(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월25일
(11) 등록번호 10-2733740
(24) 등록일자 2024년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/32 (2006.01) *B32B 37/15* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/32 (2021.01)
B32B 37/153 (2020.08)
(21) 출원번호 10-2022-7003127
(22) 출원일자(국제) 2020년08월07일
심사청구일자 2022년01월27일
(85) 번역문제출일자 2022년01월27일
(65) 공개번호 10-2022-0079514
(43) 공개일자 2022년06월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/030325
(87) 국제공개번호 WO 2021/025142
국제공개일자 2021년02월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-146846 2019년08월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000159949 A*
JP2006143975 A*
JP10168251 A*
JP2011236357 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 프라임 폴리머
일본 도쿄도 주오쿠 야에수 2초메 2반 1고
(72) 발명자
기무라 도쿠타로
일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키가이샤 프 라임 폴리머 내
시미즈 히로키
일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키가이샤 프 라임 폴리머 내
무라카미 도모야
일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키가이샤 프 라임 폴리머 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 **프로필렌계 중합체 조성물, 무연신 필름 및 적층체**

(57) 요 약

[과제] 종래의 무연신 필름에 비해 강성이 우수한 무연신 필름을 형성 가능한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공한다.

[해결 수단] 특정한 프로필렌계 중합체(A)와, 융점이 120~170℃이고, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 1.5dl/g 초과 5.0dl/g 이하인 프로필렌계 중합체(B)를 함유하며, 상기 프로필렌계 중합체(A) 및 상기 프로필렌계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대해서, 상기 프로필렌계 중합체(A)의 함유량이 2~30질량부이고, 상기 프로필렌계 중합체(B)의 함유량이 70~98질량부인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 중합체 조성물.

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 23/12 (2013.01)
B32B 2270/00 (2013.01)
B32B 2439/70 (2013.01)
B32B 2439/80 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 10～12dl/g의 범위에 있는 프로필렌계 중합체(a1)을 20～50질량%, 및 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 0.5～1.5dl/g의 범위에 있는 프로필렌계 중합체(a2)를 50～80질량%〔단, 프로필렌계 중합체(a1)과 프로필렌계 중합체(a2)의 합계량을 100질량%로 한다.〕 포함하는 프로필렌계 중합체(A)와,

융점이 120～170℃이고, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 1.5dl/g 초과 5.0dl/g 이하인 프로필렌계 중합체(B)를 함유하며,

상기 프로필렌계 중합체(A) 및 상기 프로필렌계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대해서, 상기 프로필렌계 중합체(A)의 함유량이 2～30질량부이고, 상기 프로필렌계 중합체(B)의 함유량이 70～98질량부인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 중합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물로 이루어지는 무연신 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

두께가 200㎛ 미만인 무연신 필름.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체(A)의, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.01～5g/10분인 무연신 필름.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체(A)가, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포 곡선으로 둘러싸이는 영역의 전체 면적에서 차지하는, 분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 면적 비율이 7% 이상인 무연신 필름.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체(A)가, GPC에 의해 측정된 분자량 분포 곡선이 2개의 피크를 갖고, 고분자량측의 피크 분자량 MH와 저분자량측의 피크 분자량 ML의 비(MH/ML)가 50 이상인 무연신 필름.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체(A)가, GPC에 의해 측정된 분자량 분포 곡선의 저분자량측의 피크 분자량 ML이 10만 이하인 무연신 필름.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체(B)의, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1～10g/10분인 무

연신 필름.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체(B)의, GPC에 의해 측정되는 분자량 분포(Mw/Mn)가 4.0 이상인 무연신 필름.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌계 중합체 조성물의, GPC에 의해 측정된 분자량 분포(중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn))가 5.0 이상인 무연신 필름.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

피시아이(FE) 카운터를 이용하여 측정되는, 단위 면적(3000cm^2)당의 개수로 환산한 FE 개수가 100개 이하인 무연신 필름.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

아베 굴절계를 이용하여, 온도 23℃, 측정 파장 D선(589nm)에서 측정되는 면 배향도($\Delta n\rho$)가 0.003 이상인 무연신 필름.

청구항 13

제 2 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 무연신 필름을 갖는 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프로필렌계 중합체 조성물, 무연신 필름 및 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프로필렌계 중합체는, 각종 성형체의 재료로서 널리 사용되고 있고(예를 들면, 특허문헌 1~4 참조), 성형 방법이나 용도에 따라서 요구되는 특성도 상이해진다. 예를 들면, 프로필렌계 중합체로 이루어지는 필름은, 우수한 강성 등의 기계 물성이나, 광택 등의 광학적 특성을 살려, 식품이나 잡화의 포장용 필름으로서 널리 이용되고 있다. 무연신 폴리프로필렌 필름(예를 들면, 특허문헌 5~7 참조)은, 강성 및 내열성의 균형이 우수한 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제 공개 제1999/007752호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2005/097842호

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2001-302858호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2006-045446호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허공개 2002-265712호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허공개 2005-320359호 공보

(특허문헌 0007) 일본 특허공개 2011-236357호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 무연신 폴리프로필렌 필름은, 전술한 바와 같이 강성 및 내열성의 균형이 우수하기는 하지만, 기재로서 일반적으로 사용되는 2축 연신 폴리프로필렌 필름이나 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 등과 비교하면, 강성이 충분하지는 않는 경우가 있다. 본 발명은, 종래의 무연신 필름에 비해 강성이 우수한 무연신 필름을 형성 가능한 프로필렌계 중합체 조성물, 강성이 우수한 무연신 필름, 및 상기 무연신 필름을 갖는 적층체를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명자들은, 예의 검토를 거듭한 결과, 이하에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0006] [1] 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 10~12dl/g의 범위에 있는 프로필렌계 중합체(a1)을 20~50질량%, 및 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 0.5~1.5dl/g의 범위에 있는 프로필렌계 중합체(a2)를 50~80질량%〔단, 프로필렌계 중합체(a1)과 프로필렌계 중합체(a2)의 합계량을 100질량%로 한다.〕 포함하는 프로필렌계 중합체(A)와, 융점이 120~170℃이고, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 1.5dl/g 초과 5.0dl/g 이하인 프로필렌계 중합체(B)를 함유하며, 상기 프로필렌계 중합체(A) 및 상기 프로필렌계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대해서, 상기 프로필렌계 중합체(A)의 함유량이 2~30질량부이고, 상기 프로필렌계 중합체(B)의 함유량이 70~98질량부인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 중합체 조성물.

[0007] [2] 상기 [1]에 기재된 프로필렌계 중합체 조성물로 이루어지는 무연신 필름.

[0008] [3] 두께가 200㎛ 미만인 상기 [2]에 기재된 무연신 필름.

[0009] [4] 상기 프로필렌계 중합체(A)의, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.01~5g/10분인 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 무연신 필름.

[0010] [5] 상기 프로필렌계 중합체(A)가, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포 곡선으로 둘러싸이는 영역의 전체 면적에서 차지하는, 분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 면적 비율이 7% 이상인 상기 [2]~[4] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0011] [6] 상기 프로필렌계 중합체(A)가, GPC에 의해 측정된 분자량 분포 곡선이 2개의 피크를 갖고, 고분자량측의 피크 분자량 MH와 저분자량측의 피크 분자량 ML의 비(MH/ML)가 50 이상인 상기 [2]~[5] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0012] [7] 상기 프로필렌계 중합체(A)가, GPC에 의해 측정된 분자량 분포 곡선의 저분자량측의 피크 분자량 ML이 10만 이하인 상기 [2]~[6] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0013] [8] 상기 프로필렌계 중합체(B)의, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~10g/10분인 상기 [2]~[7] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0014] [9] 상기 프로필렌계 중합체(B)의, GPC에 의해 측정되는 분자량 분포(Mw/Mn)가 4.0 이상인 상기 [2]~[8] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0015] [10] 상기 프로필렌계 중합체 조성물의, GPC에 의해 측정된 분자량 분포(중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn))가 5.0 이상인 상기 [2]~[9] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0016] [11] 피시아이(FE) 카운터를 이용하여 측정되는, 단위 면적($3000cm^2$)당의 개수로 환산한 FE 개수가 100개 이하인 상기 [2]~[10] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0017] [12] 아베 굴절계를 이용하여, 온도 23℃, 측정 파장 D선(589nm)에서 측정되는 면 배향도(Δnρ)가 0.003 이상인 상기 [2]~[11] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름.

[0018] [13] 상기 [2]~[12] 중 어느 하나에 기재된 무연신 필름을 갖는 적층체.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 종래의 무연신 필름에 비해 강성이 우수한 무연신 필름을 형성 가능한 프로필렌계 중합체 조성물, 강성이 우수한 무연신 필름, 및 상기 무연신 필름을 갖는 적층체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대하여 설명한다.

[0021] 〔프로필렌계 중합체 조성물〕

[0022] 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물은, 각각 이하에 설명하는, 프로필렌계 중합체(A)와, 프로필렌계 중합체(B)를 함유한다.

[0023] 한편, 각 요건의 측정 조건의 상세는, 실시예의 난에 기재한다.

[0024] [프로필렌계 중합체(A)]

[0025] 프로필렌계 중합체(A)는, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 10~12dl/g의 범위에 있는 프로필렌계 중합체(a1)을 20~50질량%, 및 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가 0.5~1.5dl/g의 범위에 있는 프로필렌계 중합체(a2)를 50~80질량%〔단, 프로필렌계 중합체(a1)과 프로필렌계 중합체(a2)의 합계량을 100질량%로 한다.〕 포함한다.

[0026] 이하, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]를 간단히 「극한 점도[η]」라고도 한다. 프로필렌계 중합체(a1) 및 프로필렌계 중합체(a2)의 각각의 질량 분율은, (a1)과 (a2)의 합계량을 기준으로 한다.

[0027] <프로필렌계 중합체(a1)>

[0028] 프로필렌계 중합체(a1)의 극한 점도[η]는, 10~12dl/g의 범위에 있고, 바람직하게는 10.5~11.5dl/g의 범위에 있다. 또한, 프로필렌계 중합체(A)에 있어서의 프로필렌계 중합체(a1)의 질량 분율은, 20~50질량%의 범위에 있고, 바람직하게는 20~45질량%, 보다 바람직하게는 20~40질량%, 더 바람직하게는 22~40질량%의 범위에 있다.

[0029] 프로필렌계 중합체(a1)로서는, 예를 들면, 프로필렌의 단독중합체, 프로필렌과 탄소수 2~8의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)의 공중합체를 들 수 있다. 탄소수 2~8의 α-올레핀으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 1-뷰텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐을 들 수 있다. 이들 α-올레핀으로서는 에틸렌이 바람직하다. α-올레핀은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0030] 프로필렌과 탄소수 2~8의 α-올레핀의 공중합체에 있어서, 프로필렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 통상은 90질량% 이상, 바람직하게는 95질량% 이상, 보다 바람직하게는 98질량% 이상이며, 탄소수 2~8의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 통상은 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하이다. 상기 함유 비율은, ^{13}C-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0031] 프로필렌계 중합체(a1)의 극한 점도[η]가 10~12dl/g의 범위 내이면, 중합체 조성물로부터 얻어지는 필름의 피시아이(FE) 개수를 억제할 수 있는 관점에서 바람직하다. FE 개수의 측정 방법은 후술한다.

[0032] 한편, 프로필렌계 중합체(a1)의 극한 점도[η]가 12dl/g을 초과하면, 필름 성형성이 뒤떨어지고, 필름 표면 외관이 악화되는 경향이 있다. 또한, 프로필렌계 중합체(a1)의 극한 점도[η]가 10dl/g 미만이면, 얻어지는 필름의 강성, 내열성 및 가스 배리어성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0033] 프로필렌계 중합체(a1)의 질량 분율이 20질량% 미만이면, 얻어지는 중합체 조성물의 용융 장력이 불충분해지고, 얻어지는 필름의 강성, 내열성 및 가스 배리어성이 불충분해지는 경향이 있고, 50질량%를 초과하면, 필름 성형시의 외관 불량의 원인이 되는 경향이 있다.

[0034] 프로필렌계 중합체(a1)은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0035] <프로필렌계 중합체(a2)>

[0036] 프로필렌계 중합체(a2)의 극한 점도[η]는, 0.5~1.5dl/g의 범위에 있고, 바람직하게는 0.6~1.5dl/g, 보다 바

람직하게는 0.8~1.5dl/g의 범위에 있다. 또한, 프로필렌계 중합체(A)에 있어서의 프로필렌계 중합체(a2)의 질량 분율은, 50~80질량%의 범위에 있고, 바람직하게는 55~80질량%, 보다 바람직하게는 60~80질량%, 더 바람직하게는 60~78질량%의 범위에 있다.

[0037] 프로필렌계 중합체(a2)로서는, 예를 들면, 프로필렌의 단독중합체, 프로필렌과 탄소수 2~8의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)의 공중합체를 들 수 있다. 탄소수 2~8의 α-올레핀으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 1-뷰텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐을 들 수 있다. 이들 α-올레핀으로서는 에틸렌이 바람직하다. α-올레핀은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0038] 프로필렌과 탄소수 2~8의 α-올레핀의 공중합체에 있어서, 프로필렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 통상은 90질량% 이상, 바람직하게는 93질량% 이상, 보다 바람직하게는 94질량% 이상이며, 탄소수 2~8의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 통상은 10질량% 이하, 바람직하게는 7질량% 이하, 보다 바람직하게는 6질량% 이하이다. 상기 함유 비율은, ^{13}C-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0039] 프로필렌계 중합체(a2)의 극한 점도[η]가 0.5dl/g 미만이면, 얻어지는 중합체 조성물의 용융 장력이 불충분해지고, 또한 얻어지는 필름의 피시아이가 악화되는 경향이 있고, 극한 점도[η]가 1.5dl/g을 초과하면, 점도가 높아, 필름 성형성이 악화되는 경향이 있다.

[0040] 프로필렌계 중합체(a2)의 질량 분율이 50질량% 미만이면, 필름 성형 시의 외관 불량의 원인이 되는 경향이 있고, 80질량%를 초과하면, 얻어지는 중합체 조성물의 용융 장력이 불충분해지고, 또한 얻어지는 필름의 강성, 내열성 및 가스 배리어성이 불충분해지는 경향이 있다.

[0041] 프로필렌계 중합체(a2)는 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0042] <첨가제>

[0043] 프로필렌계 중합체(A)에는, 필요에 따라서, 산화 방지제, 중화제, 난연제, 결정핵제 등의 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제는 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다. 첨가제의 비율은 특별히 제한되지 않고, 적절히 조절하는 것이 가능하다.

[0044] <프로필렌계 중합체(A)의 물성>

[0045] 프로필렌계 중합체(A)는, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가, 바람직하게는 0.01~5g/10분, 보다 바람직하게는 0.05~4g/10분, 더 바람직하게는 0.1~3g/10분의 범위에 있다. 프로필렌계 중합체(A)의 MFR이 상기 범위에 있으면, 필름 성형성이 우수하다.

[0046] 프로필렌계 중합체(A)는, 230℃에서 측정되는 용융 장력(MT)이, 바람직하게는 5~30g, 보다 바람직하게는 7~25g, 더 바람직하게는 10~20g의 범위에 있다. 프로필렌계 중합체(A)의 MT가 상기 범위에 있으면, 필름 성형성이 우수하다.

[0047] 용융 장력(MT)은, 이하의 장치 및 조건에서 측정할 수 있다.

[0048] · 장치: 도요 세이키사제 캐필로그래프 1C(상품명)

[0049] · 온도: 230℃

[0050] · 오리피스: L=8mm, D=2.095mm

[0051] · 압출 속도: 15mm/분

[0052] · 인취 속도: 15m/분

[0053] 프로필렌계 중합체(A)는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포 곡선으로 둘러싸이는 영역의 전체 면적에서 차지하는, 분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 면적 비율(분자량 150만 이상의 고분자량 성분의 질량 비율에 상당한다)이, 바람직하게는 7% 이상, 보다 바람직하게는 10% 이상, 더 바람직하게는 12% 이상이다. 상기 면적 비율의 상한은, 예를 들면 30%, 바람직하게는 25%이다. 상기 고분자량 영역의 면적 비율이 특정한 비율 이상을 차지하고 있다고 하는 것은, 프로필렌계 중합체(A) 중에 분자량 150만 이상의 고분자량 성분이 함유 되어 있는 것을 의미하고 있다. 이 고분자량 성분의 적어도 일부는 극한 점도[η]가 10~12dl/g인 고분자량 성분이다. 따라서, 상기 고분자량 성분의 비율이 상기 범위이면, 중합체 조성물의 용융 장력은 보다 우수한 것이 된다.

[0054] 프로필렌계 중합체(A)는, GPC에 의해 측정된 분자량 분포 곡선이 2개의 피크를 갖는 것이 바람직하다. 여기에서, 고분자량측의 피크 분자량 MH와 저분자량측의 피크 분자량 ML의 비(MH/ML)는, 바람직하게는 50 이상, 보다 바람직하게는 70 이상, 더 바람직하게는 90 이상이다. 비(MH/ML)의 상한은, 예를 들면 500, 바람직하게는 300이다. 분자량 분포 곡선이 2개의 피크를 갖고, MH/ML이 특정한 값 이상이 된다고 하는 것은, 중합체에 있어서의 고분자량 성분의 함유량이 많고, 그 극한 점도[η]도 높은 것을 나타낸다. 따라서, 이와 같은 태양의 프로필렌계 중합체(A)는, 용융 장력의 향상, 필름으로 한 경우의 강성, 내열성의 향상에 기여한다.

[0055] 프로필렌계 중합체(A)는, GPC에 의해 측정된 분자량 분포 곡선의 상기 저분자량측의 피크 분자량 ML이, 점성, 필름 성형성의 관점에서, 바람직하게는 10만 이하, 보다 바람직하게는 8만 이하, 더 바람직하게는 5만 이하이다.

[0056] 프로필렌계 중합체(A)는, FE 개수가, 통상은 100개 이하, 바람직하게는 70개 이하, 보다 바람직하게는 50개 이하이다. FE 개수가 100개를 초과하면, 필름의 외관이 불량이 되는 경우가 있다. 프로필렌계 중합체(A)의 FE 개수를 상기 범위 내로 함으로써, 외관이 양호한 필름이 얻어진다.

[0057] FE 개수는, 이하와 같이 해서 측정된다. 프로필렌계 중합체(A)로부터, 25㎜Φ의 T 다이 제막기로 제막한 두께 50㎛의 필름을 얻는다. 상기 필름에 대하여, 피시아이(FE) 카운터를 이용하여 100㎛ 이상의 크기의 FE 개수를 측정하고, 단위 면적(3000cm^2)당의 개수로 환산한다.

[0058] <프로필렌계 중합체(A)의 제조 방법>

[0059] 프로필렌계 중합체(A)의 제조 방법으로서는, 여러 가지 공지된 제조 방법을 들 수 있고, 예를 들면, 상기 물성을 만족시키는 프로필렌계 중합체(a1) 및 프로필렌계 중합체(a2)를 각각 제조한 후, 프로필렌계 중합체(a1)과 프로필렌계 중합체(a2)를 상기 범위에서 혼합 또는 용융 혼련하여 프로필렌계 중합체(A)를 얻는 방법(1); 상기 물성을 만족시키는 프로필렌계 중합체(a1) 및 프로필렌계 중합체(a2)를 1개의 중합계 혹은 2개 이상의 중합계에서 제조하여 프로필렌계 중합체(A)를 얻는 방법(2)를 들 수 있다.

[0060] 방법(1)에서는, 예를 들면, 프로필렌계 중합체(a1), 프로필렌계 중합체(a2) 및 필요에 따라서 첨가제 등을 헨셀 믹서, V형 블렌더, 텀블러 블렌더, 리본 블렌더 등을 이용하여 혼합한 후, 단축 압출기, 다축 압출기, 니더, 밴버리 믹서 등을 이용하여 용융 혼련하는 것에 의해, 상기 각 성분이 균일하게 분산 혼합된 고품질의 프로필렌계 중합체(A)를 얻을 수 있다. 용융 혼련 시의 수지 온도는, 통상은 180~280℃, 바람직하게는 200~260℃이다.

[0061] 방법(2)에서는, 2단 이상의 다단 중합에 의해, 상대적으로 고분자량의 프로필렌계 중합체(a1) 및 상대적으로 저분자량의 프로필렌계 중합체(a2)를 포함하는 프로필렌계 중합체(A)를 얻을 수 있다. 얻어진 프로필렌계 중합체(A)에, 필요에 따라서 첨가제를 첨가해도 된다.

[0062] 프로필렌계 중합체(A)의 바람직한 제조 방법으로서는, 상기 방법(2)를 들 수 있고, 예를 들면, 고입체규칙성 폴리프로필렌 제조용 촉매의 존재하에, 프로필렌을 단독으로, 또는 프로필렌과 다른 모노머를 병용하여, 2단 이상의 다단 중합으로 중합시키는 방법을 들 수 있다.

[0063] 구체적으로는, 제1단째의 중합에 있어서, 실질적으로 수소의 비존재하에서, 프로필렌, 또는 프로필렌과 탄소수 2~8의 α-올레핀을 중합시켜, 극한 점도[η]가 10~12dl/g, 바람직하게는 10.5~11.5dl/g인 상대적으로 고분자량의 프로필렌계 중합체(a1)을 프로필렌계 중합체(A) 중의 20~50질량%, 바람직하게는 20~45질량%, 보다 바람직하게는 20~40질량% 제조하고, 제2단째 이후의 중합에 있어서, 상대적으로 저분자량의 프로필렌계 중합체(a2)를 제조한다.

[0064] 제2단째 이후의 중합에 있어서 제조되는, 상대적으로 저분자량의 프로필렌계 중합체(a2)의 극한 점도[η]는, 0.5~1.5dl/g, 바람직하게는 0.6~1.5dl/g, 보다 바람직하게는 0.8~1.5dl/g이다. 한편, 이 극한 점도[η]는, 그 단(段) 단독으로 제조되는 프로필렌계 중합체의 극한 점도[η]이고, 그 단의 전단까지의 프로필렌계 중합체를 포함하는 전체의 극한 점도[η]는 아니다.

[0065] 또한, 제2단째 이후의 중합에 있어서, 최종적으로 얻어지는 프로필렌계 중합체(A)의 MFR이 바람직하게는 0.01~5g/10분, 보다 바람직하게는 0.05~4g/10분, 더 바람직하게는 0.1~3g/10분이 되도록 조정한다.

[0066] 제2단째 이후에서 제조하는 프로필렌계 중합체의 극한 점도[η]의 조정 방법은 특별히 제한되지 않지만, 분자량 조정제로서 수소를 사용하는 방법이 바람직하다.

[0067] 프로필렌계 중합체(a1)과 프로필렌계 중합체(a2)의 제조 순서(중합 순서)로서는, 제1단째에서, 실질적으로 수소

의 비존재하에서 상대적으로 고분자량의 프로필렌계 중합체(a1)을 제조한 후, 제2단째 이후에서, 예를 들면 수소의 존재하에서 상대적으로 저분자량의 프로필렌계 중합체(a2)를 제조하는 것이 바람직하다. 제조 순서를 반대로 할 수도 있지만, 제1단째에서 상대적으로 저분자량의 프로필렌계 중합체(a2)를 제조한 후, 제2단째 이후에서 상대적으로 고분자량의 프로필렌계 중합체(a1)을 제조하기 위해서는, 제1단째의 반응 생성물 중에 포함되는 수소 등의 분자량 조정제를, 제2단째 이후의 중합 개시 전에 한없이 제거할 필요가 있기 때문에, 중합 장치가 복잡해지고, 또한 제2단째 이후의 극한 점도[η]가 오르기 어렵다.

[0068] 다단 중합에 있어서의 각 단의 중합은, 연속적으로 행할 수도 있고, 배치식으로 행할 수도 있지만, 배치식으로 행하는 것이 바람직하다. 배치식에 의한 다단 중합으로 얻어진, 프로필렌계 중합체(a1) 및 프로필렌계 중합체(a2)를 포함하는 프로필렌계 중합체(A)는, 초고분자량 성분인 프로필렌계 중합체(a1)이 양호하게 분산되어 있고, 따라서 강성 및 내열성이 우수한 필름이 얻어진다. 또한, 프로필렌계 중합체(A)를 연속 다단 중합 방법에 의해 제조하는 경우, 체류 시간 분포에 의해 중합 입자간의 조성 불균일이 생겨, 필름의 피시아이가 증가하는 경우가 있지만, 배치식으로 중합하는 것에 의해, 피시아이가 적은 필름을 얻을 수 있다. 따라서, 배치식을 채용하는 것에 의해, 분자량이 높은 프로필렌계 중합체(a1)을 이용하고 있음에도 불구하고, 피시아이가 적은 필름을 얻을 수 있다.

[0069] ≪제조 조건≫

[0070] 프로필렌계 중합체(a1) 및 프로필렌계 중합체(a2)의 제조에 있어서, 프로필렌의 단독중합, 또는 프로필렌과 탄소수 2~8의 α-올레핀의 중합은, 슬러리 중합, 벌크 중합 등, 공지된 방법으로 행할 수 있다. 또한, 후술하는 폴리프로필렌 제조용 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0071] 프로필렌계 중합체(a1)의 제조 조건으로서는, 수소의 비존재하에서, 원료 모노머를, 중합 온도로서, 바람직하게는 20~80℃, 보다 바람직하게는 40~70℃, 중합 압력으로서, 일반적으로 상압~9.8MPa, 바람직하게는 0.2~4.9MPa의 조건하에서 벌크 중합하여 제조하는 것이 바람직하다.

[0072] 프로필렌계 중합체(a2)의 제조 조건으로서는, 원료 모노머를, 중합 온도로서, 바람직하게는 20~80℃, 보다 바람직하게는 40~70℃, 중합 압력으로서, 일반적으로 상압~9.8MPa, 바람직하게는 0.2~4.9MPa, 분자량 조절제로서의 수소가 존재하는 조건하에서 중합하여 제조하는 것이 바람직하다.

[0073] ≪폴리프로필렌 제조용 촉매≫

[0074] 프로필렌계 중합체(a1), 프로필렌계 중합체(a2) 및 프로필렌계 중합체(A)의 제조에 사용할 수 있는 폴리프로필렌 제조용 촉매(이하, 간단히 「촉매」라고도 한다.)는, 예를 들면, 마그네슘, 타이타늄 및 할로젠을 필수 성분으로 하는 고체 촉매 성분과, 유기 알루미늄 화합물 등의 유기 금속 화합물 촉매 성분과, 유기 규소 화합물 등의 전자 공여성 화합물 촉매 성분으로 형성할 수 있지만, 대표적인 것으로서, 이하와 같은 촉매 성분을 사용할 수 있다.

[0075] (고체 촉매 성분)

[0076] 고체 촉매 성분을 구성하는 담체로서는, 금속 마그네슘과, 알코올과, 할로젠 및/또는 할로젠 함유 화합물로부터 얻어지는 담체가 바람직하다.

[0077] 금속 마그네슘으로서는, 과립상, 리본상, 분말상 등의 마그네슘을 이용할 수 있다. 또한, 금속 마그네슘은, 표면에 산화 마그네슘 등의 피복이 생성되어 있지 않은 것이 바람직하다.

[0078] 알코올로서는, 탄소수 1~6의 저급 알코올을 이용하는 것이 바람직하고, 특히, 에탄올을 이용하면, 촉매 성능의 발현을 현저하게 향상시키는 담체가 얻어진다. 알코올의 사용량은, 금속 마그네슘 1몰에 대해서, 바람직하게는 2~100몰, 보다 바람직하게는 5~50몰이다. 알코올은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0079] 할로젠으로서는, 염소, 브로민, 아이오딘이 바람직하고, 아이오딘이 보다 바람직하다. 또한, 할로젠 함유 화합물로서는, $MgCl_2$, MgI_2가 바람직하다. 할로젠 또는 할로젠 함유 화합물의 사용량은, 금속 마그네슘 1그램 원자에 대해서, 할로젠 원자 또는 할로젠 함유 화합물 중의 할로젠 원자가, 통상은 0.0001그램 원자 이상, 바람직하게는 0.0005그램 원자 이상, 더 바람직하게는 0.001그램 원자 이상이다. 할로젠 및 할로젠 함유 화합물은 각각 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0080] 금속 마그네슘과, 알코올과, 할로젠 및/또는 할로젠 함유 화합물을 반응시켜, 담체를 얻는 방법으로서는, 예를 들면, 금속 마그네슘과 알코올과 할로젠 및/또는 할로젠 함유 화합물을, 환류하(예: 약 79℃)에서 수소 가스의

발생이 확인되지 않게 될 때까지(통상 20~30시간) 반응시키는 방법을 들 수 있다. 상기 반응은, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0081] 얻어진 담체를 고체 촉매 성분의 합성에 이용하는 경우, 건조시킨 것을 이용해도 되고, 또한 여과 분별 후 헵테인 등의 불활성 용매로 세정한 것을 이용해도 된다.

[0082] 얻어진 담체는 입상에 가깝고, 게다가 입경 분포가 샤프하다. 더욱이, 입자 하나하나를 취해 봐도, 입형도의 격차는 매우 작다. 이 경우, 하기의 식(I)로 표시되는 구형도(S)가 1.60 미만, 특히 1.40 미만이고, 또한 하기의 식(II)로 표시되는 입경 분포 지수(P)가 5.0 미만, 특히 4.0 미만인 것이 바람직하다.

[0083] $S=(E1/E2)^2 \cdot \cdot \cdot (I)$

[0084] 식(I) 중, E1은 입자의 투영된 윤곽 길이를 나타내고, E2는 입자의 투영 면적과 동등한 원의 둘레 길이를 나타낸다.

[0085] $P=D90/D10 \cdot \cdot \cdot (II)$

[0086] 식(II) 중, D90은 질량 누적 분율이 90%에 대응하는 입자경을 말한다. 즉, D90으로 표시되는 입자경보다 작은 입자군의 질량합이 전체 입자 총질량합의 90%인 것을 나타내고 있다. D10은 질량 누적 분율이 10%에 대응하는 입자경을 말한다.

[0087] 고체 촉매 성분은, 통상, 상기 담체에 적어도 타이타늄 화합물을 접촉시켜 얻어진다. 타이타늄 화합물에 의한 접촉은 복수회로 나누어 행해도 된다. 타이타늄 화합물로서는, 예를 들면, 일반식(III)으로 표시되는 타이타늄 화합물을 들 수 있다.

[0088] $TiX^1_n(OR^1)_{4-n} \cdot \cdot \cdot (III)$

[0089] 식(III) 중, X^1은 할로젠 원자이며, 특히 염소 원자가 바람직하고, R^1은 탄소수 1~10의 탄화수소기이며, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기가 바람직하고, R^1이 복수 존재하는 경우에는 그들은 서로 동일해도 상이해도 되고, n은 0~4의 정수이다.

[0090] 타이타늄 화합물로서는, 구체적으로는, $Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$, $Ti(O\text{-}C_4H_9)_4$, $TiCl(O\text{-}C_2H_5)_3$, $TiCl(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$, $TiCl(O\text{-}C_4H_9)_3$, $TiCl_2(O\text{-}C_4H_9)_2$, $TiCl_2(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_2$, $TiCl_4$를 들 수 있고, $TiCl_4$가 바람직하다.

[0091] 타이타늄 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0092] 고체 촉매 성분은, 통상, 상기 담체에 추가로 전자 공여성 화합물을 접촉시켜 얻어진다. 전자 공여성 화합물로서는, 예를 들면, 프탈산 다이-n-뷰틸을 들 수 있다. 전자 공여성 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0093] 상기 담체에 타이타늄 화합물과 전자 공여성 화합물을 접촉시킬 때에, 사염화 규소 등의 할로젠 함유 규소 화합물을 접촉시킬 수 있다. 할로젠 함유 규소 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0094] 고체 촉매 성분은, 공지된 방법으로 조제할 수 있다. 예를 들면, 펜테인, 헥세인, 헵테인 또는 옥테인 등의 불활성 탄화수소를 용매로서 이용하여, 상기 용매에, 상기의 담체, 전자 공여성 화합물 및 할로젠 함유 규소 화합물을 투입하고, 교반하면서 타이타늄 화합물을 투입하는 방법을 들 수 있다. 통상은, 마그네슘 원자 환산으로 담체 1몰에 대해서 전자 공여성 화합물은, 0.01~10몰, 바람직하게는 0.05~5몰을 가하고, 또한 마그네슘 원자 환산으로 담체 1몰에 대해서 타이타늄 화합물은, 1~50몰, 바람직하게는 2~20몰을 가하고, 0~200℃에서 5분~10시간의 조건, 바람직하게는 30~150℃에서 30분~5시간의 조건에서 접촉 반응을 행하면 된다. 반응 종료 후는, n-헥세인, n-헵테인 등의 불활성 탄화수소를 이용하여, 생성된 고체 촉매 성분을 세정하는 것이 바람직하다.

[0095] 또한, 고체 촉매 성분은, 액상 마그네슘 화합물과 액상 타이타늄 화합물을, 전자 공여성 화합물의 존재하에 접촉시켜 얻어지는 성분이어도 된다. 액상 타이타늄 화합물에 의한 접촉은 복수회로 나누어 행해도 된다.

[0096] 액상 마그네슘 화합물은, 예를 들면, 공지된 마그네슘 화합물 및 알코올을, 바람직하게는 액상 탄화수소 매체의 존재하에 접촉시켜, 액상으로 하는 것에 의해 얻어진다. 마그네슘 화합물로서는, 예를 들면, 염화 마그네슘, 브로민화 마그네슘 등의 할로젠화 마그네슘을 들 수 있다. 알코올로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로

판올, 아이소프로판올, n-뷰탄올, 아이소뷰탄올, 2-에틸헥실 알코올 등의 지방족 알코올을 들 수 있다. 액상 탄화수소 매체로서는, 예를 들면, 헵테인, 옥테인, 데케인 등의 탄화수소 화합물을 들 수 있다. 액상 마그네슘 화합물을 조제할 때의 알코올의 사용량은, 마그네슘 화합물 1몰에 대해서, 통상은 1.0~25몰, 바람직하게는 1.5~10몰이다. 액상 마그네슘 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0097] 액상 타이타늄 화합물로서는, 전술한 일반식(III)으로 표시되는 타이타늄 화합물을 들 수 있다. 액상 마그네슘 화합물에 포함되는 마그네슘 원자(Mg) 1몰에 대한, 액상 타이타늄 화합물의 사용량은, 통상은 0.1~1000몰, 바람직하게는 1~200몰이다. 액상 타이타늄 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0098] 전자 공여성 화합물로서는, 예를 들면, 프탈산 에스터류 등의 다이카복실산 에스터 화합물, 무수 프탈산 등의 산 무수물, 다이사이클로펜틸다이메톡시실레인, 다이사이클로헥실다이메톡시실레인, 사이클로헥실메틸다이메톡시실레인 등의 유기 규소 화합물, 폴리에터류, 산 할라이드류, 산 아마이드류, 나이트릴류, 유기산 에스터류를 들 수 있다. 액상 마그네슘 화합물에 포함되는 마그네슘 원자(Mg) 1몰에 대한, 전자 공여성 화합물의 사용량은, 통상은 0.01~5몰, 바람직하게는 0.1~1몰이다. 전자 공여성 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0099] 접촉시킬 때의 온도는, 통상은 -70~200℃, 바람직하게는 10~150℃이다.

[0100] (유기 금속 화합물 촉매 성분)

[0101] 촉매 성분 내, 유기 금속 화합물 촉매 성분으로서는, 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다. 유기 알루미늄 화합물로서는, 예를 들면, 일반식(IV)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0102] $AlR^{2}_{n}X^{2}_{3-n}$ · · ·(IV)

[0103] 식(IV) 중, R^{2}는 탄소수 1~10의 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기이고, X^{2}는 할로젠 원자 또는 알콕시기이며, 염소 원자 또는 브로민 원자가 바람직하고, n은 1~3의 정수이다.

[0104] 유기 알루미늄 화합물로서는, 구체적으로는, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄 등의 트라이알킬알루미늄 화합물, 다이에틸알루미늄 모노클로라이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 모노클로라이드, 다이에틸알루미늄 모노에톡사이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드를 들 수 있다.

[0105] 유기 알루미늄 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0106] 유기 금속 화합물 촉매 성분의 사용량은, 고체 촉매 성분 중의 타이타늄 원자 1몰에 대해서, 통상은 0.01~20몰, 바람직하게는 0.05~10몰이다.

[0107] (전자 공여성 화합물 촉매 성분)

[0108] 촉매 성분 내, 중합계에 제공하는 전자 공여성 화합물 성분으로서는, 유기 규소 화합물이 바람직하다. 유기 규소 화합물로서는, 예를 들면, 다이사이클로펜틸다이메톡시실레인, 사이클로헥실메틸다이메톡시실레인, 다이에틸아미노트라이에톡시실레인, 다이아이소프로필다이메톡시실레인, 사이클로헥실아이소뷰틸다이메톡시실레인을 들 수 있다.

[0109] 유기 규소 화합물은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0110] 전자 공여성 화합물 성분의 사용량은, 고체 촉매 성분 중의 타이타늄 원자 1몰에 대해서, 통상은 0.01~20몰, 바람직하게는 0.1~5몰이다.

[0111] (전처리)

[0112] 상기 고체 촉매 성분은, 예비 중합 등의 전처리를 하고 나서, 중합에 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인 등의 불활성 탄화수소를 용매로서 이용하여, 상기 용매에, 상기의 고체 촉매 성분, 유기 금속 화합물 촉매 성분, 및 필요에 따라서 전자 공여성 화합물 성분을 투입하고, 교반하면서, 프로필렌을 공급하여, 반응시킨다. 프로필렌은, 대기압보다도 높은 프로필렌의 분압하에서 공급하고, 0~100℃에서, 0.1~24시간 전처리하는 것이 바람직하다. 반응 종료 후는, n-헥세인, n-헵테인 등의 불활성 탄화수소를 이용하여, 전처리한 것을 세정하는 것이 바람직하다.

[0113] [프로필렌계 중합체(B)]

[0114] 프로필렌계 중합체(B)는, 융점이 120~170℃이고, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정되는 극한 점도[η]가

1.5dl/g 초과 5.0dl/g 이하인 프로필렌계 중합체이다.

[0115] 프로필렌계 중합체(B)의 융점(Tm)은, 120～170℃이고, 바람직하게는 125～170℃, 보다 바람직하게는 130～170℃이다. 성형성 및 내열성의 관점에서, 상기 범위가 바람직하다. 융점은, 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 측정된다.

[0116] 프로필렌계 중합체(B)의 극한 점도[η]는, 1.5dl/g 초과 5.0dl/g 이하이고, 바람직하게는 1.5dl/g 초과 4.5dl/g 이하, 보다 바람직하게는 1.5dl/g 초과 4.0dl/g 이하이다. 극한 점도[η]가 상기 범위에 있는 프로필렌계 중합체(B)를 이용하면, 필름 성형 시의 생산성이 좋고, 또한 얻어지는 필름의 내충격성이 양호하다.

[0117] 프로필렌계 중합체(B)의, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)는, 바람직하게는 0.1～10g/10분이고, 보다 바람직하게는 0.3～10g/10분, 더 바람직하게는 0.5～10g/10분이다. MFR이 상기 범위에 있는 프로필렌계 중합체(B)를 이용하면, 필름 성형 시의 생산성이 좋고, 또한 얻어지는 필름의 내충격성이 양호하다.

[0118] 프로필렌계 중합체(B)의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 4.0 이상이고, 보다 바람직하게는 4.0～6.5, 더 바람직하게는 4.0～6.0이다.

[0119] 프로필렌계 중합체(B)로서는, 그 구조는 특별히 제한은 없고, 프로필렌의 단독중합체, 프로필렌과 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)의 공중합체를 들 수 있다. 상기 공중합체로서는, 예를 들면, 프로필렌·α-올레핀 랜덤 공중합체, 블록 타입의 프로필렌 공중합체(프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌·α-올레핀 랜덤 공중합체와, 비결정성 또는 저결정성의 프로필렌·α-올레핀 랜덤 공중합체의 혼합물), 랜덤 블록 폴리프로필렌을 들 수 있다.

[0120] α-올레핀으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2～12의 α-올레핀을 들 수 있다. 이들 α-올레핀으로서는 에틸렌, 1-뷰텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐이 바람직하다. α-올레핀은 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0121] 프로필렌과 α-올레핀의 공중합체에 있어서, 프로필렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 통상은 90～99.9질량%, 바람직하게는 92～99.5질량%, 보다 바람직하게는 94～99질량%이고, α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 통상은 0.1～10질량%, 바람직하게는 0.5～8질량%, 보다 바람직하게는 1～6질량%이다. 상기 함유 비율은, ^{13}C-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0122] 프로필렌계 중합체(B)로서는, 강성 및 충격 강도의 관점에서, 프로필렌의 단독중합체가 바람직하다.

[0123] 프로필렌계 중합체(B)는, 촉매를 이용하여 프로필렌을 중합 또는 프로필렌과 다른 α-올레핀을 공중합하는 것에 의해 제조할 수 있고, 또한 시판되고 있는 폴리프로필렌계 수지를 이용할 수 있다. 촉매로서는, 예를 들면, 전술한, 마그네슘, 타이타늄 및 할로젠을 필수 성분으로 하는 고체 촉매 성분과, 유기 알루미늄 화합물 등의 유기 금속 화합물 촉매 성분과, 유기 규소 화합물 등의 전자 공여성 화합물 촉매 성분으로 형성되는 촉매; 메탈로센 화합물을 촉매의 일 성분으로서 이용한 메탈로센 촉매를 들 수 있다.

[0124] [그 밖의 성분(첨가제)]

[0125] 상기 프로필렌계 중합체 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 슬립제, 안티블로킹제, 방담제, 조핵제, 분해제, 안료, 염료, 가소제, 염산 흡수제, 산화 방지제, 가교제, 가교 촉진제, 보강제, 충전제, 연화제, 가공 조제, 활성제, 흡습제, 점착제, 난연제, 이형제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 첨가제는 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0126] 상기 프로필렌계 중합체 조성물은, 투명성이나 내열성 등의 개량을 위해, 조핵제를 함유해도 된다. 조핵제로서는, 예를 들면, 다이벤질리덴 소비톨 등의 소비톨계 화합물, 유기 인산 에스터계 화합물, 로진산염계 화합물, C4～C12의 지방족 다이카복실산 및 그의 금속염을 들 수 있다. 이들 중에서는, 유기 인산 에스터계 화합물이 바람직하다.

[0127] 조핵제는 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.

[0128] 조핵제는, 프로필렌계 중합체(A) 및 프로필렌계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.05～0.5질량부, 보다 바람직하게는 0.1～0.3질량부 이용할 수 있다.

[0129] [프로필렌계 중합체 조성물의 조제, 물성]

[0130] 상기 프로필렌계 중합체 조성물은, 공지된 임의의 방법을 채용하여 제조할 수 있고, 예를 들면, 프로필렌계 중합체(A) 및 프로필렌계 중합체(B), 필요에 따라서 그 밖의 성분을, 헨셸 믹서, V-블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 혼합하는 방법, 또는 상기 혼합 후, 1축 압출기, 2축 압출기, 니더, 밴버리 믹서, 롤 등으로 용융 혼련한 후, 조립(造粒) 혹은 분쇄하는 방법을 들 수 있다.

[0131] 상기 프로필렌계 중합체 조성물에 있어서, 프로필렌계 중합체(A) 및 프로필렌계 중합체(B)의 합계 100질량부에 대해서, 프로필렌계 중합체(A)의 함유량은 2~30질량부이고, 바람직하게는 3~30질량부, 보다 바람직하게는 5~25질량부이며, 프로필렌계 중합체(B)의 함유량은 70~98질량부이고, 바람직하게는 70~97질량부, 보다 바람직하게는 75~95질량부이다.

[0132] 프로필렌계 중합체(A)의 함유량이 2질량부를 하회하면, 강성, 내열성 및 가스 배리어성이 불충분해지는 경향이 있다. 프로필렌계 중합체(A)의 함유량이 30질량부를 초과하면, 필름의 투명성이 악화되어, 외관 불량이 발생하는 경향이 있다.

[0133] 본 발명에서는, 강성 및 내열성의 관점이나, 피시아이의 저감의 관점에서, 배치식에 의한 다단 중합으로 얻어진, 프로필렌계 중합체(a1) 및 프로필렌계 중합체(a2)를 포함하는 프로필렌계 중합체(A)와, 프로필렌계 중합체(B)를 혼합하여 프로필렌계 중합체 조성물을 조제하는 것이 바람직하다.

[0134] 상기 프로필렌계 중합체 조성물의, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 5.0 이상, 보다 바람직하게는 5.5이상, 더 바람직하게는 6.0 이상이며, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 25이다. 여기에서 Mn은 수 평균 분자량, Mw는 중량 평균 분자량이다.

[0135] 본 발명에서는, 분자량이 높은 프로필렌계 중합체(a1)을 이용하고 있기 때문에, 상기 프로필렌계 중합체 조성물의 분자량 분포가 커지고 있다. 따라서, 상기 프로필렌계 중합체 조성물의 필름 성형 시에, 성형의 MD 방향으로의 배향도가 증대되어, 배향에 의해 프로필렌계 중합체가 고결정화된다고 추측되고, 이 때문에, 강성, 내열성 및 가스 배리어성이 우수한 필름이 얻어졌다고 생각된다.

[0136] 상기 프로필렌계 중합체 조성물의, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)는, 통상은 1~20g/10분, 바람직하게는 2~15g/10분, 보다 바람직하게는 3~10g/10분이다.

[0137] 〔무연신 필름 및 적층체〕

[0138] 본 발명의 무연신 필름은, 상기 프로필렌계 중합체 조성물로 형성된다. 본 발명의 무연신 필름은, 종래의 무연신 폴리프로필렌 필름에 대해서 높은 강성, 내열성 및 가스 배리어성을 나타낸다. 상기 무연신 필름은, 예를 들면, 식품, 음료, 공업용 부품, 잡화, 완구, 일용품, 사무 용품, 의료 용품 등의 포장재로서 이용된다.

[0139] 본 발명의 무연신 필름의 두께는, 통상은 200㎛ 미만, 바람직하게는 10~150㎛, 보다 바람직하게는 15~100㎛이다. 본 발명의 무연신 필름은 강성이 우수하기 때문에, 박막화도 용이하다.

[0140] 본 발명의 무연신 필름은, 피시아이(FE) 카운터를 이용하여 측정되는, 단위 면적($3000cm^2$)당의 개수로 환산한 FE 개수가, 바람직하게는 100개 이하, 보다 바람직하게는 70개 이하, 더 바람직하게는 50개 이하이다. FE 개수가 상한치 이하인 무연신 필름은, 외관이 양호하다고 말할 수 있다.

[0141] 본 발명의 무연신 필름은, 아베 굴절계를 이용하여, 온도 23℃, 측정 파장 D선(589nm)에서 측정되는 면 배향도(Δnp)가, 바람직하게는 0.003 이상, 보다 바람직하게는 0.0035 이상, 더 바람직하게는 0.004 이상이다. 면 배향도는, 필름의 X(MD 방향), Y(TD 방향) 및 Z(두께 방향)의 복굴절 측정 결과로부터 산출된다. 면 배향도의 수치가 클수록, MD 방향으로의 배향이 크고, 배향에 의한 결정화가 진행되어, 강성 및 내열성이 우수한 경향이 있다.

[0142] 필름의 제조 방법으로서는, 예를 들면, T 다이법이나 인플레이션법 등의 압출 성형법, 압축 성형법, 캘린더 성형법, 유연법을 들 수 있다.

[0143] 필름 성형은, 예를 들면, 이하와 같이 행할 수 있다. 상기 프로필렌계 중합체 조성물을 구성하는 상기 각 성분을 필름 성형기의 호퍼 등에 직접 투입해도 되고, 리본 블렌더, 밴버리 믹서, 헨셸 믹서, 슈퍼 믹서 등을 이용하여 상기 각 성분을 미리 혼합하거나, 혹은 추가로, 단축 또는 2축 압출기, 롤 등의 혼련기를 이용하여 용융 혼련해서 프로필렌계 중합체 조성물을 얻은 후, 필름 성형해도 된다.

[0144] 필름의 구체적인 제조예를 T 다이법으로 설명하면, 압출기에 상기 각 성분을 투입하고, 통상은 180~280℃, 바

람직하게는 200~270℃의 온도에서 용융 혼련한 후, T 다이의 다이 립으로부터 필름상으로 압출하고, 이 용융 필름을 냉각하고, 닙 롤 등에 의한 인취기로 인취하여, 필름을 얻는다.

[0145] 용융 필름의 냉각법으로서는, 예를 들면, 에어 나이프법이나 에어 챔버법에 의한 롤과 공랭에 의한 냉각법, 폴리싱 롤법, 스윙 롤법, 벨트 캐스트법 등에 의한 협압 냉각법, 수랭법 등에 의한 냉매에 의한 접촉 냉각법을 들 수 있다.

[0146] 얻어진 무연신 필름에는, 통상의 필름 성형에 이용되는 필름의 처리 방법, 예를 들면, 코로나 방전 처리, 액제 도포 처리를 행할 수 있다.

[0147] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 무연신 필름을 갖는다.

[0148] 상기 적층체는, 본 발명의 무연신 필름을 2층 이상 갖는 적층체여도 되고, 본 발명의 무연신 필름을 1층 이상 갖고, 다른 층을 1층 이상 갖는 적층체여도 된다. 적층 구성으로 함으로써 추가로 다양한 기능을 필름에 부여할 수 있다. 그 경우에 이용되는 방법으로서는, 공압출법, 압출 코팅법을 들 수 있다.

[0149] 다른 층으로서는, 예를 들면, 수증기나 산소 등의 기체의 배리어층, 흡음층, 차광층, 접착층, 점착층, 착색층, 도전성층, 재생 수지 함유층을 들 수 있다. 다른 층을 형성하는 소재로서는, 구체적으로는, 상기 프로필렌계 중합체 조성물 이외의 올레핀계 중합체 조성물, 가스 배리어성 수지 조성물, 접착성 수지 조성물을 들 수 있다.

[0150] 본 발명의 무연신 필름 및 적층체는, 예를 들면, 야채, 어육 등의 신선 식품, 스낵, 면류의 건조 식품, 수프, 절임 등의 수분기가 있는 식품 등의 각종 식품 포장용 분야; 정제, 분말, 액체 등의 각종 형태의 의료품, 의료 주변 재료 등에 이용하는 의료 관련품 포장용 분야; 카세트 테이프, 전기 부품 등의 각종 전기 기기 포장용 분야 등, 광범위한 포장용 분야에 있어서의 포장용 필름으로서 사용할 수 있다.

[0151] **실시예**

[0152] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다. 한편, 각 예에서 얻어진 중합체, 중합체 조성물 및 무연신 필름의 각종 특성의 측정, 평가는, 하기와 같이 행했다.

[0153] (1) 제조예에 있어서, 제1단째에서 얻어진 프로필렌계 중합체(프로필렌계 중합체(a1)에 상당) 및 제2단째에서 얻어진 프로필렌계 중합체(프로필렌계 중합체(a2)에 상당)의 질량 분율은, 중합 시에 생긴 반응열의 서열량(徐熱量)으로부터 구했다.

[0154] (2) 극한 점도[η](dl/g)는, 135℃, 테트랄린 용매 중에서 측정했다. 한편, 제2단째에서 얻어진 프로필렌계 중합체(프로필렌계 중합체(a2)에 상당)의 극한 점도$[\eta]_2$는, 하기 식으로부터 계산한 값이다.

[0155] $[\eta]_2=([\eta]_{total}\times 100-[\eta]_1\times W_1)/W_2$

[0156] $[\eta]_{total}$: 프로필렌계 중합체 전체의 극한 점도

[0157] $[\eta]_1$: 제1단째에서 얻어진 프로필렌계 중합체의 극한 점도

[0158] W_1: 제1단째에서 얻어진 프로필렌계 중합체의 질량 분율(%)

[0159] W_2: 제2단째에서 얻어진 프로필렌계 중합체의 질량 분율(%)

[0160] (3) 멜트 플로 레이트(MFR)(g/10분)는, JIS-K7210에 준거하여, 측정 온도 230℃, 하중 2.16kgf(21.2N)에서 측정했다.

[0161] (4) 분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 비율, ML, MH/ML, 분자량 분포

[0162] 분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 비율은, 하기의 장치 및 조건의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 분자량 분포 곡선(구체적으로는, 분자량 분포 곡선 및 가로축)으로 둘러싸이는 영역의 전체 면적에서 차지하는, 분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 면적 비율이다. 여기에서, 가로축: 분자량(대수치), 세로축: dw/dLog(M)[w: 적산 질량 분율, M: 분자량]로 한다. 상기 분자량 분포 곡선의 고분자량측의 피크 분자량 MH와 저분자량측의 피크 분자량 ML을 얻어, MH/ML을 산출했다. 또한, 상기 분자량 분포 곡선으로부터, 평균 분자량(수 평균 분자량 Mn, 중량 평균 분자량 Mw)을 얻어, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출했다.

[0163] GPC 측정 장치

[0164] 겔 침투 크로마토그래프 HLC-8321 GPC/HT형(도소사제)

[0165] 해석 장치

[0166] 데이터 처리 소프트웨어 Empower 3(Waters사제)

[0167] 측정 조건

[0168] 컬럼: TSKgel GMH6-HT×2 + TSKgel GMH6-HTL×2

[0169] (모두 7.5mmI.D.x30cm, 도소사제)

[0170] 컬럼 온도: 140℃

[0171] 이동상: o-다이클로로벤젠(0.025% BHT 함유)

[0172] 검출기: 시차 굴절계

[0173] 유량: 1.0mL/min

[0174] 시료 농도: 0.1%(w/v)

[0175] 주입량: 0.4mL

[0176] 샘플링 시간 간격: 1s

[0177] 컬럼 교정: 단분산 폴리스타이렌(도소사제)

[0178] 분자량 환산: PP 환산/범용 교정법(PS(폴리스타이렌)의 점도 환산 계수 K_{PS}=0.000138dl/g,

[0179] α_{PS}=0.700, PP(폴리프로필렌)의 점도 환산 계수 K_{PP}=0.000242dl/g, α_{PP}=0.707)

[0180] (5) 융점

[0181] 결정 융점은 JIS-K7121에 따라, 시차 주사 열량계(DSC, 퍼킨엘머사제(Diamond DSC))를 이용하여 하기 측정 조건에서 측정을 행하는 것에 의해 구했다. 한편, 하기 측정 조건에서 측정을 행했을 때의, 제 4 스텝에 있어서의 흡열 피크의 정점을 결정 융점(Tm)이라고 정의했다. 흡열 피크가 복수 있는 경우는 피크의 높이가 최대가 되는 흡열 피크 정점을 결정 융점(Tm)이라고 정의한다.

[0182] (측정 조건)

[0183] 측정 환경: 질소 가스 분위기

[0184] 샘플량 : 5mg

[0185] 샘플 형상: 프레스 필름(230℃ 성형, 두께 400㎛)

[0186] 샘플 팬 : 바닥이 평면인 알루미늄제 샘플 팬

[0187] 제 1 스텝: 30℃로부터 320℃/min으로 200℃까지 승온하고,

[0188] 10min간 유지한다.

[0189] 제 2 스텝: 20℃/min으로 30℃까지 강온한다.

[0190] 제 3 스텝: 30℃에서 10min간 유지한다.

[0191] 제 4 스텝: 20℃/min으로 200℃까지 승온한다.

[0192] (6) FE 개수

[0193] 프로필렌계 중합체(A)를 이용하여, (주)플라스틱 공학 연구소제의 25mmΦ의 T 다이 제막기로 작성한 두께 50㎛의 필름, 및 실시예·비교예에서 얻어진 무연신 필름의 FE의 개수를, 젤 카운터로서 (주)휴테크제의 피시아이 카운터(상표)를 이용하여 측정했다. 여기에서, 100㎛ 이상의 크기의 FE를 계측했다. 측정수를, 필름 단위 면적(3000cm^2)당의 FE 개수로서 나타냈다.

[0194] 필름 작성 조건은 다음과 같다.

[0195] T 다이 제막기: (주)플라스틱 공학 연구소제

[0196] 형식: GT-25-A

[0197] 스크루 직경: 25mm, L/D=24

[0198] 스크루 회전수: 60rpm

[0199] 실린더 온도 설정: C1=230℃, C2=260℃

[0200] 헤드 온도 설정: 260℃

[0201] T 다이 온도 설정: D1～D3=260℃

[0202] T 다이 폭: 230mm, 립 개도=1mm

[0203] 필름 권취 속도: 4m/s

[0204] 롤 온도: 65℃

[0205] 겔 카운터의 측정 조건은 다음과 같다.

[0206] 장치 구성

[0207] · 수광기(4096화소)

[0208] · 투광기

[0209] · 신호 처리 장치

[0210] · 펄스 제너레이터

[0211] · 장치간 케이블

[0212] (7) 헤이즈

[0213] ASTM D-1003(JIS K7105)에 준거하여 측정했다.

[0214] (8) 필름 탄성률

[0215] 인장 탄성률(MPa)은, JIS K7161의 방법에 따라 측정했다. 한편, 측정은 성형의 압출 방향(MD)과, MD의 수직 방향(TD)에 대해서, 23℃의 조건에서 행했다. 인장 탄성률이 높을수록, 강성이 높다고 말할 수 있다.

[0216] (9) 내열성

[0217] 도요 세이키제 히트 실링 테스터를 사용하여, 필름으로부터 100mm 폭, 150mm 길이의 시험편을 잘라내고, 절반으로 접고, 소정의 히터 온도(165℃), 압력 0.2MPa, 실링 시간 1초의 조건에서, 히트 실링을 행한 후, 실링한 시험편을 폭 15mm의 시험편으로 잘라내고, 오리엔테크제 텐실론 RT1225형을 사용하여, 박리 강도(N/15mm)를 측정하고, 히트 실링 강도로 했다. 수치가 작을수록 내열성이 양호라고 판단했다.

[0218] (10) 수증기 투과도

[0219] PERMATRAN-W3/33형 측정기를 이용하여, 시험 온도 40℃, 상대습도 90%, 투습 면적 50cm^2에서 수증기 투과도를 측정했다.

[0220] (11) 산소 투과도

[0221] 차압식 가스 투과율 측정 장치(도요 세이키제)를 사용하여, 시험 온도 23℃, 상대습도 0%, 시험 가스는 산소(100%)에서 산소 투과도를 측정했다.

[0222] (12) 면 배향도

[0223] 얻어진 무연신 필름에 대하여, 아베 굴절계를 이용하여, 온도 23℃, 측정 파장 D선(589nm)에서, 면 배향도(Δn_p)를 측정했다.

[0224] 〔제조예 1〕

[0225] (1) 마그네슘 화합물의 조제

[0226] 교반기 부착 반응조(내용적 500리터)를 질소 가스로 충분히 치환하고, 에탄올 97.2kg, 아이오딘 640g, 및 금속 마그네슘 6.4kg을 투입하고, 교반하면서 환류 조건하에서 계 내로부터 수소 가스의 발생이 없게 될 때까지 반응시켜, 고체상 반응 생성물을 얻었다. 이 고체상 반응 생성물을 포함하는 반응액을 감압 건조시키는 것에 의해 목적의 마그네슘 화합물(고체 촉매의 담체)을 얻었다.

[0227] (2) 고체상 타이타늄 촉매 성분의 조제

[0228] 질소 가스로 충분히 치환한 교반기 부착 반응조(내용적 500리터)에, 상기 마그네슘 화합물(분쇄되어 있지 않는 것) 30kg, 정제 헵테인(n-헵테인) 150리터, 사염화 규소 4.5리터, 및 프탈산 다이-n-뷰틸 5.4리터를 가했다. 계 내를 90℃로 유지하고, 교반하면서 사염화 타이타늄 144리터를 투입하고 110℃에서 2시간 반응시킨 후, 고체 성분을 분리하여 80℃의 정제 헵테인으로 세정했다. 추가로, 사염화 타이타늄 228리터를 가하고, 110℃에서 2시간 반응시킨 후, 정제 헵테인으로 충분히 세정하여, 고체상 타이타늄 촉매 성분을 얻었다.

[0229] (3) 전(前)중합 촉매의 제조

[0230] 헵테인 200mL 중에 트라이에틸알루미늄 10mmol, 다이사이클로펜틸다이메톡시실레인 2mmol, 및 상기 (2)에서 얻어진 고체상 타이타늄 촉매 성분을 타이타늄 원자 환산으로 1mmol 첨가했다. 내온을 20℃로 유지하고, 교반하면서 프로필렌을 연속적으로 도입했다. 60분 후, 교반을 정지하고, 결과적으로 고체상 타이타늄 촉매 성분 1g당 4.0g의 프로필렌이 중합된 전중합 촉매 슬러리를 얻었다.

[0231] (4) 본중합

[0232] 600리터의 오토클레이브 중에 프로필렌 336리터를 장입하고, 60℃로 승온했다. 그 후, 트라이에틸알루미늄 8.7mL, 다이사이클로펜틸다이메톡시실레인 11.4mL, 상기 (3)에서 얻어진 전중합 촉매 슬러리를 고체상 타이타늄 촉매 성분으로서 2.9g을 장입하고 중합을 개시했다. 중합 개시로부터 75분 후에, 10분간에 걸쳐 50℃까지 강온했다(제1단째의 중합 종료).

[0233] 제1단째와 마찬가지의 조건에서 중합한 프로필렌계 중합체(a1-1)의 극한 점도[η]는 11dl/g이었다.

[0234] 강온 후, 압력이 3.3MPaG로 일정해지도록 수소를 연속적으로 투입하고, 151분간 중합을 행했다. 이어서 벤트 밸브를 열고, 미반응 프로필렌을, 적산 유량계를 경유시켜 퍼지했다(제2단째의 중합 종료).

[0235] 이렇게 해서, 51.8kg의 파우더상의 프로필렌계 중합체를 얻었다. 각각 물질 수지로부터 산출한, 상기 프로필렌계 중합체에서 차지하는 제1단째의 중합으로 생성된 프로필렌계 중합체(a1-1)의 비율은 25질량%, 제2단째의 중합으로 생성된 프로필렌계 중합체(a2-1)의 비율은 75질량%, 극한 점도[η]는 0.99dl/g이었다.

[0236] 이 프로필렌계 중합체에, 산화 방지제로서, 이르가녹스 1010(BASF사제) 2000ppm, 이르가포스 168(BASF사제) 2000ppm, 산도스타브 P-EPQ(클라리언트 재팬사제) 1000ppm, 중화제로서, 스테아르산 칼슘 1000ppm을 첨가하고, 2축 압출기로 용융 혼련하여, 펠릿상의 프로필렌계 중합체(A-1)을 얻었다. 이와 같이 해서 최종적으로 얻어진 프로필렌계 중합체(A-1)의 MFR은 1.2g/10분이었다.

[0237] 〔제조예 2〕

[0238] 600리터의 오토클레이브 중에 프로필렌 360리터를 장입하고, 60℃로 승온했다. 그 후, 수소 0.0048Nm^3, 트라이에틸알루미늄 9.4mL, 다이사이클로펜틸다이메톡시실레인 12.2mL, 제조예 1의 상기 (3)에서 얻어진 전중합 촉매 슬러리를 고체상 타이타늄 촉매 성분으로서 1.7g을 장입하고 중합을 개시했다. 중합 개시로부터 30분 후에, 10분간에 걸쳐 50℃까지 강온했다(제1단째의 중합 종료).

[0239] 제1단째와 마찬가지의 조건에서 중합한 프로필렌계 중합체(ca1-1)의 극한 점도[η]는 9dl/g이었다.

[0240] 강온 후, 압력이 3.3MPaG로 일정해지도록 수소를 연속적으로 투입하고, 95분간 중합을 행했다. 이어서 벤트 밸브를 열고, 미반응 프로필렌을, 적산 유량계를 경유시켜 퍼지했다(제2단째의 중합 종료).

[0241] 이렇게 해서, 21.4kg의 파우더상의 프로필렌계 중합체를 얻었다. 이 프로필렌계 중합체에, 산화 방지제로서, 이르가녹스 1010(BASF사제) 2000ppm, 이르가포스 168(BASF사제) 2000ppm, 산도스타브 P-EPQ(클라리언트 재팬사제) 1000ppm, 중화제로서, 스테아르산 칼슘 1000ppm을 첨가하고, 2축 압출기로 용융 혼련하여, 펠릿상의 프로필

렌계 중합체(cA-1)을 얻었다. 이와 같이 해서 최종적으로 얻어진 프로필렌계 중합체(cA-1)의 MFR은 5.0g/10분이었다.

[0242] 〔제조예 3: VP103W〕

[0243] 프라임 폴리머사제: 상품명 「VP103W」를 이용했다.

[0244] 극한 점도[η]=8dl/g, 성분량=20질량%의 프로필렌계 중합체와, 극한 점도[η]=1.44dl/g, 성분량=80질량%의 프로필렌계 중합체로 이루어지는 프로필렌계 중합체.

[0245] 편의상, 제조예라고 기재했다.

[0246] 〔제조예 4〕

[0247] 국제 공개 제2005/097842호의 실시예 6에 기재된 제조 방법에 준하여, 극한 점도[η]=15dl/g, 성분량=14질량%의 프로필렌계 중합체와, 극한 점도[η]=1.3dl/g, 성분량=86질량%의 프로필렌계 중합체로 이루어지는 프로필렌계 중합체를 제조했다.

[0248] 이상의 중합체의 물성을 표 1에 정리했다.

표 1

[0249]

표 1

			제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4
프로필렌계 중합체(a1) 대비용 프로필렌계 중합체(ca1)	극한 점도[η]	dl/g	11	9	8	15
	질량 분율	질량%	25	20	20	14
프로필렌계 중합체(a2)	극한 점도[η]	dl/g	0.99	0.56	1.44	1.3
	질량 분율	질량%	75	80	80	86
프로필렌계 중합체(A) 대비용 프로필렌계 중합체(cA)	극한 점도[η]	dl/g	3.49	2.45	2.75	3.22
	MFR	g/10분	1.2	5	3	2
	분자량 150만 이상의 고분자량 영역의 면적 비율	%	15.5	11.5	11	11.5
	ML	-	23000	19000	83200	50100
	MH/ML	-	126	100	단일 피크이기 때문에 값 없음	단일 피크이기 때문에 값 없음
	피시아이	개	8	10	2558	2480

[0250] 실시예 및 비교예에서 사용한 프로필렌계 중합체(B)는 이하와 같다.

[0251] 프라임 폴리프로 F-704NP: 프로필렌 단독중합체(프라임 폴리머사제)

[0252] MFR : 6.5g/10분

[0253] 극한 점도[η]: 1.9dl/g

[0254] 융점 : 161℃

[0255] Mw/Mn : 5.2

[0256] 프라임 폴리프로 F107BA: 프로필렌 단독중합체(프라임 폴리머사제)

[0257] MFR : 7.2g/10분

[0258] 극한 점도[η]: 1.8dl/g

[0259] 융점 : 165℃

[0260] Mw/Mn : 4.8

[0261] [실시예 1]

[0262] 제조예 1에 있어서 얻어진 프로필렌계 중합체를 3질량부와, 프라임 폴리프로 F-704NP를 97질량부로부터, 스크루 직경 75mm의 압출기(1대)에 폭 600mm의 단층 다이를 접속한 무연신 필름 성형기를 사용하여, 하기 성형 조건에서, 두께 30㎛의 무연신 필름을 작성했다.

[0263] · 수지 온도 : 248℃

[0264] · 칠드 롤 온도 : 30℃

[0265] · 성형 속도 : 75m/분

[0266] [실시예 2~6, 비교예 3~5]

[0267] 배합 조성을 표 2에 기재한 대로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행했다.

[0268] [비교예 1~2]

[0269] 프라임 폴리프로 F-704NP 또는 프라임 폴리프로 F107BA를 이용하여, 상기 성형 조건에서 무연신 필름을 작성하고, 각종 평가를 행했다.

[0270] 상기 결과를 표 2에 정리했다.

표 2

		비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 2	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 3	비교예 4	비교예 5
프로필렌계 중합체(A), 대비용 프로필렌계 중합체(cA)	-											
제조예 1의 프로필렌계 중합체	질량부		3	10	30		3	10	30			
제조예 2의 프로필렌계 중합체	질량부									10		
제조예 3의 프로필렌계 중합체	질량부										10	
제조예 4의 프로필렌계 중합체	질량부											10
프로필렌계 중합체(B)	-											
F-704NP	질량부	100	97	90	70					90	90	90
F107BA	질량부					100	97	90	70			
조성물의 분자량 분포 Mw/Mn	-	5	6.4	8.3	18.7	4.5	5.6	7.6	16.9	6.9	7.2	11
필름의 물성 헤이즈	%	3.4	4.2	5.5	16.7	3.1	4	4.7	13.1	3.8	4.1	필름 성형 가능하지 않음
인장 탄성률 (MD)	MPa	1140	1340	1810	2560	1280	1430	2080	2890	1220	1280	
인장 탄성률 (TD)	MPa	1100	1320	1610	2020	1260	1420	1830	2150	1220	1230	
내열성(실링 용착성) 온도 185℃/압 0.2MPa/시간 1.0초	N/15mm 폭	9	3.1	1.9	0.8	12	5.4	3.4	0.9	9.5	8.1	
수증기 투과도	g/ (m^2/24hr)	12.0	10.0	9.0	9.4	11.0	9.6	8.2	8.8	12.0	12.0	
산소 투과도	cm^3/ (m^2·24hr·atm)	2840	2320	2150	2240	2510	2210	1990	2040	2630	2800	
면 배향도 (Δnp)	-	0.0015	0.0031	0.0036	0.0049	0.0012	0.003	0.0038	0.0054	0.0021	0.0024	
피시아이	개	1	3	4	22	1	4	6	25	3	480	

[0271]