

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-6709

(P2009-6709A)

(43) 公開日 平成21年1月15日(2009.1.15)

| | | | |
|----------------------|------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) |
| B 2 9 C 45/77 | (2006.01) | B 2 9 C 45/77 | 4 F 2 0 6 |
| B 2 9 C 45/17 | (2006.01) | B 2 9 C 45/17 | |
| B 2 9 K 23/00 | (2006.01) | B 2 9 K 23:00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2008-139141 (P2008-139141) | (71) 出願人 | 000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号 |
| (22) 出願日 | 平成20年5月28日 (2008.5.28) | (74) 代理人 | 100113000 弁理士 中山 亨 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2007-141547 (P2007-141547) | (74) 代理人 | 100151909 弁理士 坂元 徹 |
| (32) 優先日 | 平成19年5月29日 (2007.5.29) | (72) 発明者 | 大嶋 秀樹 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (72) 発明者 | 丸山 俊哉 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内 |
| | | Fターム(参考) | 4F206 AA11 AA11C AA11E JA07 JM04 JM05 JN11 JN21 JW05 |

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 剛性及び衝撃強度に優れる樹脂成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂を、最大射出圧力がPである射出成形機の金型キャビティに充填する充填工程と、前記熱可塑性樹脂の充填を実質的に停止して、保持する第一保圧工程と、この第一保圧工程を経た前記熱可塑性樹脂を加圧して保持する第二保圧工程と、を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂を、最大射出圧力が P である射出成形機の金型キャビティに充填する充填工程と、

前記熱可塑性樹脂の充填を実質的に停止して、保持する第一保圧工程と、

この第一保圧工程を経た前記熱可塑性樹脂を加圧して保持する第二保圧工程と、を有する熱可塑性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 2】

前記第一保圧工程における圧力は、前記最大射出圧力の 5 % 以下である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂成形体の製造方法。

10

【請求項 3】

前記第一保圧工程における保圧時間は、2 秒以上である請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 4】

前記第二保圧工程により形成された成形体前駆体を熱処理する熱処理工程を更に有する請求項 1 から 3 いずれかに記載の熱可塑性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 5】

前記熱可塑性樹脂はプロピレン系樹脂であり、このプロピレン系樹脂のメルトフローレートは、ASTMD 790 の測定条件下で 15 g / 10 分以下である請求項 1 から 4 いずれかに記載の熱可塑性樹脂成形体の製造方法。

20

【請求項 6】

前記第二保圧工程における圧力は、前記最大射出圧力 P の 15 % 以上である請求項 1 から 5 いずれかに記載の熱可塑性樹脂成形体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 いずれかに記載の製造方法により製造された熱可塑性樹脂成形体であって、

下記の要件 (1) から要件 (4) を満足するものである熱可塑性樹脂成形体。

要件 (1) $L_c / L_a = 1.50$

要件 (2) $L_c = 10.0$

要件 (3) $F_1 = 0.07$

30

要件 (4) $F_2 = 0.06$

〔上記要件 (1) から要件 (4) において、

L_a は、小角 X 線散乱プロファイルから算出した長周期間隔と、示差走査熱量分析により測定した融解熱量を用いて算出した結晶化度と、を用いて算出した結晶ラメラ間距離 (単位: nm) を表し、

L_c は、前記結晶ラメラ間距離と前記長周期間隔より算出した結晶ラメラの厚み (単位: nm) を示し、

F_1 は、波数 997 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示し、

F_2 は、波数 973 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示す。〕

【請求項 8】

40

請求項 1 から 6 いずれかに記載の製造方法により製造された熱可塑性樹脂成形体であって、

下記の要件 (2) から要件 (5) を満足するものである熱可塑性樹脂成形体である。

要件 (2) $L_c = 10.0$

要件 (3) $F_1 = 0.07$

要件 (4) $F_2 = 0.06$

要件 (5) $L_a = 8.0$

〔上記要件 (2) から要件 (5) において、

L_a は、小角 X 線散乱プロファイルから算出した長周期間隔と、示差走査熱量分析により測定した融解熱量を用いて算出した結晶化度と、を用いて算出した結晶ラメラ間距離 (

50

単位：nm)を表し、

Lcは、前記結晶ラメラ間距離と前記長周期間隔より算出した結晶ラメラの厚み(単位：nm)を示し、

F₁は、波数997cm⁻¹で測定した赤外二色比により算出した配向度を示し、

F₂は、波数973cm⁻¹で測定した赤外二色比により算出した配向度を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂成形体及びこの熱可塑性樹脂成形体の製造方法に関する。さらに詳細には、剛性及び衝撃強度に優れる熱可塑性樹脂成形体及びこの熱可塑性樹脂成形体の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来から熱可塑性樹脂成形体、特にプロピレン系樹脂成形体は、自動車用部品や家電製品用部品等の工業材料として、多くの分野で使用されている。

例えば、特許文献1には、機械的物性、温度特性や硬度を備えたポリプロピレン樹脂成形体として、ポリプロピレン樹脂と核剤とを含有する組成物を成形して得られる成形体を、155～170の範囲で、熱処理して製造されるポリプロピレン樹脂成形体が記載されている。

【0003】

また、特許文献2には、機械的物性、温度特性や硬度を備えたプロピレン共重合体として、 α -オレフィン単位の含有量が0.5質量%～10質量%であり、メルトフローレートが0.05g/10分～50g/10分であるプロピレン共重合体を、その融点を中心とする-10～+5の温度範囲で熱処理する方法によって製造されるプロピレン共重合体が記載されている。

20

【0004】

そして、特許文献3には、エチレン-プロピレンポリマー組成物の剛性と靱性を改良する方法として、前記ポリマー組成物を1時間～100時間、75～150で加熱する方法が記載されている。

【特許文献1】特開昭62-256837号公報

30

【特許文献2】特開昭62-283111号公報

【特許文献3】国際公開01/81074号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記特許文献1～3に記載されている熱可塑性樹脂成形体の剛性及び衝撃強度は、十分なものではなく、さらなる改良が求められている。

かかる状況の下、本発明の目的は、剛性及び衝撃強度に優れる熱可塑性樹脂成形体及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

本発明者等は鋭意検討の結果、製造工程において、成形体の保圧処理を多段階に亘って行うことにより、得られる熱可塑性樹脂成形体の、剛性及び衝撃強度を向上させることが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。具体的には、以下の発明である。

【0007】

本発明の第一の態様は、熱可塑性樹脂を、最大射出圧力がPである射出成形機の金型キャビティに充填する充填工程と、前記熱可塑性樹脂の充填を実質的に停止して、保持する第一保圧工程と、この第一保圧工程を経た前記熱可塑性樹脂を加圧して保持する第二保圧工程と、を有する熱可塑性樹脂成形体の製造方法である。

50

【0008】

また本発明の第二の態様は、上記製造方法により製造された熱可塑性樹脂成形体であって、下記の要件(1)から要件(4)を満足するものである熱可塑性樹脂成形体である。

要件(1) $L_c / L_a = 1.50$

要件(2) $L_c = 10.0$

要件(3) $F_1 = 0.07$

要件(4) $F_2 = 0.06$

〔上記要件(1)から要件(4)において、 L_a は、小角X線散乱プロファイルから算出した長周期間隔と、示差走査熱量分析により測定した融解熱量を用いて算出した結晶化度と、を用いて算出した結晶ラメラ間距離(単位: nm)を表し、 L_c は、前記結晶ラメラ間距離と前記長周期間隔より算出した結晶ラメラの厚み(単位: nm)を示し、 F_1 は、波数 997 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示し、 F_2 は、波数 973 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示す。〕

10

【0009】

また本発明の第三の態様は、上記製造方法により製造された熱可塑性樹脂成形体であって、下記の要件(2)から要件(5)を満足するものである熱可塑性樹脂成形体である。

要件(2) $L_c = 10.0$

要件(3) $F_1 = 0.07$

要件(4) $F_2 = 0.06$

要件(5) $L_a = 8.0$

〔上記要件(2)から要件(5)において、 L_a は、小角X線散乱プロファイルから算出した長周期間隔と、示差走査熱量分析により測定した融解熱量を用いて算出した結晶化度と、を用いて算出した結晶ラメラ間距離(単位: nm)を表し、 L_c は、前記結晶ラメラ間距離と前記長周期間隔より算出した結晶ラメラの厚み(単位: nm)を示し、 F_1 は、波数 997 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示し、 F_2 は、波数 973 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示す。〕

20

【0010】

ここで、本発明における、「最大射出圧力」とは、充填工程において、使用する成形機が到達し得る射出圧力の最大値をいい、使用する射出成形機に固有の値である。具体的な数値は成形機の能力により異なるが、本発明ではこの最大射出圧力をPとする。なお、最大射出圧力Pは、例えば $1000 \text{ kgf/cm}^2 \sim 2500 \text{ kgf/cm}^2$ であることが好ましいが、この範囲に限られるものではない。

30

また、「成形体前駆体」とは、第二保圧工程を経て形成された成形体、即ち熱処理工程を経る前の成形体をいう。

また、「結晶ラメラ」とは、熱可塑性樹脂成形体において、樹脂を形成している重合体の分子鎖が、折りたたまれて形成された結晶をいう。

また「長周期間隔」とは、結晶ラメラ-非晶領域-結晶ラメラの積層構造において、個々の結晶ラメラの重心間距離をいう。また、「結晶ラメラ間距離(L_a)」とは、上記積層構造における結晶ラメラ同士の距離、即ち非晶領域の厚さをいう。そして、「結晶ラメラの厚み(L_c)」とは、個々の結晶ラメラの厚さをいう。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、従来と比べてより高い剛性及び高い衝撃強度を有する熱可塑性樹脂成形体を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

〔樹脂成形体の製造方法〕

本発明に係る熱可塑性樹脂成形体(以下、単に成形体ともいう)の製造方法は、充填工程と、第一保圧工程と、第二保圧工程と、を有する。

ここで、「充填工程」とは、熱可塑性樹脂(以下、単に樹脂ともいう)を金型に充填す

50

る工程をいう。

充填工程における樹脂の形態は、成形体にしたときの、重合体の分子鎖の配向度 (F_1 及び F_2) をより高くすることができる、という観点から、実質的に溶融状態であることが好ましい。ここで「実質的に溶融状態」とは、樹脂が全体として流動性を有している状態をいう。即ち、樹脂を形成している重合体の全ての分子鎖が、激しく熱運動をしている状態のみをいうものではない。

【0013】

なお、得られる成形体の外観形状を良好なものとするために、充填の際に予め金型を加熱しておいてもよい。加熱温度は、10 ~ 70 であることが好ましく、20 ~ 60 であることが好ましい。

10

【0014】

樹脂の充填は、射出成形機による充填方法を用いる。上述のように樹脂は実質的に溶融状態であり、所定の射出圧力で金型内部の空間（金型キャビティ）に充填される。

【0015】

また、「第一保圧工程」とは、熱可塑性樹脂の充填を実質的に停止して、所定時間保持する工程をいう。この第一保圧工程を設けることにより、樹脂が冷却され、その結果、溶融粘度が増加し、後の第二保圧工程で分子鎖を効率よく配向させることが可能となる。

ここで、「充填を実質的に停止」とするとは、樹脂を充填するためのノズルに圧力がほとんど加わっておらず、ノズルの先端から樹脂が射出されていないか、あるいは金型キャビティ内にすでに充填された樹脂への影響を与えない程度にわずかに射出されている状態をいう。

20

【0016】

この第一保圧工程における圧力や保圧時間（保持時間）は、溶融樹脂が冷却され、その結果、溶融粘度が増加するような条件であれば、特に限定されるものではないが、以下のような条件であることが好ましい。

保圧時の圧力は、金型キャビティの大きさによって異なるが、上記充填工程における最大射出圧力 P の 5 % 以下であることが好ましく、2 % 以下であることが好ましく、0 % であることがより好ましい。また、保圧時間（保持時間）は、2 秒以上 30 秒以下であることが好ましく、3 秒以上 20 秒以下であることがより好ましい。

【0017】

30

「第二保圧工程」とは、上記第一保圧工程を経た金型キャビティに充填された樹脂を、更に所定の圧力で加圧して保持する工程をいう。この第二保圧工程を設けることにより、成形体にしたときの、重合体の分子鎖の配向度をより高くすることが可能となる。これによって、得られる成形体の剛性及び耐衝撃性を向上させることが可能となる。

【0018】

第二保圧工程における圧力は、金型キャビティの大きさによって異なるが、上記充填工程における最大射出圧力 P の 15 % 以上であることが好ましく、20 % 以上であることがより好ましく、30 % 以上であることが最も好ましい。

また保圧時間（保持時間）は、0.5 秒 ~ 60 秒であることが好ましく、1 秒 ~ 50 秒であることがより好ましい。また、保圧時の金型の温度は 10 ~ 70 であることが好ましく、20 ~ 60 であることが好ましい。

40

【0019】

保圧時の圧力の測定方法は、所望の成形体の種類によって異なるが、一般的には、成形機に設けられている圧力計を用いて測定する。

【0020】

また、「熱処理工程」とは、第二保圧工程により得られた成形体前駆体を所定の条件で熱処理する工程をいう。熱処理工程を行うことにより、成形体にしたときの分子鎖の配向度を、より高くすることが可能となる。これによって、得られる成形体の剛性及び耐衝撃性をより短時間で向上させることが可能となる。

この熱処理工程は、樹脂の結晶化温度以上、融点以下の温度で行われる事が好ましい。

50

具体的には、例えばプロピレン系樹脂を用いて成形体を得る場合、熱処理温度は、結晶化温度である約120よりも高く、融点である約170よりも低い温度であり、125～165であることが好ましく、135～160であることがより好ましく、150～160であることが更に好ましい。このような温度で熱処理を行うことにより、機械的物性、特に剛性を向上させることが可能となる。

【0021】

また、得られる成形体の機械的物性、特に衝撃強度の観点から、例えば第一熱処理工程及び第二熱処理工程のように、複数段階の工程から成っていてもよい。第一熱処理工程は、樹脂の結晶化温度以上、融点以下の温度で熱処理を行い、第二熱処理工程は、樹脂のガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理を行う工程である。そして、第一熱処理工程における熱処理温度は、第二熱処理工程における熱処理温度よりも高いことが好ましい。

10

【0022】

具体的には、例えばプロピレン系樹脂を用いて成形体を得る場合、第一熱処理温度は、上記と同様に、結晶化温度である約120よりも高く、融点である約170よりも低い温度であり、125～165であることが好ましく、135～160であることがより好ましく、150～160であることが更に好ましい。また、第二熱処理工程の熱処理温度は、ガラス転移点である約0よりも高く、融点である約170よりも低い温度であり、80～135であることが好ましく、90～130であることがより好ましく、100～125であることが更に好ましい。

20

【0023】

融点、結晶化温度、ガラス転移温度は、公知の方法を用いて算出される。例えば以下の通りである。

示差走査熱量分析計を用い、成形体前駆体のアイゾット試験片を所定量アルミ製パンに封入した後、下記段階A～Cのように温度変化させる。融点は段階B中に観測されるヒートフロー曲線の吸熱ピークとして、結晶化温度は段階C中に観測されるヒートフロー曲線の発熱ピークとして、それぞれ求める。また、ガラス転移点は段階B中の階段状変化部分から補外ガラス転移開始温度と補外ガラス転移終了温度を求め、これらから算出する。尚、このときの昇降温速度は、10 /分である。

段階A：室温～-90

段階B：-90～200

段階C：200～40

30

【0024】

また、熱処理時間は、10分間～400時間であり、10分間～300時間であることが好ましく、10分間～200時間であることが更に好ましい。多段階で熱処理を行う際にもそれぞれの工程の熱処理時間は上記の範囲であることが好ましい。加熱時間を10分間よりも長くすることにより、機械的物性、特に衝撃強度を向上させることが可能となる。また加熱時間を400時間よりも短くすることにより、プロピレン系樹脂の分解を防ぎ、十分な機械的物性を付与することが可能となる。

【0025】

その他の熱可塑性樹脂についても、熱処理温度は該熱可塑性樹脂の(融点-30)以上、融点以下であることが好ましく、(融点-30)以上、(融点-5)以下であることがより好ましい。また、多段階で熱処理を行う際には、第一処理工程の熱処理温度は該熱可塑性樹脂の(融点-30)以上、融点以下であることが好ましく、(融点-30)以上、(融点-5)以下であることがより好ましい。第二処理工程の熱処理温度は該熱可塑性樹脂の(融点-(融点-ガラス転移温度)×0.5)以上、(融点-30)以下であることが好ましい。

40

【0026】

加熱処理方法としては、例えば、(1)成形体前駆体を金型から取り出さずに金型を直接150～170に加熱する方法、(2)成形体前駆体を150～170に保持したロール面や熱板面に接触させる方法、(3)150～170の窒素、アルゴン、

50

空気等が充満したオープン内に成形体前駆体を配置する方法、(4)150 ~ 170 のシリコンオイル、水等の不活性液体が充満した浴槽内に成形体前駆体を浸漬させる方法等が挙げられる。中でも、(3)150 ~ 170 の窒素、アルゴン、空気等が充満したオープン内に成形体前駆体を配置する方法、(4)150 ~ 170 のシリコンオイル、水等の不活性液体が充満した浴槽内に成形体前駆体を浸漬させる方法を用いることが好ましい。

【0027】

本発明で用いられる樹脂として、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂、ブチレンテレフタレート系樹脂、エチレンテレフタレート系樹脂等のエステル系樹脂、その他、スチレン系樹脂、カーボネート系樹脂、アミド系樹脂、アセタール系樹脂等が挙げられる。中でも結晶性を有する樹脂である、オレフィン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、アセタール系樹脂等を用いることが好ましく、オレフィン系樹脂、エステル系樹脂を用いることがより好ましく、オレフィン系樹脂を用いることが最も好ましい。好ましいオレフィン系樹脂としては、プロピレン系樹脂が挙げられる。

これらの樹脂は、単独重合体だけではなく、後述するような他の化合物との共重合体であってもよい。他の化合物としては、例えば、エチレン、炭素数4以上の - オレフィン等が挙げられる。

【0028】

これらの樹脂は、本発明に係る樹脂成形体が要件(1)~(4)又は(2)~(5)を満たすものとなるために、一般に成形体に用いられる樹脂よりも、低いメルトフローレートを有していることが好ましい。プロピレン系樹脂の場合、ASTM D1238に準拠して温度230 で測定したメルトフローレートが15g/10分以下であり、12g/10分以下であることがより好ましく、0.0001g/10分~10g/10分であることがさらに好ましい。メルトフローレートが15g/10分を超える場合には、得られる成形体の剛性及び衝撃強度を向上させることが困難となる傾向にある。

【0029】

プロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、又は、エチレン及び炭素数4以上の - オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のオレフィンと、プロピレンとの共重合体を用いることが好ましい(ただし、前記プロピレン単独重合体は、1.0質量%以下のエチレン又は炭素数4以上の - オレフィンを含有していてもよい。なお、前記プロピレン単独重合体の全量を100質量%とする)。

【0030】

ここで、エチレン及び炭素数4以上の - オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のオレフィンとプロピレンとの共重合体としては、エチレン及び炭素数4以上の - オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のオレフィンとプロピレンとからなるプロピレン系ランダム共重合体、又は、プロピレン単独重合体部分とプロピレン-エチレンランダム共重合体部分とを含有するプロピレン系ブロック共重合体が挙げられる。(ただし、前記プロピレン単独重合体部分は、1.0質量%以下のエチレン又は炭素数4以上の - オレフィンを含有していてもよい。なお、前記プロピレン単独重合体の全量を100質量%とする。)

【0031】

本発明で好ましく用いられるプロピレン系樹脂は、プロピレン単独重合体又はプロピレン系ランダム共重合体であり、より好ましくはプロピレン単独重合体である。

【0032】

剛性、耐熱性又は硬度を高めるという観点から、前記プロピレン単独重合体、プロピレン系ランダム共重合体、また、プロピレン系ブロック重合体の単独重合体部分の¹³C-NMRによって測定されるアイソタクチック・ペンタッド分率として、好ましくは0.94以上である。

【0033】

アイソタクチック・ペンタッド分率とは、A. ZambelliらによってMacro

10

20

30

40

50

m o l e c u l e s , 6 , 9 2 5 (1 9 7 3) に記載されている方法(すなわち ^{13}C -NMRを用いる方法)によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖(換言すればプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖)の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である(ただし、NMR吸収ピークの帰属は、その後、発行されたMacromolecules, 8, 687(1975)に基づいて行う)。

【0034】

具体的には ^{13}C -NMRスペクトルのメチル炭素領域の、全吸収ピーク中のmmmmピークの面積分率としてアイソタクチック・ペンタッド分率を測定する。この方法によって、英国 NATIONAL PHYSICAL LABORATORYのNPL標準物質 CRM No. M19-14 Polypropylene PP/MWD/2のアイソタクチック・ペンタッド分率を測定したところ、0.944であった。

10

【0035】

プロピレン系樹脂の固有粘度([]、単位: dl/g)は、機械的物性を向上させるという観点、特に衝撃強度を向上させるという観点から、好ましくは1.2 dl/g以上であり、より好ましくは1.3 dl/g以上であり、更に好ましくは1.4 dl/g以上である。

【0036】

また、プロピレン系樹脂のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定される分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))として、好ましくは3~7であり、より好ましくは3~5である。

20

【0037】

プロピレン系樹脂の製造方法としては、公知の重合触媒を用いて、公知の重合方法によって製造する方法が挙げられる。

重合触媒としては、例えば、(a)マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と、(b)有機アルミニウム化合物と、(c)電子供与体成分とからなる触媒系が挙げられる。この触媒系としては、例えば、特開平1-319508号公報、特開平7-216017号公報、特開平10-212319号公報等に記載されているように、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物と必要に応じ、エステル化合物の存在下、一般式 $\text{Ti}(\text{OR}_1)_a\text{X}_{4-a}$ (R_1 は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、aは $0 < a \leq 4$ の数字を表す。)で表されるチタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、四塩化チタンと必要に応じ、エステル化合物の存在下で処理することにより得られる三価のチタン化合物含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、電子供与性化合物と、を含有する-オレフィン重合用触媒系が挙げられる。

30

【0038】

プロピレン系樹脂の重合方法としては、例えば、バルク重合法、溶液重合法、スラリー重合法、気相重合法等が挙げられる。これらの重合法は、バッチ式、連続式のいずれでもよく、また、これらの重合法を任意に組合せもよい。

【0039】

上記の重合法における(a)固体触媒成分、(b)有機アルミニウム化合物及び(c)電子供与体成分の使用量や、各触媒成分を重合槽へ供給する方法は、公知の触媒の使用方法によって、適宜、決めればよい。

40

【0040】

重合温度は、通常、-30 ~ 300 であり、好ましくは20 ~ 180 である。重合圧力は、通常、常圧~10 MPaであり、好ましくは0.2 MPa~5 MPaである。分子量調整剤として、例えば、水素を用いることができる。

【0041】

プロピレン系樹脂の製造方法では、重合(本重合)を実施する前に、予備重合を行ってもよい。予備重合の方法としては、例えば、(a)固体触媒成分及び(b)有機アルミニ

50

ウム化合物の存在下、少量のプロピレンを供給して溶媒を用いてスラリー状態で実施する方法等が挙げられる。

【0042】

なお、必要に応じて上記の樹脂以外の樹脂や、各種添加剤を加えてもよい。

上記の樹脂以外の樹脂としては、例えば、エラストマー等が挙げられる。また、添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、造核剤、無機充填剤、有機充填剤等が挙げられる。

【0043】

〔樹脂成形体〕

上述のように本発明はまた、少なくとも下記の要件(1)～要件(4)、又は要件(2)～要件(5)のいずれかを満足する樹脂成形体(以下、単に成形体ともいう)である。

要件(1) $L_c / L_a \geq 1.50$

要件(2) $L_c \geq 10.0$

要件(3) $F_1 \geq 0.07$

要件(4) $F_2 \geq 0.06$

要件(5) $L_a \geq 8.0$

〔上記要件(1)から要件(5)において、 L_a は、小角X線散乱プロファイルから算出した長周期間隔と、示差走査熱量分析により測定した融解熱量を用いて算出した結晶化度と、を用いて算出した結晶ラメラ間距離(単位: nm)を表し、 L_c は、前記結晶ラメラ間距離と前記長周期間隔より算出した結晶ラメラの厚み(単位: nm)を示し、 F_1 は、波数 997 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示し、 F_2 は、波数 973 cm^{-1} で測定した赤外二色比により算出した配向度を示す。〕

【0044】

上記要件(1)において、 L_c / L_a を、 1.50 以下とすることにより、得られる成形体の衝撃強度を十分なものとすることができる。 L_c / L_a として、好ましくは $0.5 \sim 1.50$ であり、より好ましくは $0.55 \sim 1.45$ であり、更に好ましくは $0.6 \sim 1.40$ である。

また、上記要件(2)において、結晶ラメラの厚み(L_c)を 10.0 nm 以上とすることにより、得られる成形体の曲げ弾性率を十分なものとすることができる。結晶ラメラ厚み(L_c)として、好ましくは $10.0 \text{ nm} \sim 25.0 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $10.5 \text{ nm} \sim 24.5 \text{ nm}$ であり、更に好ましくは $11.0 \text{ nm} \sim 24.0 \text{ nm}$ である。

【0045】

また、上記要件(3)において、配向度(F_1)を 0.07 以上とすることにより、得られる成形体の衝撃強度を十分なものとすることができる。配向度(F_1)として、好ましくは $0.07 \sim 0.50$ であり、より好ましくは $0.08 \sim 0.50$ であり、更に好ましくは $0.08 \sim 0.40$ である。

また、上記要件(4)において、配向度(F_2)を 0.06 以上とすることにより、得られる成形体の衝撃強度を十分なものとすることができる。配向度(F_2)として、好ましくは $0.06 \sim 0.50$ であり、より好ましくは $0.07 \sim 0.50$ であり、更に好ましくは $0.07 \sim 0.40$ である。

【0046】

また、上記要件(5)において、結晶ラメラ間距離(L_a)を 8.0 nm 以上とすることにより、得られる成形体の衝撃強度を十分なものとすることができる。結晶ラメラ間距離(L_a)として、好ましくは $8.2 \text{ nm} \sim 15.5 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $8.5 \text{ nm} \sim 15.3 \text{ nm}$ であり、更に好ましくは $8.9 \text{ nm} \sim 15.1 \text{ nm}$ である。

【0047】

上記要件(1)～要件(5)において、長周期間隔、結晶ラメラ間距離、結晶ラメラの厚み、配向度は、公知の方法を用いて算出される。具体的には以下の通りである。

長周期間隔は、小角X線散乱プロファイルを測定し、得られたピークに対応する散乱角と、下記のBraggの式とを用いて算出される。

10

20

30

40

50

$$L_p (\text{nm}) = \lambda / 2 \sin \theta$$

〔式中、 λ は波長（本発明では 0.154 (nm) を用いる）、 θ は散乱角をそれぞれ表す。〕

結晶ラメラ間距離は、上記方法により算出した長周期間隔 (L_p) と、示差走査熱量分析により測定した融解熱量を用いて算出した結晶化度 (X_c) と、を用いて求める。

$$L_a (\text{nm}) = L_p (1 - 0.01 X_c)$$

そして L_c は、 L_p と L_a の差に該当するため、上記の方法により算出した L_p と L_a より求める。

【0048】

結晶化度 (X_c) は、示差走査熱量分析により測定した融解熱量 (H_m) と、下記の式と、を用いて求める。

$$X_c (\%) = H_m / H^0_m \times 100$$

〔結晶化度 100% 時の融解熱量 (H^0_m) は、W. R. Krigbaum らによって Journal Polymer Science, 3, 767 (1965) に記載された値 (208 J/g) を用いる。〕

【0049】

また配向度 (F_1 及び F_2) は、顕微赤外分光光度計により測定した赤外二色比 (D) と、下記の式より算出する。

$$F = (D - 1) / (D + 2)$$

なお、赤外二色比 (D) は、偏光子を回転させ最大透過率と最小透過率の比 (最大透過率 / 最小透過率) として算出する。本発明では 997 (cm^{-1}) と 973 (cm^{-1}) について、それぞれ赤外二色比 (D) を測定し、997 (cm^{-1}) で測定し、算出した配向度を F_1 と、973 (cm^{-1}) で測定し、算出した配向度を F_2 とする。

【0050】

このような要件を満たす樹脂成形体を形成する樹脂としては、一般に成形体に用いられる樹脂よりも、低いメルトフローレートを有している樹脂であれば特に限定されるものではない。具体的には、ASTM D1238 に従って測定した樹脂のメルトフローレートが 15 g / 10 分以下であり、12 g / 10 分以下であることがより好ましく、0.0001 g / 10 分 ~ 10 g / 10 分であることがさらに好ましい。メルトフローレートを 15 g / 10 分以下とすることにより、得られる成形体の剛性及び衝撃強度を向上させることができる。

なお、本発明に係る樹脂成形体は、射出成形体であることが好ましい。

【実施例】

【0051】

実施例および比較例で用いた試験片の物性は、以下の方法に従って、測定した。

(1) メルトフローレート (MFR、単位: g / 10 分)

ASTM D1238 に準拠して測定した。測定温度 230、荷重 21 N の条件で測定した。

【0052】

(2) 曲げ弾性率 (単位: MPa)

ASTM D790 に準拠し、射出成形により成形された 3.2 mm 厚の試験片を使用して、23 における曲げ弾性率を測定した。

【0053】

(3) アイゾット衝撃強度 (単位: kJ / m²)

JIS-K-7110 に準拠し、射出成形により成形された 3.2 mm 厚の、成形後にノッチ加工を行った試験片を使用して、23 におけるアイゾット衝撃強度を測定した。

【0054】

(4) 固有粘度 ($[\eta]$ 、単位: dl / g)

ウペローデ型粘度計を用いて濃度 0.1 g / dl、0.2 g / dl および 0.5 g / dl の 3 点について還元粘度を測定した。固有粘度は、「高分子溶液、高分子実験学 11」

10

20

30

40

50

(1982年共立出版株式会社刊)第491頁に記載の計算方法、すなわち、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって求めた。ポリプロピレンについては、溶媒としてテトラリンを用い、温度135で評価した。

【0055】

(5) 結晶化度()、単位：%

結晶化度()は、下記式[1]から算出した。

$$(\%) = Hm / H^0m \times 100 \quad \text{式[1]}$$

(式中、結晶化度100%時の融解熱量(H^0m)は、W. R. KrigbaumらによってJournal Polymer Science, 3, 767(1965)に記載された値(208 J/g)を用いた。Hmは、ティール・エイ・インスツルメント・ジャパン社製のmDSC(Q100)を用い、成形したアイゾット試験片中央をカッターでスライスすることによって作成した薄切片約6mgをアルミ製パンに封入した後、室温から10/分で200まで昇温し、昇温時の100~180の間に観測されるヒートフロー曲線の融解ピークの面積から算出した。)

10

【0056】

(6) 長周期間隔(L_p 、単位：nm)

長周期間隔は、リガク製NANO Viewer(MicroMax-007)を用いて、試験片をThrough-View測定することによって小角X線散乱パターンを測定し、Braggの式に従って、下記式[2]によって算出した。

$$L_p(\text{nm}) = \lambda / 2 \sin \theta \quad \text{式[2]}$$

20

(式中、 λ は波長(0.154(nm))、 θ は散乱角をそれぞれ表す。)

【0057】

(7) 結晶ラメラ厚み(L_c 、単位：nm)、結晶ラメラ間距離(L_a 、単位：nm)

結晶ラメラ厚み(L_c)および結晶ラメラ間距離(L_a)は、結晶化度()と長周期間隔(L_p)から下記式[3-1]および[3-2]によって算出した。

$$L_c(\text{nm}) = L_p \times 0.01 \times \dots \quad \text{式[3-1]}$$

$$L_a(\text{nm}) = L_p (1 - 0.01 \times \dots) \quad \text{式[3-2]}$$

【0058】

(8) 配向度(F 、単位：-)

配向度(F)は下記の手順によって求めた。

30

【0059】

(8-1)

マイクロームによりMD(流動)方向に1mm、ND(厚み)方向に3mm、MD(幅)方向に6 μ mの薄片を作成した。

(8-2)

顕微IR(日本分光(株)製IMV-400)を用いて、(8-1)にて作成した薄片の表層(MD方向端面)から500 μ mの位置での赤外2色比(D)を求めた。赤外2色比(D)は偏光子を回転させ最大透過率と最小透過率の比(最大透過率/最小透過率)として算出した。997(cm^{-1})と973(cm^{-1})についてそれぞれ赤外2色比(D)を測定した。

40

(8-3)

配向度(F_1 及び F_2)は赤外2色比(D)から下記式[4]によって算出した。

$$F(-) = (D - 1) / (D + 2) \quad \text{式[4]}$$

【0060】

(9) 熱処理

熱処理は、ギアオープン中の、ステンレス製のたて20cm、横20cm、高さ2cmの容器の中に試験片を静置し、縦22cm、横22cm、厚み0.5cmのステンレス製の板で蓋をした後、実施した。熱処理の温度、時間を表1に示した。

【0061】

プロピレン系樹脂は、特開平10-212319号公報記載の触媒を用いて製造された

50

以下のプロピレン系樹脂（プロピレン単独重合体）を用いた。

【0062】

PP-1（プロピレン系樹脂）

固有粘度が2.0 dl/gで、MFRが3g/10分で、アイソタクチック・ペンタッド分率が0.975であるプロピレン単独重合体。

【0063】

PP-2（プロピレン系樹脂）

固有粘度が1.5 dl/gで、MFRが8g/10分で、アイソタクチック・ペンタッド分率が0.980であるプロピレン単独重合体。

【0064】

〔実施例1〕

プロピレン系樹脂としてPP-1を使用し、射出成形機（東芝機械製 IS100EN）を用いシリンダー温度220、射出時間25秒、冷却時間25秒に設定し、表1記載の条件で試験片を成形した。充填後（射速35%）、圧力0で10秒保持した（第一保圧工程）後、保圧（圧力50%）を行った（第二保圧工程）。その試験片をギアオープンにて、表1の条件で熱処理を行った。熱処理後の試験片を用いて、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度を測定した。結果を表2に示した。

【0065】

〔実施例2～4〕

表1記載の内容で試験片の成形と熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして行なった。結果を表2に示した。

【0066】

〔比較例1～10〕

表3、5記載の内容で試験片の成形と熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして行なった。結果を表4、6に示した。

【0067】

以上の結果より、本発明に係る樹脂成形体の製造方法によれば、剛性が高く、アイゾット衝撃強度に優れる樹脂成形体を提供することが可能であることが示された。

【0068】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| プロピレン系樹脂 | PP-1 | PP-1 | PP-2 | PP-2 |
| 成形条件 | | | | |
| 射出温度 (°C) | 220 | 220 | 220 | 220 |
| 第一保圧工程 | | | | |
| 圧力 (%) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 時間 (秒) | 10 | 5 | 15 | 10 |
| 第二保圧工程 | | | | |
| 圧力 (%) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 時間 (秒) | 13 | 18 | 8 | 13 |
| 熱処理条件 | | | | |
| 温度 (°C) | 155 | 155 | 155 | 155 |
| 時間 (Hr.) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

【0069】

10

20

30

40

【表 2】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 曲げ弾性率 (MP a) | 1 7 0 0 | 1 7 6 0 | 1 7 9 0 | 1 7 8 0 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | 2 4 . 8 | 2 2 . 6 | 6 . 5 | 8 . 6 |
| 結晶化度 (%) | 5 5 . 4 | 5 4 . 4 | 5 8 . 6 | 5 8 . 7 |
| 長周期間隔 (nm) | 2 1 . 4 | 2 0 . 3 | 1 9 . 9 | 2 0 . 5 |
| 結晶ラメラ厚み L c (nm) | 1 1 . 9 | 1 1 . 0 | 1 1 . 7 | 1 2 . 0 |
| 結晶ラメラ間厚み L a (nm) | 9 . 5 | 9 . 3 | 8 . 2 | 8 . 5 |
| L c / L a | 1 . 2 4 | 1 . 1 9 | 1 . 4 2 | 1 . 4 2 |
| 配向度 F ₁ | 0 . 1 4 | 0 . 1 7 | 0 . 1 0 | 0 . 0 9 |
| 配向度 F ₂ | 0 . 1 0 | 0 . 1 2 | 0 . 0 9 | 0 . 0 6 |

10

20

【 0 0 7 0 】

【表 3】

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-------------|----------|----------|----------|
| プロピレン系樹脂 | PP-1 | PP-1 | PP-1 |
| 成形条件 | | | |
| 射出温度 (°C) | 2 2 0 | 2 2 0 | 2 2 0 |
| 第一保圧工程 | | | |
| 圧力 (%) | 4 5 | 0 | 0 |
| 時間 (秒) | 2 | 0 | 0 |
| 第二保圧工程 | | | |
| 圧力 (%) | 2 5 | 0 | 0 |
| 時間 (秒) | 2 1 | 0 | 0 |
| 熱処理条件 | | | |
| 温度 (°C) | 1 5 5 | 1 5 5 | 1 2 0 |
| 時間 (H r .) | 0 . 5 | 0 . 5 | 0 . 5 |

30

40

【 0 0 7 1 】

【表 4】

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| 曲げ弾性率 (MP a) | 1 8 3 0 | 1 5 4 0 | 1 3 7 0 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | 3 . 5 | 3 . 8 | 3 . 6 |

50

【 0 0 7 2 】

【 表 5 】

| | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-----------|----------|----------|
| プロピレン系樹脂 | PP-2 | PP-2 |
| 成形条件 | | |
| 射出温度 (°C) | 220 | 220 |
| 第一保圧工程 | | |
| 圧力 (%) | 45 | 0 |
| 時間 (秒) | 2 | 0 |
| 第二保圧工程 | | |
| 圧力 (%) | 25 | 0 |
| 時間 (秒) | 21 | 0 |
| 熱処理条件 | | |
| 温度 (°C) | 155 | 155 |
| 時間 (Hr.) | 0.5 | 0.5 |

10

20

【 0 0 7 3 】

【 表 6 】

| | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-----------------------------------|----------|----------|
| 曲げ弾性率 (MPa) | 2180 | 2100 |
| アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²) | 3.0 | 2.8 |

30