率 (倍)	4.5	4.5	4.5
纵向拉伸温度 (°C)	125	125	125
宽度方向拉伸倍率 (倍)	8.2	8.2	8.2
宽度方向拉伸预热温度 (°C)	167	168	175
宽度方向拉伸温度 (°C)	163	155	166
热定型温度 (°C)	169	165	171
宽度方向松弛率 (%)	6.7	6.7	6.7

[0275] (实施例1)

[0276] 基材层 (A) 中使用: 将表1所示的 $M_n=81000$ 、 $M_w=320000$ 、 $MFR=2.2\text{g}/10\text{分钟}$ 、内消旋五单元组分率 [mmmm] = 99.2% 的丙烯均聚物 (住友化学株式会社制 PP“FS2012”: 共聚单体量为 0mol%) ; 以下简记作“PP-2”) 以 30.0 重量% 的比例、 $M_n=65000$ 、 $M_w=240000$ 、 $MFR=7.5\text{g}/10\text{分钟}$ 、内消旋五单元组分率 [mmmm] = 98.9% 的丙烯均聚物 (住友化学株式会社制 PP“FLX80E4”: 共聚单体量为 0mol%) ; 以下简记作“PP-3”) 以 70.0 重量% 的比例配混而成者。

[0277] 另外, 表面层 (B) 中使用: 将 $M_n=59000$ 、 $M_w=310000$ 、 $MFR=5.3\text{g}/10\text{分钟}$ 的丙烯聚合物 (Prime Polymer Co., Ltd. 制 Primepolypro“F-00SP”: 简记作“PP-5”) 以 96.0 重量% 的比例、表2所示的母料A以 4.0 重量% 的比例配混而成者。

[0278] 另外, 表面层 (C) 中使用: 将表1所示的 $M_n=80000$ 、 $M_w=220000$ 、 $MFR=7.0\text{g}/10\text{分钟}$ 的丙烯-乙烯共聚物 (Japan Polypropylene Corporation 制 Wintec (注册商标) PP“WFX4M”: 简记作“PP-4”) 以 52.0 重量% 的比例、PP-1 以 45.0% 的比例、表2所示的母料A以重量 3.0% 的比例配混而成者。

[0279] 将基材层 (A) 用 45mm 挤出机、表面层 (B) 用 25mm 挤出机、表面层 (C) 用 20mm 挤出机、分别使原料树脂以 250°C 熔融, 从 T 模头以片状共挤出, 以 40°C 的冷却辊与表面层 (B) 接触的方式进行冷却固化后, 以 125°C、沿纵向 (MD) 拉伸至 4.5 倍。然后在拉幅机内, 将薄膜宽度方向 (TD) 两端用夹具夹持, 以 167°C 预热后, 以 163°C 沿宽度方向 (TD) 拉伸至 8.2 倍, 边沿宽度

方向(TD)松弛6.7%,边以169°C进行热定型。将此时的制膜条件作为制膜条件a。

[0280] 如此,得到了表面层(B)/基材层(A)/表面层(C)的构成的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0281] 使用SOFTAL Corona&Plasma GmbH公司制的电晕处理机,在施加电流值:0.75A的条件下,对双轴取向聚丙烯薄膜的表面层(B)和表面层(C)的表面实施电晕处理后,用卷绕机卷取。得到的薄膜的厚度为20 μm (表面层(B)/基材层(A)/表面层(C)的厚度为1.0 μm /17.7 μm /1.3 μm)。

[0282] (实施例2)

[0283] 表面层(B)中使用:将表2所示的母料A以3.0重量%的比例、表1所示的聚丙烯均聚物PP-5以97.0重量%的比例配混而成者。

[0284] 另外,表面层(C)中使用:将表2所示的母料A以4.0重量%的配方、表1所示的聚丙烯均聚物PP-5以44.0重量%的配方、表1所示的乙烯共聚聚丙烯聚合物PP-4以52.0重量%的配方制成者,除此之外,设为与实施例1相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0285] (实施例3)

[0286] 以基材层(A)的厚度成为17.2 μm 、表面层(B)的厚度成为1.0 μm 、表面层(C)的厚度成为1.8 μm 的方式,调整树脂自挤出机的排出量,除此之外,设为与实施例1相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0287] (实施例4)

[0288] 基材层(A)中使用:表1所示的聚丙烯均聚物PP-1 100重量%。

[0289] 另外,表面层(B)中使用:将表1所示的聚丙烯均聚物PP-5以96.0重量%的比例、表2所示的母料A以4.0重量%的比例配混而成者。

[0290] 另外,表面层(C)中使用:将表1所示的乙烯共聚聚丙烯聚合物PP-4以52.0重量%的比例、表1所示的聚丙烯均聚物PP-1以45.0%的比例、表2所示的母料A以重量3.0%的比例配混而成者。

[0291] 将基材层(A)用45mm挤出机、表面层(B)用25mm挤出机、表面层(C)用20mm挤出机、分别使原料树脂以250°C熔融,从T模头以片状共挤出,以30°C的冷却辊与表面层(B)接触的方式进行冷却固化后,以125°C、沿纵向(MD)拉伸至4.5倍。然后在拉幅机内,将薄膜宽度方向(TD)两端用夹具夹持,以168°C预热后,以155°C沿宽度方向(TD)拉伸至8.2倍,边沿宽度方向(TD)松弛6.7%,边以165°C进行热定型。将此时的制膜条件作为制膜条件b。

[0292] 如此,得到了表面层(B)/基材层(A)/表面层(C)的构成的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0293] 使用SOFTAL Corona&Plasma GmbH公司制的电晕处理机,在施加电流值:0.75A的条件下,对双轴取向聚丙烯薄膜的表面层(B)和表面层(C)的表面实施电晕处理后,用卷绕机卷取。得到的薄膜的厚度为20 μm (表面层(B)/基材层(A)/表面层(C)的厚度为1.0 μm /17.7 μm /1.3 μm)。

[0294] (实施例5)

[0295] 表面层(B)中使用:将表2所示的母料A以3.0重量%的比例、表1所示的聚丙烯均聚物PP-5以97.0重量%的比例配混而成者。

[0296] 另外,表面层(C)中使用:将表2所示的母料A以4.0重量%的配方、表1所示的聚丙烯均聚物PP-5以44.0重量%的配方、表1所示的乙烯共聚聚丙烯聚合物PP-4以52.0重量%的配方制成者,除此之外,设为与实施例4相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0297] (比较例1)

[0298] 表面层(B)中使用:将表1所示的聚丙烯均聚物PP-1以43.2重量%的比例、表1所示的乙烯共聚聚丙烯聚合物PP-3以52.0重量%的比例、表2所示的母料B以4.8重量%的比例配混而成者,表面层(C)中使用:表2所示的母料B 6.4重量%、表1所示的聚丙烯均聚物PP-1 93.6重量%,除此之外,设为与实施例4相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0299] (比较例2)

[0300] 以基材层(A)的厚度成为15.1 μm 、表面层(B)的厚度成为3.9 μm 的方式,调整树脂自挤出机的排出量,除此之外,设为与比较例1相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0301] (比较例3)

[0302] 表面层(B)中使用:将表1所示的聚丙烯均聚物PP-1以45.0重量%的比例、表1所示的乙烯共聚聚丙烯聚合物PP-3以52.0重量%的比例、表2所示的母料B以3.0重量%的比例配混而成者,除此之外,设为与比较例1相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0303] (比较例4)

[0304] 表面层(B)中使用:将表1所示的聚丙烯均聚物PP-1以1.2重量%的比例、表1所示的乙烯共聚聚丙烯聚合物PP-3以94.0重量%的比例、表2所示的母料B以4.8重量%的比例配混而成者,除此之外,设为与比较例1相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0305] (比较例5)

[0306] 将薄膜制膜条件变更为下述,除此之外,设为与比较例4相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0307] 将基材层(A)用45mm挤出机、表面层(B)用25mm挤出机、第2表面层(B)用20mm挤出机、分别使原料树脂以250 $^{\circ}\text{C}$ 熔融,从T模头以片状共挤出,以30 $^{\circ}\text{C}$ 的冷却辊与表面层(B)接触的方式进行冷却固化后,以125 $^{\circ}\text{C}$ 沿纵向(MD)拉伸至4.5倍。然后在拉幅机内,将薄膜宽度方向(TD)两端用夹具夹持,以175 $^{\circ}\text{C}$ 预热后,以166 $^{\circ}\text{C}$ 沿宽度方向(TD)拉伸至8.2倍,边沿宽度方向(TD)松弛6.7%,边以171 $^{\circ}\text{C}$ 进行热定型。

[0308] 将此时的制膜条件作为制膜条件c。

[0309] (比较例6)

[0310] 表面层B中PP-1以95.2重量%的比例、母料B以4.8重量%的比例配混,除此之外,设为与比较例1相同的条件,得到了20 μm 的双轴取向聚丙烯薄膜。

[0311] 将上述实施例、比较例中使用的薄膜的原料·制造方法、物性示于表4-1、表4-2、表5-1、表5-2。

[0312] [表4-1]

[0313]

				实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
基材层(A)	原料	PP-1	重量%	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0
		PP-2	重量%	30.0	30.0	30.0	0.0	0.0
		PP-3	重量%	70.0	70.0	70.0	0.0	0.0
		PP-4	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-5	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		抗静电剂	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		抗粘连剂含量	重量ppm	0	0	0	0	0
		内消旋五单元组分率	%	99.0	99.0	99.0	94.8	94.8
		MFR	g/10分钟	5.9	5.9	5.9	2.5	2.5
		厚度			μm	17.7	17.7	17.2
表面层(B)	原料	PP-1	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-2	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-3	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-4	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-5	重量%	96.0	97.0	96.0	96.0	97.0
		含抗粘连剂的母料	重量%	4.0	3.0	4.0	4.0	3.0
		母料种类	-	A	A	A	A	A
		抗粘连剂含量	重量ppm	2000	1500	2000	2000	1500
		内消旋五单元组分率	%	93.8	93.8	93.8	93.8	93.8
		MFR	g/10分钟	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
厚度			μm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
表面处理				电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理
表面层(C)	原料	PP-1	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-2	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-3	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-4	重量%	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0
		PP-5	重量%	45.0	44.0	45.0	45.0	44.0
		含抗粘连剂的母料	重量%	3.0	4.0	3.0	3.0	4.0
		母料种类	-	A	A	A	A	A
		抗粘连剂含量	重量ppm	1500	2000	1500	1500	2000
		内消旋五单元组分率	%	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定
		MFR	g/10分钟	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
厚度			μm	1.3	1.3	1.8	1.3	1.3
表面处理				电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理
薄膜中的配混量	PP-1	重量 %	0.00	0.00	0.00	88.50	88.50	
	PP-2	重量 %	26.55	26.55	25.80	0.00	0.00	
	PP-3	重量 %	61.95	61.95	60.20	0.00	0.00	
	PP-4	重量 %	3.38	3.38	4.68	3.38	3.38	
	PP-5	重量 %	7.73	7.71	8.85	7.73	7.71	
	抗静电剂	重量 %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	含抗粘连剂的母料	重量 %	0.40	0.41	0.47	0.40	0.41	
	抗粘连剂含量	ppm	198	205	235	198	205	
制膜条件(参照表3)				a	a	a	b	b

[0314] [表4-2]

[0315]

			比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	
基材层(A)	原料	PP-1	重量%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		PP-2	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-3	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-4	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-5	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		抗静电剂	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		抗粘连剂含量	重量ppm	0	0	0	0	0	0
		内消旋五单元组分率	%	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8
		MFR	g/10分钟	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
厚度		μm	17.7	15.1	17.7	17.7	17.7	17.7	
表面层(B)	原料	PP-1	重量%	43.2	43.2	45.0	1.2	43.2	95.2
		PP-2	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-3	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-4	重量%	52.0	52.0	52.0	94.0	52.0	0.0
		PP-5	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		含抗粘连剂的母料	重量%	4.8	4.8	3.0	4.8	4.8	4.8
		母料种类	-	B	B	B	B	B	B
		抗粘连剂含量	重量ppm	2400	2400	1500	2400	2400	2400
		内消旋五单元组分率	%	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定
		MFR	g/10分钟	4.9	4.9	4.9	6.8	4.9	2.5
厚度		μm	1.3	3.9	1.3	1.3	1.3	1.3	
表面处理			电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理	电晕处理	
表面层(C)	原料	PP-1	重量%	93.6	93.6	93.6	93.6	93.6	93.6
		PP-2	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-3	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-4	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		PP-5	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		含抗粘连剂的母料	重量%	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
		母料种类	-	B	B	B	B	B	B
		抗粘连剂含量	重量ppm	3200	3200	3200	3200	3200	3200.0
		内消旋五单元组分率	%	#REF!	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8
		MFR	g/10分钟	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
厚度		μm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
表面处理			无处理	无处理	无处理	无处理	无处理	无处理	
薄膜中的配混量		PP-1	重量%	95.98	88.60	96.11	93.28	95.98	99.37
		PP-2	重量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		PP-3	重量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		PP-4	重量%	3.38	10.14	3.38	6.11	3.38	0.00
		PP-5	重量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		抗静电剂	重量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		含抗粘连剂的母料	重量%	0.63	1.26	0.52	0.63	0.63	0.63
		抗粘连剂含量	ppm	316	626	258	316	316	316
制膜条件(参照表3)			b	b	b	b	c	b	

[0316] [表5-1]

[0317]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
厚度	20	20	20	20	20
雾度	2.0	1.8	2.5	2.4	2.6
拉伸模量 (纵向)	2.2	2.3	2.0	2.2	2.3
拉伸模量 (横向)	4.3	4.3	4.1	4.5	4.4
150°C 热收缩率 (纵向)	4.7	4.5	5.2	9.3	10.1
150°C 热收缩率 (横向)	6.3	6.6	7.5	17.3	18.4
500nm 以上的突起数 (表面层B)	148	150	150	145	148
500nm 以上的突起数 (表面层C)	103	96	75	104	126
润湿张力 (表面层B)	41	41	41	41	41
润湿张力 (表面层C)	41	41	43	41	42
马氏硬度 (表面层B)	271	281	269	283	295
马氏硬度 (表面层C)	222	235	210	224	231
表面电阻值 (B层)	16.3	16.1	16.3	15.8	15.9
算术平均粗糙度Ra (B层)	2.5	2.5	2.4	2.5	2.3
算术平均粗糙度Ra (C层)	4.8	4.9	5.2	5.1	4.8
卷褶皱评价	◎、○、△、×	◎	○	◎	◎
涂布适合性评价 (B层)	◎、○、△、×	◎	◎	○	◎
涂布适合性评价 (C层)	◎、○、△、×	◎	◎	◎	◎
铝蒸镀膜密合评价 (B层)	○、△、×	○	○	○	○
铝蒸镀膜密合评价 (C层)	○、△、×	○	○	○	○

[0318]

[表5-2]

[0319]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
厚度	20	20	20	20	20	20
雾度	2.7	2.8	2.6	2.9	6.2	2.3
拉伸模量(纵向)	2.3	2.2	2.2	2.5	2.4	2.3
拉伸模量(横向)	4.6	4.5	4.7	4.8	4.9	4.6
150°C热收缩率(纵向)	8.7	10.8	10.0	10.1	8.0	9.1
150°C热收缩率(横向)	16.8	18.5	21.7	19.8	13.7	18.2
500nm以上的突起数(表面层B)	78	72	45	62	102	38
500nm以上的突起数(表面层C)	125	132	129	122	128	139
润湿张力(表面层B)	43	43	42	43	41	39
润湿张力(表面层C)	30以下	30以下	30以下	30以下	30以下	30以下
马氏硬度(表面层B)	240	235	220	220	250	290
马氏硬度(表面层C)	300	290	280	290	310	300
表面电阻值(B层)	15.2	15.4	15.5	15.5	15.3	15.4
算术平均粗糙度Ra(B层)	4.3	4.8	4.1	5.0	5.2	2.2
算术平均粗糙度Ra(C层)	2.2	2.3	2.5	2.2	2.2	2.1
卷褶皱评价	○	×	△	×	○	×
涂布适合性评价(B层)	○	○	○	○	○	×
涂布适合性评价(C层)	×	×	×	×	×	×
铝蒸镀膜密合评价(B层)	△	△	△	△	△	×
铝蒸镀膜密合评价(C层)	×	×	×	×	×	×

[0320] 实施例1~5中得到的双轴取向聚丙烯薄膜在薄膜卷中无褶皱,是优异的。另外,没有铝蒸镀层的剥离,也没有涂布液的缩孔,密合性优异。

[0321] 与此相对,比较例1~6的薄膜的卷的卷绕品质和/或密合性、状态均差。

[0322] 产业上的可利用性

[0323] 对于本发明的双轴取向聚丙烯薄膜,不会有损双轴取向聚丙烯薄膜原本所具有的优异的透明性、机械特性,薄膜的卷绕品质优异,且与蒸镀层、涂层、和其他构件薄膜的层压中的粘接剂层的密合性优异。

[0324] 因此,适于加工坯料。可以用于点心等中使用的食品包装用、标签、工业用薄膜等。另外,可以廉价地制造薄膜,因此,产业上是有益的。