

(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2008-255326

(P2008-255326A)

(43) 公開日 平成20年10月23日(2008.10.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 23/12 (2006.01)</b>	CO8L 23/12	4CO47
<b>CO8K 5/092 (2006.01)</b>	CO8K 5/092	4CO76
<b>CO8K 5/20 (2006.01)</b>	CO8K 5/20	4J002
<b>CO8K 5/521 (2006.01)</b>	CO8K 5/521	
<b>CO8L 23/06 (2006.01)</b>	CO8L 23/06	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-274620 (P2007-274620)	(71) 出願人	596133485 日本ポリプロ株式会社 東京都港区芝四丁目14番1号
(22) 出願日	平成19年10月23日(2007.10.23)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(31) 優先権主張番号	特願2006-315423 (P2006-315423)	(72) 発明者	鈴木 昌和 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
(32) 優先日	平成18年11月22日(2006.11.22)	(72) 発明者	戸田 麻奈美 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小林 辰男 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-62120 (P2007-62120)		
(32) 優先日	平成19年3月12日(2007.3.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

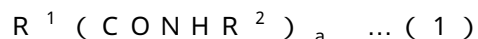
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物およびその成形品

## (57) 【要約】

【課題】日本薬局方 一般試験の規格を満足し、優れた耐熱性、剛性、耐衝撃性、射出成形性、透明性、ガスバリア性を有するプロピレン系樹脂組成物およびその成形品を提供する。

【解決手段】(a) 230、2.16kg 荷重におけるメルトフローレートが2~80g/10分であるプロピレン単独重合体60~99重量部と、(b) 190、2.16kg 荷重におけるメルトフローレートが1~60g/10分、密度が0.860~0.940g/cm<sup>3</sup>であるポリエチレン1~40重量部とからなる重合体混合物100重量部に対して、(c) 下記一般式(1)で示される造核剤(A)が0.005~0.3重量部配合されていることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物などを提供した。

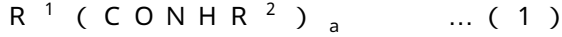


【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 230、2.16kg 荷重におけるメルトフローレートが 2~80g/10分であるプロピレン単独重合体 60~99重量部と、(b) 190、2.16kg 荷重におけるメルトフローレートが 1~60g/10分、密度が 0.860~0.940g/cm<sup>3</sup>であるポリエチレン 1~40重量部とからなる重合体混合物 100重量部に対して、(c) 下記一般式(1)で示される造核剤(A)が 0.005~0.3重量部配合されていることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

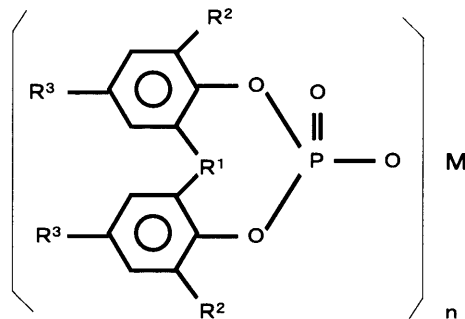


[式中、R<sup>1</sup>は、炭素数 2~30の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数 4~28の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基、又は炭素数 6~18の芳香族ポリカルボン酸残基を表わす。R<sup>2</sup>は、炭素数 1~18のアルキル基、炭素数 2~18のアルケニル基、又は炭素数 3~46のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基を表わす。aは、2~6の整数を表す。]

## 【請求項 2】

重合体混合物 100重量部に対し、さらに、0.005~0.3重量部の下記一般式(2)で示される造核剤(B)、0.005~0.15重量部の下記一般式(3)で示される造核剤(C)、又は 0.005~0.15重量部の下記式(4)で示される造核剤(D)から選ばれる少なくとも 1種の造核剤が配合されていることを特徴とする請求項 1に記載のプロピレン系樹脂組成物。

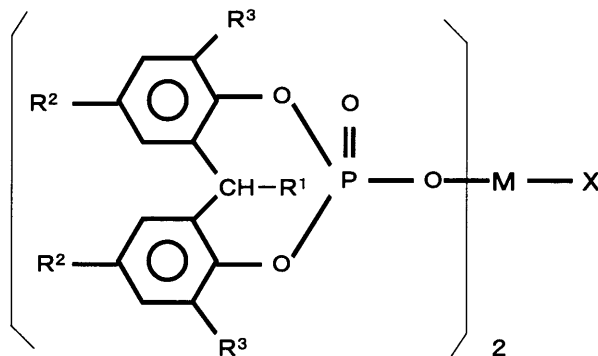
## 【化 1】



... (2)

[式中、R<sup>1</sup>は、直接結合、硫黄又は炭素数 1~9のアルキレン基若しくはアルキリデン基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1~8のアルキル基であり、MはNaであり、nはMの価数である。]

## 【化 2】



... (3)

[式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数 1~4のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1~12のアルキル基を示し、Mは、周期律

10

20

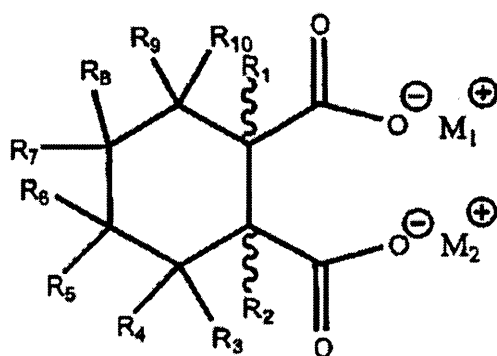
30

40

50

表第 I I I 族又は第 I V 族の金属原子を示し、X は、M が周期律表第 I I I 族の金属原子を示す場合には、H O - を示し、M が周期律表第 I V 族の金属原子を示す場合には、O = 又は ( H O )<sub>2</sub> - を示す。]

【化 3】



10

… (4)

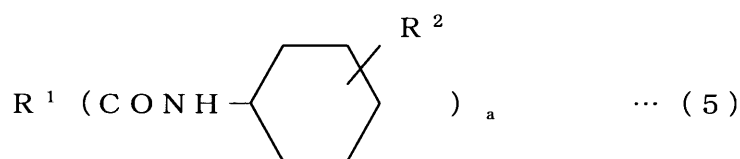
[ 式中、M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> は、同一又は異なって、カルシウム、ストロンチウム、リチウム又は一塩基性アルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属カチオンであり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> および R<sub>10</sub> は、同一又は異なって、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキル (ここで、いずれか 2 つのビシナル (隣接炭素に結合) またはジェミナル (同一炭素に結合) アルキル基は、一緒になって 6 個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成してもよい)、ヒドロキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキレンオキシ、アミン及び C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキルアミン、ハロゲン (フッ素、塩素、臭素および沃素) 並びにフェニルからなる群からそれぞれ選択される。]

20

【請求項 3】

造核剤 (A) が下記一般式 (5) で示される少なくとも一種のアミド系化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【化 4】



30

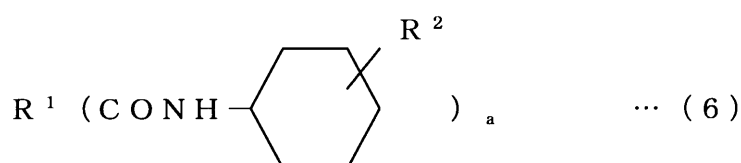
[ 式中、R<sup>1</sup> は、炭素数 3 ~ 10 の 3 価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 4 ~ 10 の 4 価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 5 ~ 15 の 3 価若しくは 4 価の飽和脂環族炭化水素基、又は炭素数 6 ~ 15 の 3 価若しくは 4 価の芳香族炭化水素基を表す。R<sup>2</sup> は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。a は、3 又は 4 の整数を表す。]

40

【請求項 4】

造核剤 (A) が下記式 (6) で示される少なくとも一種のアミド系化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【化 5】



50

[ 式中、R<sup>1</sup> は、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸又は 1, 2, 3, 4 - ブタンテト

ラカルボン酸から全てのカルボンキシル基を除いて得られる残基を表す。3個又4個のR<sup>2</sup>は、互いに同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。aは、3又は4の整数を表す。]

【請求項5】

ポリエチレンは、密度が0.860～0.915 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項6】

ポリエチレンは、メタロセン触媒を用いて重合され、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が3.5未満であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

10

【請求項7】

重合体混合物100重量部に対し、さらに、滑剤が0.001～0.5重量部配合されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる成形品。

【請求項9】

注射筒、医療用器具または医療用容器であることを特徴とする請求項8に記載の成形品。

【請求項10】

キット製剤であることを特徴とする請求項9に記載の成形品。

20

【請求項11】

キット製剤がプレフィルドシリンジであることを特徴とする請求項10に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系樹脂組成物およびその成形品に関し、さらに詳しくは剛性と耐衝撃性、耐熱性、透明性のバランスに優れ、且つ医療用途向け薬剤、薬液保存容器のうち、特に、第14改正 日本薬局方 一般試験 45、プラスチック製医薬品容器試験法 1、ポリエチレン製又はポリプロピレン製水性注射剤容器の試験項目をすべて満足するプロピレン系樹脂組成物およびその成形品に関する。

30

【背景技術】

【0002】

プロピレン系重合体は、その優れた安全衛生性や成形加工性、力学特性、ガスバリアー性の特徴を生かし、各種の医療器具に使用されている。特に近年、高レベルの安全衛生性が求められる薬剤や薬液の保存容器として、アンプルやバイアルの代替容器用材としての活用が散見されるようになってきており、その用途向け材料開発が行われてきた(例えば、特許文献1参照)。

これら保存容器向けの樹脂では、保存容器としての剛性、耐衝撃性、透明性や蒸気滅菌時の耐熱性、耐失透性、耐添加剤抽出性が求められ、水蒸気や酸素のガスバリアー性が維持されることや、使用添加剤が保存薬剤、薬液に相互作用を及ぼさないことが必要であり、具体的には、第14改正 日本薬局方 一般試験 45、プラスチック製医薬品容器試験法 1、ポリエチレン製又はポリプロピレン製水性注射剤容器の試験項目をすべて満足することが必須要件である。

40

【0003】

プロピレン系重合体は、剛性や耐熱性、ガスバリアー性の点ではプロピレン単独重合体が、透明性や耐衝撃性の点ではエチレン-プロピレンランダム共重合体が、耐熱性、耐衝撃性ではエチレン-プロピレンブロック共重合体が好適であり、状況に応じて適宜選択的に用いられているが、保存容器に用いる場合、プロピレン単独重合体では、耐衝撃性の点

50

において、十分な性能を発揮させることが困難あり、エチレン-プロピレンランダム共重合体では、蒸気滅菌時における耐熱性が十分ではなく、変形してしまう問題があり、エチレン-プロピレンブロック共重合体では、透明性の点において、十分な性能を発揮させることが困難であった。

したがって、保存容器として主となる性能の最適化を、造核剤や中和剤などを種々組み合わせ合わせた添加剤配合に頼らざるを得なかった。

#### 【0004】

しかしながら、例えば、ソルビール系透明造核剤を用いた場合には、耐添加剤抽出性や局方試験を満足せず、これらの用途には不適であり、アルミニウム系や有機リン酸系合成造核剤を添加したものは、透明性の発現が十分でなかったり、また、添加量を増やすと、局方試験の強熱残分に満足すべき結果が得られなかった。

局方試験に合格する必要のある医療用途の例としては、薬液をあらかじめ充填してなるプレフィルドシリンジやキット製剤などが挙げられる。

この薬液をあらかじめ充填してなるキット製剤をポリプロピレンで製造する事を検討し始めたのは、1980年代半ば頃からで（例えば、特許文献2参照。）、近年、プロピレン系重合体と、特定の造核剤とからなる透明な注射筒又は透明な容器に薬液を充填してなる製剤（例えば、特許文献3参照。）に関する検討がなされている。

また、プレフィルドシリンジなどの製品は、輸送したり使用する時に、衝撃が加わり、製品が破損してしまう問題が従来から挙げられており、より耐衝撃性の高い材料が求められてきた。

しかしながら、高い透明性と耐衝撃性があり、局方試験に合格し、しかも、薬剤、薬液の保存容器として満足できる耐熱性や剛性、成形性を有する成形品が得られていないのが現状であった。

【特許文献1】特開平1-178541号公報

【特許文献2】特開昭62-194866号公報

【特許文献3】特開平5-222078号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、第14改正 日本薬局方 一般試験 45 . プラスチック製医薬品容器試験法 1 . ポリエチレン製又はポリプロピレン製水性注射剤容器の試験項目の規格を満足し、かつ、優れた耐熱性、剛性、耐衝撃性、射出成形性、透明性、ガスバリア性を有するプロピレン系樹脂組成物およびその成形品を提供することにある。

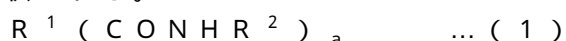
【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のプロピレン単独重合体と特定のポリエチレンとを特定量配合した重合体混合物に対し、特定の造核剤を特定量用いたプロピレン系樹脂組成物が耐熱性、剛性、耐衝撃性、射出成形性、透明性、ガスバリア性に優れ、且つ日本薬局方の試験項目の規格を満足する樹脂組成物になり得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0007】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、(a) 230 、 2 . 16 kg 荷重におけるメルトフローレートが2 ~ 80 g / 10分であるプロピレン単独重合体60 ~ 99重量部と、(b) 190 、 2 . 16 kg 荷重におけるメルトフローレートが1 ~ 60 g / 10分、密度が0 . 860 ~ 0 . 940 g / cm<sup>3</sup>であるポリエチレン1 ~ 40重量部とからなる重合体混合物100重量部に対して、(c) 下記一般式(1)で示される造核剤(A)が0 . 005 ~ 0 . 3重量部配合されていることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。



10

20

30

40

50

[ 式中、 $R^1$  は、炭素数 2 ~ 30 の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数 4 ~ 28 の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基、又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族ポリカルボン酸残基を表わす。 $R^2$  は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、又は炭素数 3 ~ 46 のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基を表わす。 $a$  は、2 ~ 6 の整数を表す。]

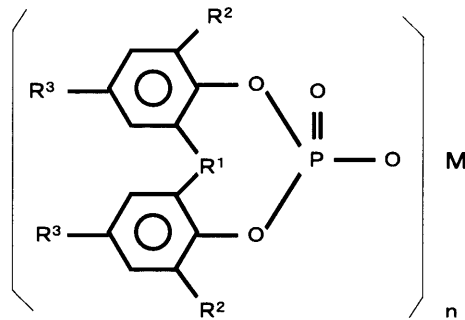
【0008】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、重合体混合物 100 重量部に対し、さらに、0.005 ~ 0.3 重量部の下記一般式 (2) で示される造核剤 (B)、0.005 ~ 0.15 重量部の下記一般式 (3) で示される造核剤 (C)、又は 0.005 ~ 0.15 重量部の下記式 (4) で示される造核剤 (D) から選ばれる少なくとも 1 種の造核剤が配合されていることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。

10

【0009】

【化 1】



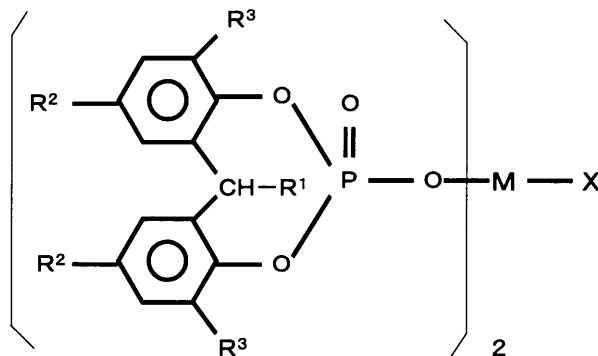
20

... (2)

[ 式中、 $R^1$  は、直接結合、硫黄又は炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基若しくはアルキリデン基であり、 $R^2$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 $M$  は  $Na$  であり、 $n$  は  $M$  の価数である。]

【0010】

【化 2】



30

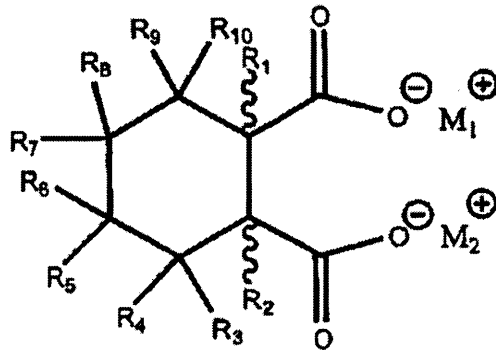
... (3)

40

[ 式中、 $R^1$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $R^2$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、 $M$  は、周期律表第 III 族又は第 IV 族の金属原子を示し、 $X$  は、 $M$  が周期律表第 III 族の金属原子を示す場合には、 $HO-$  を示し、 $M$  が周期律表第 IV 族の金属原子を示す場合には、 $O=$  又は  $(HO)_2-$  を示す。]

【0011】

【化3】



10

… (4)

[ 式中、M<sub>1</sub> および M<sub>2</sub> は、同一又は異なって、カルシウム、ストロンチウム、リチウム又は一塩基性アルミニウムから選択される少なくとも1種の金属カチオンであり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> および R<sub>10</sub> は、同一又は異なって、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキル（ここで、いずれか2つのビシナル（隣接炭素に結合）またはジェミナル（同一炭素に結合）アルキル基は、一緒になって6個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成してもよい）、ヒドロキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキレンオキシ、アミン及びC<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキルアミン、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素および沃素）並びにフェニルからなる群からそれぞれ選択される。]

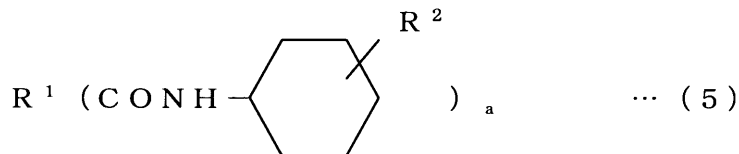
20

【0012】

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、造核剤(A)が下記一般式(5)で示される少なくとも一種のアミド系化合物であることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0013】

【化4】



30

[ 式中、R<sup>1</sup> は、炭素数3 ~ 10の3価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数4 ~ 10の4価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数5 ~ 15の3価若しくは4価の飽和脂環族炭化水素基、又は炭素数6 ~ 15の3価若しくは4価の芳香族炭化水素基を表す。R<sup>2</sup> は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数1 ~ 10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。aは、3又は4の整数を表す。]

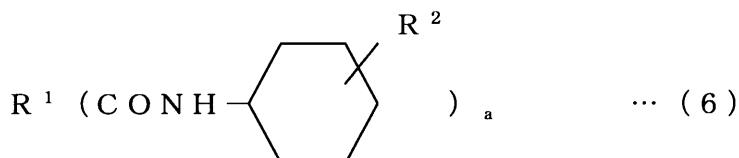
【0014】

また、本発明の第4の発明によれば、第1又は2の発明において、造核剤(A)が下記式(6)で示される少なくとも一種のアミド系化合物であることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。

40

【0015】

【化5】



50

[式中、 $R^1$ は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸から全てのカルボンキシル基を除いて得られる残基を表す。3個又4個の $R^2$ は、互いに同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。aは、3又は4の整数を表す。]

【0016】

本発明の第5の発明によれば、第1~4のいずれかの発明において、ポリエチレンは、密度が $0.860 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第6の発明によれば、第1~5のいずれかの発明において、ポリエチレンは、メタロセン触媒を用いて重合され、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5未満であることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。

さらに、本発明の第7の発明によれば、第1~6のいずれかの発明において、重合体混合物100重量部に対し、さらに、滑剤が0.001~0.5重量部配合されていることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物が提供される。

【0017】

本発明の第8の発明によれば、第1~7のいずれかの発明に係るプロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる成形品が提供される。

また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、注射筒、医療用器具または医療用容器であることを特徴とする成形品が提供される。

さらに、本発明の第10の発明によれば、第9の発明において、キット製剤であることを特徴とする成形品が提供される。

またさらに、本発明の第11の発明によれば、第10の発明において、キット製剤がプレフィルドシリンジであることを特徴とする成形品が提供される。

【発明の効果】

【0018】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、特定のプロピレン単独重合体に特定のポリエチレンを配合したことにより、材料のモルフォロジーが変化し、耐衝撃性良好な重合体混合物となる上、更に、特定の造核剤を特定量配合して、剛性と透明性をバランス良く向上し、優れた耐熱性、ガスバリア性を保持する組成物であり、また、合格基準の厳しい第14改正 日本薬局方 一般試験 45. プラスチック製医薬品容器試験法 1. ポリエチレン製又はポリプロピレン製水性注射剤容器の試験項目の規格を満足する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、(a) 230、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが $2 \sim 80 \text{ g/10分}$ であるプロピレン単独重合体60~99重量部と、(b) 190、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが $1 \sim 60 \text{ g/10分}$ 、密度が $0.860 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ であるポリエチレン1~40重量部とからなる重合体混合物100重量部に対して、(c) 前記一般式(1)で示される造核剤(A)が0.005~0.3重量部配合されていることを特徴とするものである。

以下、プロピレン系樹脂組成物を構成する成分、樹脂組成物の製造方法、成形品について、詳細に説明する。

【0020】

[I] プロピレン系樹脂組成物の構成成分

1. プロピレン単独重合体(a)

本発明のプロピレン系樹脂組成物に用いるプロピレン単独重合体(a)は、230、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が $2 \sim 80 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $7 \sim 13 \text{ g/10分}$ である。MFRがこの範囲にあると、樹脂組成物の剛性と耐衝撃性、成形温度に由来する高生産速度に適した樹脂組成物を与え、MFRが $2 \text{ g/10分}$ 未満では、成形が困難になり、一方、 $80 \text{ g/10分}$ を超えると、良好な耐衝撃性が得ら

10

20

30

40

50



れなくなる。

ここで、230 におけるMFRは、JIS K7210に準拠して230、2.16kg荷重下で測定する値である。

【0021】

また、立体規則性は、96%以上が好ましく、96.5%以上がさらに好ましい。立体規則性が96%未満では、剛性および熱変形温度が低下しやすくなる傾向があり、成形時に成形品が変形しやすくなる恐れがある。

ここで、立体規則性は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定する値である。

【0022】

本発明で用いられるプロピレン単独重合体(a)を得るために用いられる触媒としては、特に限定されるものではなく、公知の触媒が使用可能である。例えば、チタン化合物と有機アルミニウム化合物を組み合わせた、いわゆるチーグラ-ナッタ触媒、あるいは、メタロセン触媒(例えば、特開平5-295022号公報等に記載)が使用できる。本発明では、剛性、耐衝撃性のバランスが良いプロピレン単独重合体(a)が特に好ましいため、一般的に立体規則性の高いチーグラ-ナッタ触媒がより好ましい。また、メタロセン触媒を用いて製造したプロピレン単独重合体(a)は、ポリエチレン(b)がメタロセン触媒を用いて製造した低密度ポリエチレンである場合、相溶性が良く、より好ましい。

10

【0023】

2. ポリエチレン(b)

本発明のプロピレン系樹脂組成物に用いられるポリエチレン(b)は、密度が0.860~0.940g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンであって、エチレン単独重合体でも構わないが、ポリエチレン(b)の30wt%以下、好ましくは15~25wt%の他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させた重合体を用いると、耐衝撃性が良好となる。他の $\alpha$ -オレフィンの例としては、プロパン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。

20

また、分子量分布の幅の指標である(重量平均分子量)/(数平均分子量)の値は、7.0未満が良く、好ましくは3.5未満で、更に好ましくは3.0未満であると、剛性と耐衝撃性の物性バランスが良好となる。

【0024】

ここで、(重量平均分子量)/(数平均分子量)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で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)で定義されるものである。Mw/Mnの測定方法は、以下の通りである。

30

装置：ウオーターズ社製GPC 150C型

検出器：MIRAN 1A赤外分光光度計(測定波長、3.42 $\mu\text{m}$ )

カラム：昭和電工社製AD806M/S 3本

[カラムの較正は、東ソー製単分散ポリスチレン(A500, A2500, F1, F2, F4, F10, F20, F40, F288の各0.5mg/ml溶液)の測定を行い、溶出体積と分子量の対数値を2次式で近似した。]

測定温度：140

40

注入量：0.2ml

濃度：20mg/10mL

溶媒：オルソジクロロベンゼン

流速：1.0ml/min

また、試料の分子量は、ポリスチレンとポリエチレンの粘度式を用いて、ポリエチレンに換算した。ここでポリスチレンの粘度式の係数は、 $\log K = -3.967$ であり、ポリエチレンは、 $\log K = -3.407$ である。

【0025】

ポリエチレン(b)の190におけるメルトフローレート(MFR)は、1~60g/10分、好ましくは3~40g/10分である。この範囲にあると、樹脂組成物を構成

50

するプロピレン単独重合体 (a) とポリエチレン (b) との混合具合が良く、透明性に優れたバランスのとれた樹脂組成物を得ることができる。ポリエチレン (b) の MFR が 1 g / 10 分未満、または 60 g / 10 分を超えると、プロピレン単独重合体 (a) への分散が悪くなり、安定した組成物が得られなくなる。

ここで、190 における MFR は、JIS K 7210 に準拠して 190、2.16 kg 荷重下で測定した値である。

#### 【0026】

また、ポリエチレン (b) をプロピレン単独重合体 (a) に混合する際、ポリエチレン (b) とプロピレン単独重合体 (a) との MFR 差が小さくなると、ポリエチレン (b) は、プロピレン単独重合体 (a) に微分散されたマトリックスとして存在する傾向があるため、透明性が良好となり、ポリエチレン (b) として、プロピレン単独重合体 (a) との MFR 差が小さくなるものを、使用することが望ましい。

具体的には、ポリエチレン (b) の MFR / プロピレン単独重合体 (a) の MFR は、0.05 ~ 1.1 が好ましく、0.1 ~ 0.9 がさらに好ましく、0.15 ~ 0.7 が特に好ましい。

#### 【0027】

また、ポリエチレン (b) の密度は、0.860 ~ 0.940 g / cm<sup>3</sup> である。密度が 0.860 g / cm<sup>3</sup> 未満であると、剛性が不十分となり、一方、0.940 g / cm<sup>3</sup> を超えると、透明性が著しく悪化する。プロピレン単独重合体に対し、ポリエチレンを配合すると、透明性を悪化させる傾向にあるが、密度の低いものを用いると、透明性悪化傾向を緩和させることができ、耐衝撃性を向上させることができるため、ポリエチレン (b) の密度は、0.925 g / cm<sup>3</sup> 以下が好ましく、0.915 g / cm<sup>3</sup> 以下がさらに好ましい。

ここで、密度は、JIS K 7112 に準拠して測定する値である。

#### 【0028】

このようなポリエチレン (b) は、オレフィンの立体規則性重合触媒を用い、分子量調整を図りつつ、エチレンおよび必要に応じて他の  $\alpha$ -オレフィンとを共存させて重合することによって、製造することができる。具体的には、ポリエチレン (b) は、オレフィンの立体規則性重合触媒として、チーグラ触媒、フィリップス触媒、メタロセン触媒等の触媒を使用して、気相法、溶液法、高圧法、スラリー法等のプロセスで、エチレンと、必要に応じてプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて、製造することができるが、特に、(重量平均分子量) / (数平均分子量) を小さく、密度を低くするには、オレフィンの立体規則性重合触媒として、メタロセン触媒を用いて、高圧法、又は溶液法で製造されることが望ましい。

#### 【0029】

また、本発明のプロピレン系樹脂組成物に用いるポリエチレン (b) は、本発明の効果を損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせ使用することができる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物に用いるポリエチレン (b) は、市販品としては、日本ポリエチレン (株) 製のノバテック LL シリーズやハーモレックスシリーズ、カーネルシリーズ、三井化学 (株) 製のタフマー P シリーズやタフマー A シリーズ、(株) プライムポリマー製のエボリュースシリーズ、住友化学 (株) 製のスミカセン E、EP シリーズ、エクセレン G M H シリーズなどが例示できる。

また、メタロセン触媒を用いて重合されたポリエチレン (b) としては、日本ポリエチレン (株) 製のハーモレックスシリーズ、カーネルシリーズ、プライムポリマー製のエボリュースシリーズ、住友化学 (株) 製のエクセレン F X シリーズ等が例示できる。

#### 【0030】

### 3. プロピレン単独重合体 (a) およびポリエチレン (b) の配合割合

本発明のプロピレン系樹脂組成物における、プロピレン単独重合体 (a) とポリエチレン (b) の配合割合は、プロピレン単独重合体 (a) が 60 ~ 99 重量部、ポリエチレン

10

20

30

40

50

(b) が 40 ~ 1 重量部であり、好ましくは、プロピレン単独重合 (a) が 80 ~ 95 重量部、ポリエチレン (b) が 20 ~ 5 重量部である。この範囲内であると、耐衝撃性が優れる樹脂組成物となる。

また、本発明で用いられる重合体混合物には、プロピレン単独重合体 (a) およびポリエチレン (b) の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で、プロピレンと  $\alpha$ -オレフィンとのランダムもしくはブロック共重合体を使用することができる。ここで、共重合成分の  $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

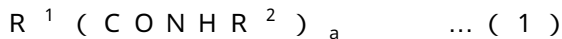
【0031】

#### 4. 造核剤

本発明に用いられる造核剤は、一般式 (1) で示される造核剤 (A) である。また、本発明に好ましく用いられる造核剤としては、一般式 (2) ~ (4) で示される造核剤 (B) ~ (D) を挙げることができる。

造核剤 (A) は、一般式 (1) で示されるアミド系化合物であり、中でも、一般式 (5) で示されるアミド系化合物が好ましく、一般式 (6) で示されるアミド系化合物がより好ましい。

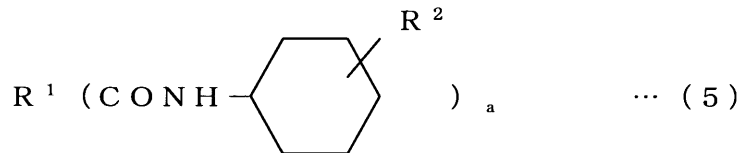
【0032】



[式中、 $R^1$  は、炭素数 2 ~ 30 の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数 4 ~ 28 の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基、又は炭素数 6 ~ 18 の芳香族ポリカルボン酸残基を表わす。 $R^2$  は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、又は炭素数 3 ~ 46 のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基を表わす。a は、2 ~ 6 の整数を表す。]

【0033】

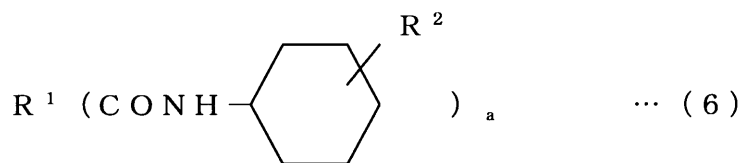
【化6】



[式 (5) 中、 $R^1$  は、炭素数 3 ~ 10 の 3 価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 4 ~ 10 の 4 価の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 5 ~ 15 の 3 価もしくは 4 価の飽和脂環族炭化水素基、又は炭素数 6 ~ 15 の 3 価もしくは 4 価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^2$  は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。a は、3 又は 4 の整数を表す。]

【0034】

【化7】



[式 (6) 中、 $R^1$  は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸又は 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸から全てのカルボンキシル基を除いて得られる残基を表す。3 個又 4 個の  $R^2$  は、互いに同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。a は、3 又は 4 の整数を表す。]

【0035】

具体的には、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2

10

20

30

40

50



ラ(3-n-ブチルシクロヘキシルアミド)1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(2-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(3-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(2-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(3-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(2-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(3-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-ペンチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-ヘキシルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-ヘプチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-オクチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ[4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシルアミド]、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-ノニルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(4-n-デシルシクロヘキシルアミド)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸[ジ(シクロヘキシルアミド)ジ(2-メチルシクロヘキシルアミド)]等が挙げられる。

【0037】

上記アミド系化合物の中でも、特に造核作用(核剤効果)の観点から、一般式(5)もしくは(6)における $R^2$ が水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基であるアミド系化合物が好ましい。

具体的には、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-エチルシクロヘキシルアミド)1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-エチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-エチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-ブチルシクロヘキシルアミド)1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(2-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(3-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、1,2,3-プロパントリカルボン酸トリ(4-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)、

## 【0038】

1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(シクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - エチルシクロヘキシルアミド) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - エチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - n - プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - n - プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - n - プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - iso - プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - iso - プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - iso - プロピルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - n - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - n - ブチルシクロヘキシルアミド) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - n - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - iso - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - iso - ブチルシクロヘキシルアミド) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - iso - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - sec - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - sec - ブチルシクロヘキシルアミド) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - sec - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - tert - ブチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - tert - ブチルシクロヘキシルアミド) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - tert - ブチルシクロヘキシルアミド)等が挙げられる。

10

20

## 【0039】

これら好ましいアミド系化合物の中でも、特に透明性・剛性のバランス及び原料入手の容易性の観点から、一般式(5)もしくは(6)における $R^2$ が水素原子又はメチル基であるアミド系化合物が特に好ましい。具体的には、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリ(2 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリ(3 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリ(4 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(2 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(3 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸テトラ(4 - メチルシクロヘキシルアミド)などが例示される。

30

40

## 【0040】

また、透明性の改良効果を重視する場合には、一般式(1)、(5)もしくは(6)における $R^1$ が1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸から全てのカルボンキシル基を除いて得られる残基であるアミド系化合物が特に好ましい。具体的には、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリ(2 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリ(3 - メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸トリ(4 - メチルシクロヘキシルアミド)などが挙げられる。

上記のアミド系化合物は、単独又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

## 【0041】

50

本発明に用いられる造核剤(A)の結晶形態は、本発明の効果が得られる限り、特に限定されず、六方晶、単斜晶、立方晶等の任意の結晶形態が使用できる。これらの結晶も公知であるか又は公知の方法に従い製造できる。

【0042】

本発明に用いられる造核剤(A)は、実質的に純度100%のものが好ましいが、若干不純物を含むものであってもよい。不純物を含有する場合であっても、当該造核剤(A)の純度は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上、特に97重量%以上が推奨される。不純物としては、反応中間体又は未反応体由来のモノアミドジカルボン酸若しくはそのエステル化合物、ジアミドモノカルボン酸若しくはそのエステル化合物、副反応体由来のイミド化合物などが例示される。

但し、結晶化速度を制御するなどの目的で、下記式(7)にて表される少なくとも一種の脂肪酸金属塩を、造核剤(A)：式(7)の脂肪酸金属塩の重量比が100：0～30：70の配合割合にて、本発明の効果を阻害しない範囲で使用しても構わない。

【0043】



[式中、 $R^1$ は、分子内に1個以上の水酸基を有していてもよい炭素数8～32の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 $n$ は、1又は2の整数を表し、 $n=2$ の場合、2個の $R^1$ は、同一又は異なってもよい。 $M$ は、1価又は2価の金属を表す。]

【0044】

本発明に用いられる造核剤(A)の製造方法は、特に限定はなく目的の造核剤(A)が得られればよい。例えば、特定の脂肪族ポリカルボン酸成分と特定の脂環式モノアミン成分とから従来公知の方法(例えば、特開平7-242610号公報など)に従って、製造することができる。

【0045】

上記脂肪族ポリカルボン酸成分としては、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、該ポリカルボン酸の酸塩化物や無水物、該ポリカルボン酸と炭素数1～4の低級アルコールとのエステル等の誘導体等が例示される。これら脂肪族ポリカルボン酸成分は、単独で、又は2種を混合してアミド化に供することができる。

【0046】

上記脂環式モノアミン成分は、シクロヘキシルアミン及び炭素数1～10(好ましくは炭素数1～4)の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、単独で又は2種以上を混合してアミド化に供することができる。

具体的には、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミンのメチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、2-n-プロピルシクロヘキシルアミン、2-iso-プロピルシクロヘキシルアミン、2-n-ブチルシクロヘキシルアミン、2-iso-ブチルシクロヘキシルアミン、2-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

【0047】

上記のアルキル基で置換されたシクロヘキシルアミンは、シス体、トランス体及びこれら立体異性体の混合物のいずれであってもよい。好ましいシス体：トランス体の比率としては、50：50～0：100の範囲が好ましく、特に35：65～0：100の範囲が好ましい。

【0048】

本発明に用いられる造核剤(A)の粒径は、本発明の効果が得られる限り、特に限定されないが、溶融プロピレン系重合体に対する溶解速度(又は溶解時間)の観点から、できる限り粒径の小さいものが好ましい。レーザー回折光散乱法で得られる粒径の測定値を採

10

20

30

40

50

用した場合、造核剤 ( A ) の粒径としては、その最大粒径が 2 0 0 μ m 以下、好ましくは 1 0 0 μ m 以下、さらに好ましくは 5 0 μ m 、特に 1 0 μ m 以下が推奨される。

【 0 0 4 9 】

最大粒径を上記範囲内に調製する方法としては、この分野で公知の粉碎装置を用いる方法が一般的であり、必要に応じて公知の分級装置を用いることもできる。具体的には、粉碎装置として流動層式カウンタージェットミル 1 0 0 A F G ( 商品名、ホソカワミクロン社製 ) 、超音速ジェットミル P J M - 2 0 0 ( 商品名、日本ニューマチック社製 ) 、ピンミル等、分級装置として振動篩、乾式分級機 ( サイクロン、ミクロンセパレーターなど ) 等が例示される。

【 0 0 5 0 】

本発明に用いられる造核剤 ( A ) は、得られる成形品に優れた透明性を与え、得られる成形品からの溶出性が極めて少ないという特性を有し、合格基準の厳しい第 1 4 改正日本薬局方試験に合格し得る数少ない造核剤である。

【 0 0 5 1 】

本発明に用いられる造核剤 ( A ) の配合量は、重合体混合物 1 0 0 重量部に対し、 0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 重量部の範囲で用いられる。 0 . 0 0 5 重量部未満では、十分な効果が得られ難く、一方、 0 . 3 重量部を超えて用いると、さらなる性能の向上が期待できず、不経済であるばかりか第 1 4 改正日本薬局方試験の過マンガン酸カリウム還元性物質の項目で不合格となる。 0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 重量部が好ましく、 0 . 0 2 ~ 0 . 2 重量部がさらに好ましい。

【 0 0 5 2 】

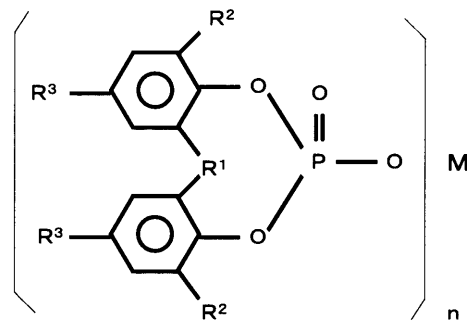
本発明のプロピレン系樹脂組成物には、造核剤 ( A ) を配合したうえで、さらに、一般式 ( 2 ) ~ ( 4 ) で示される造核剤 ( B ) ~ ( D ) の少なくとも 1 種類が配合されていても良い。造核剤 ( B ) ~ ( D ) を単独、又は複数併用させることにより、透明性や剛性、成形性などを、さらに向上させることができる。

【 0 0 5 3 】

造核剤 ( B ) は、下記一般式 ( 2 ) で示される有機リン酸金属塩化合物である。

【 0 0 5 4 】

【 化 8 】



… ( 2 )

[ 式 ( 2 ) 中、 R  <sup>1</sup>  は、直接結合、硫黄又は炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基又はアルキリデン基であり、 R  <sup>2</sup>  及び R  <sup>3</sup>  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 M は N a であり、 n は M の価数である。 ]

【 0 0 5 5 】

一般式 ( 2 ) で表される有機リン酸金属塩化合物の具体例としては、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレン - ビス - ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - エチリデン - ビス - ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - エチリデン - ビス - ( 4 - i - プロピル - 6 - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - ブチリデン - ビス - ( 4 , 6 - ジメチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - ブチリデン - ビス - ( 4 , 6 - ジ -

10

20

30

40

50



t - ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - t - オクチルメチレン - ビス - ( 4 , 6 - メチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - t - オクチルメチレン - ビス - ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレン - ビス - ( 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレン - ビス - ( 4 - エチル - 6 - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム ( 4 , 4 ' - ジメチル - 6 , 6 ' - ジ - t - ブチル - 2 , 2 ' - ビフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - エチリデン - ビス - ( 4 - s - ブチル - 6 - t - ブチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレン - ビス - ( 4 , 6 - ジ - メチルフェニル ) フォスフェート、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレン - ビス - ( 4 , 6 - ジ - エチルフェニル ) フォスフェート、およびこれらの 2 種以上の混合物を例示することができる。これらのうち特に、ナトリウム - 2 , 2 ' - メチレン - ビス - ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスフェートが好ましい。

10

この様な造核剤としては、市販のものを用いることができる。具体的には、旭電化工業 ( 株 ) 社製 N A - 1 1 を挙げるができる。

【 0 0 5 6 】

造核剤 ( B ) の配合量は、重合体混合物 1 0 0 重量部に対し、0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 重量部の範囲が好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 2 重量部の範囲がより好ましい。0 . 0 0 5 重量部未満では効果が得られず、0 . 3 重量部を超える範囲は、更なる効果が得られないばかりか経済的にも好ましくない。

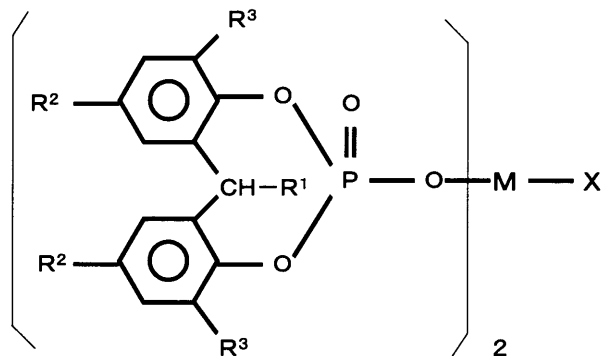
20

【 0 0 5 7 】

造核剤 ( C ) は、一般式 ( 3 ) で示される芳香族磷酸エステル類である。

【 0 0 5 8 】

【 化 9 】



30

... ( 3 )

[ 式 ( 3 ) 中、R<sup>1</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基を示し、M は、周期律表第 I I I 族または第 I V 族の金属原子を示し、X は、M が周期律表第 I I I 族の金属原子を示す場合には、H O - を示し、M が周期律表第 I V 族の金属原子を示す場合には、O = 又は ( H O )<sub>2</sub> - を示す。 ]

40

【 0 0 5 9 】

一般式 ( 3 ) で表される芳香族磷酸エステル類の具体例としては、例えば、ヒドロキシアルミニウム - ビス [ 2 , 2 ' - メチレン - ビス ( 4 , 6 - ジメチルフェニル ) フォスフェート ]、ヒドロキシアルミニウム - ビス [ 2 , 2 ' - エチリデン - ビス ( 4 , 6 - ジメチルフェニル ) フォスフェート ]、ヒドロキシアルミニウム - ビス [ 2 , 2 ' - メチレン - ビス ( 4 , 6 - ジエチルフェニル ) フォスフェート ]、ヒドロキシアルミニウム - ビス [ 2 , 2 ' - エチリデン - ビス ( 4 , 6 - ジエチルフェニル ) フォスフェート ]、ヒドロキシアルミニウム - ビス [ 2 , 2 ' - メチレン - ビス ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスフェート ]、およびヒドロキシアルミニウム - ビス [ 2 , 2 ' - エチリデン - ビス ( 4 , 6 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスフェート ]、ヒドロキシアルミニウム - ビ

50

ス〔2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、ヒドロキシアルミニウム-ビス〔2, 2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、ヒドロキシアルミニウム-ビス〔2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、ヒドロキシアルミニウム-ビス〔2, 2'-エチリデン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、ヒドロキシアルミニウム-ビス〔2, 2'-メチレン-ビス(4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、ヒドロキシアルミニウム-ビス〔2, 2'-エチリデン-ビス(4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕等が挙げられ、好ましくは、ヒドロキシアルミニウム-ビス〔2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、およびヒドロキシア  
 ルミニウム-ビス〔2, 2'-エチリデン-ビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート〕、およびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。

#### 【0060】

一般式(3)で表される芳香族燐酸エステル類は、有機アルカリ金属塩と併用させることが効果的である。

該有機アルカリ金属塩とは、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属 - ジケトナート及びアルカリ金属 - ケト酢酸エステル塩からなる群より選択される少なくとも一種の有機アルカリ金属塩を示すことができる。

該有機アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

上記アルカリ金属カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、オクチル酸、イソオクチル酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、メリシン酸、 - ドデシルメルカプト酢酸、 - ドデシルメルカプトプロピオン酸、 - N-ラウリルアミノプロピオン酸、 - N-メチル-ラウロイルアミノプロピオン酸等の脂肪族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、クエン酸、ブタントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸、ナフテン酸、シクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、2-メチルシクロペンタンカルボン酸、シクロペンテンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、3, 5-ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、4-オクチルシクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等の脂環式モノ又はポリカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、キシリル酸、エチル安息香酸、4-t-ブチル安息香酸、サリチル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族モノ又はポリカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0061】

上記アルカリ金属 - ジケトナートを構成する - ジケトン化合物としては、例えば、アセチルアセトン、ピバロイルアセトン、パルミトイルアセトン、ベンゾイルアセトン、ピバロイルベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等が挙げられる。

#### 【0062】

また、上記アルカリ金属 - ケト酢酸エステル塩を構成する - ケト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸エチル、アセト酢酸オクチル、アセト酢酸ラウリル、アセト酢酸ステアリル、ベンゾイル酢酸エチル、ベンゾイル酢酸ラウリル等が挙げられる。

#### 【0063】

該有機アルカリ金属塩の成分であるアルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属 - ジケトナート又はアルカリ金属 - ケト酢酸エステル塩は、各々上記アルカリ金属とカルボン酸、 - ジケトン化合物又は - ケト酢酸エステルとの塩であり、従来周知の方法で製造することができる。また、これら各アルカリ金属塩化合物の中でも、アルカリ金属の脂肪族モノカルボン酸塩、特に、リチウムの脂肪族カルボン酸塩が好ましく、とりわけ炭素数

10

20

30

40

50

8 ~ 20 の脂肪族モノカルボン酸塩が好ましい。

【0064】

この様な造核剤としては、市販のものを用いることができる。具体的には、旭電化工業(株)社製NA-21を挙げることができる。

【0065】

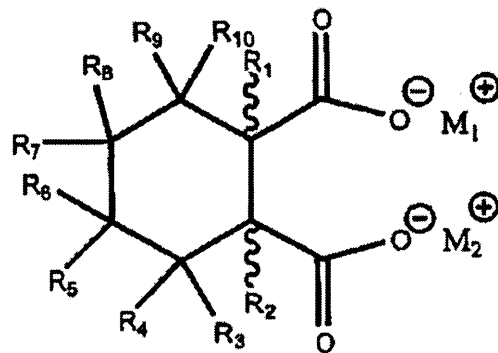
造核剤(C)の配合量は、重合体混合物100重量部に対し、0.005~0.15重量部の範囲が好ましく、0.01~0.1重量部の範囲がより好ましい。0.005重量部未満では効果が得られず、一方、0.15重量部を超える範囲は、更なる効果が得られないばかりか経済的にも好ましくない。

【0066】

造核剤(D)は、一般式(4)で示される造核剤である。

【0067】

【化10】



… (4)

[式(4)中、M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は、同一または異なって、カルシウム、ストロンチウム、リチウム又は一塩基性アルミニウムから選択される少なくとも1種の金属カチオンであり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、同一または異なって、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキル(ここで、いずれか2つのビシナル(隣接炭素に結合)またはジェミナル(同一炭素に結合)アルキル基は、一緒になって6個までの炭素原子を有する炭化水素環を形成してもよい)、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキレンオキシ、アミンおよびC<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキルアミン、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素および沃素)並びにフェニルからなる群からそれぞれ選択される。]

【0068】

ここで、「一塩基性アルミニウム」なる用語は周知であり、2つのカルボン酸基が結合した単一カチオンとしてアルミニウムヒドロキシド基を含むことを意図している。さらに、これら可能な塩のそれぞれにおいて、非対称炭素原子の立体配置は、シスまたはトランスのいずれでもよいが、シスが好ましい。

一般式(4)で表される造核剤は、凝集等を防止する目的で、他の化合物を混合して用いても差し支えない。

この様な造核剤としては、市販のものを用いることができる。具体的には、メリケン(株)社製ハイパフォームHPN68Lを挙げることができる。ハイパフォームHPN68Lの造核剤成分の構造を下記に示す。

【0069】

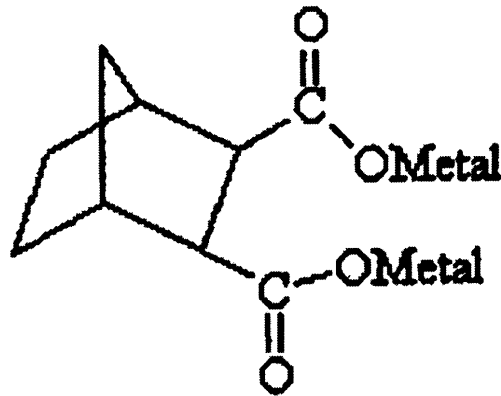
10

20

30

40

【化 1 1】



10

【0070】

造核剤(D)の配合量は、重合体混合物100重量部に対し、0.005~0.15重量部の範囲が好ましく、0.01~0.1重量部の範囲がより好ましい。0.005重量部未満では効果が得られず、一方、0.15重量部を超える範囲は、局方試験に不合格になる場合がある。

【0071】

本発明のプロピレン系樹脂組成物には、造核剤(A)~(D)以外に、他の造核剤として、ソルビール系造核剤、有機リン酸塩系造核剤および芳香族燐酸エステル類、タルクなど既知の造核剤を、本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、添加することができる。

20

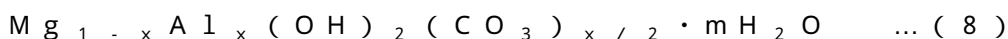
【0072】

## 5. 中和剤

本発明のプロピレン系樹脂組成物においては、中和剤を配合することが望ましい。中和剤の具体例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの金属脂肪酸塩、ヒドロタルサイト(商品名:協和化学工業(株)の下記一般式(8)で表されるマグネシウムアルミニウム複合水酸化物塩)、ミズカラック(下記一般式(9)で表されるリチウムアルミニウム複合水酸化物塩)などが挙げられる。特に、プレフィルドシリンジ、キット製剤、輸液バッグなど長期接液する部材として用いる場合には、接触する液体に溶出しないヒドロタルサイトやミズカラックが有利である。

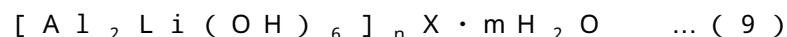
30

【0073】



[式中、xは、 $0 < x \leq 0.5$ であり、mは3以下の数である。]

【0074】



[式中、Xは、無機または有機のアニオンであり、nはアニオン(X)の価数であり、mは3以下である。]

【0075】

中和剤の配合量は、重合体混合物100重量部に対し、0.005~0.2重量部の範囲が好ましく、0.01~0.05重量部の範囲がより好ましい。

40

【0076】

## 6. 滑剤

本発明のプロピレン系樹脂組成物においては、滑剤を配合することが望ましい。滑剤としては、既知の滑剤が挙げられるが、ステアリン酸ブチルやシリコンオイルが好ましく、特にシリコンオイルが良い。

具体的なシリコンオイルとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン、ポリオキシアルキレン( $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ )ジメチルポリシロキサン、ポリオルガノ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ のアルキル基および/またはフェニル基)シロキサンとポリ

50

アルキレン (C<sub>2</sub> ~ C<sub>3</sub>) グリコールの縮合物などが挙げられる。この中でもジメチルポリシロキサンとメチルフェニルポリシロキサンが好ましい。該滑剤は単独、又は複数用いても構わない。

ジメチルポリシロキサンなどのシリコンを添加した場合、成形時に発生する傷を防止するだけでなく、シリンダー内やホットランナー内で発生する焼けを防止することができる。

【0077】

滑剤の配合量は、重合体混合物100重量部に対し、0.001~0.5重量部が好ましく、0.01~0.15重量部がより好ましく、0.03~0.1重量部が特に好ましい。0.001重量部未満では効果が期待できず、一方、0.5重量部を超えると、更なる効果が期待できないばかりか経済的に好ましくない。

10

【0078】

7. その他の添加剤

本発明のプロピレン系樹脂組成物においては、上述した成分に加えて、プロピレン系重合体の安定剤などとして使用されている各種酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤を配合することができる。

【0079】

具体的には、酸化防止剤としては、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、ジ-ステアリル-ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト等のリン系酸化防止剤、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等のフェノール系酸化防止剤、ジ-ステアリル-         '-チオ-ジ-プロピオネート、ジ-ミリスチル-         '-チオ-ジ-プロピオネート、ジ-ラウリル-         '-チオ-ジ-プロピオネート等のチオ系酸化防止剤等が挙げられる。

20

30

【0080】

紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0081】

光安定剤としては、n-ヘキサデシル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノール縮合物、ポリ{[6-[(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物等の光安定剤を挙げることができる。

40

【0082】

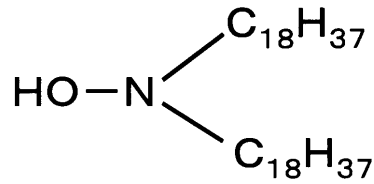
さらに、放射線処理で変色がなく耐NO<sub>x</sub>ガス変色性が良好な下記一般式(10)や下

50

記一般式(11)で表されるアミン系酸化防止剤、5,7-ジ-*t*-ブチル-3-(3,4-ジ-メチル-フェニル)-3H-ベンゾフラン-2-ワン等のラクトン系酸化防止剤、下記一般式(12)等のビタミンE系酸化防止剤を挙げることができる。

【0083】

【化12】

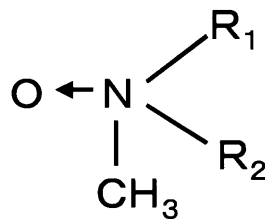


10

…(10)

【0084】

【化13】



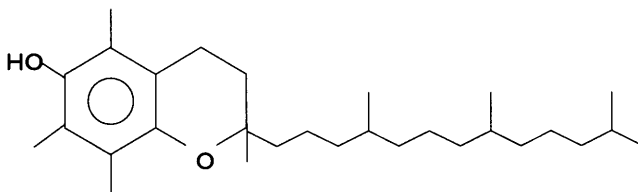
20

(式中のR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、C<sub>14</sub>~C<sub>22</sub>のアルキル基)

…(11)

【0085】

【化14】



30

…(12)

【0086】

さらに、その他に、帯電防止剤、スリップ剤、脂肪酸金属塩等の分散剤、高密度ポリエチレン、オレフィン系エラストマー等を本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

40

【0087】

[2] プロピレン系樹脂組成物の製造方法

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン単独重合体(a)、およびポリエチレン(b)、造核剤(造核剤(A)と必要に応じて造核剤(B)~(D)の少なくとも1種の混合物)および、必要に応じて他の添加剤とを、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー等に投入して混合した後、通常単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、プラレンダー、ロール等で190~260の温度範囲で熔融混練することにより得ることができる。

【0088】

[3] 成形品

50

本発明の成形品は、上記のプロピレン系樹脂組成物を、公知の射出成形機により射出成形することにより得られる。

【0089】

本発明の成形品としては、食品容器、キャップ、医療用器具、理化学実験器具、自動車部品、電気部品を挙げることができ、中でも、合格基準の厳しい第14改正 日本薬局方一般試験 45 . プラスチック製医薬品容器試験法 1 . ポリエチレン製又はポリプロピレン製水性注射剤容器の試験項目をすべて満足し得ることから、注射筒、医療用器具および医療用容器、薬剤液を充填してなる注射筒および容器などに好適である。

具体的には、ディスプレイシリンジ及びその部品、カテーテル・チューブ、輸液バッグ、血液バッグ、真空採血管、手術用不織布、血液用フィルター、血液回路などのディスプレイ器具や、人工肺、人工肛門などの人工臓器類の部品、ダイライザー、プレフィルドシリンジ、キット製剤、薬剤容器、試験管、縫合糸、湿布基材、歯科用材料の部品、整形外科用材料の部品、コンタクトレンズのケース、PTP (PRESS THROUGH PACKAGE)、SP (STRIP PACKAGE) ・分包、Pバイアル (プラスチックバイアル)、目薬容器、薬液容器、液体の長期保存容器、キャップなどを挙げることができる。

なお、本発明の成形品は、オートクレーブ滅菌、放射線滅菌、EOG滅菌など公知の滅菌処理を行っても良い。

【実施例】

【0090】

以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例で用いた物性値の測定法、評価法、樹脂および添加剤は、以下の通りである。

【0091】

1 . 物性値の測定法、評価法

(1) 曲げ弾性率：

JIS K 7203の「硬質プラスチックの曲げ試験方法」に準拠して23 で測定した。

(2) アイゾット衝撃強度 (IZOD 衝撃)：

ノッチ付きの試験片を用い、23 にて、JIS K 7203に準じて測定した (単位 :  $\text{KJ}/\text{m}^2$ )。

(3) ヘイズ値：

厚さ1mmのシート片を用いて、JIS K 7105に準拠して測定した。

(4) 荷重たわみ温度 (熱変形温度 : HDT)：

JIS K 7207に準拠して荷重0.45MPaにて測定した。この温度が高い程、得られた成形品は、耐熱性に優れる。

(5) 成形性：

成形性評価用の成形品 (12cm x 12cm x 2.5mm板上に、厚み1mmの25mm x 20mm x 20mmの箱型が3 x 4並んでいる形状) を作成した。得られた成形品および成形品離型時の離型抵抗より、その成形性を評価した。

ここで、射出成形によって得られた成形品を金型から離型させる際の離型抵抗 (離型しにくさ) が大きいと、過度の応力にてイジェクターピンを動かさなければならないため、成形品に割れや白化が発生する確率が高くなり、良質な成形品を得られにくく、不良率が高くなってしまふ。また、そのような状況下でイジェクターピンを高速で動かすと、なおいっそう割れや白化が発生する確率が高くなるため、成形品を金型から離型させる速度を遅くしなければならなくなり、成形サイクルの低下を招いてしまふ。

上述のような理由により、成形品の離型抵抗が大きい (離形性が悪い) と成形性が悪くなるため、成形品の離型抵抗を測定し、成形性の評価を行った。なお、離型抵抗が小さいほど金型から成形品が離型しやすく (成形性が良い)、逆に、離型抵抗が大きいほど金型から成形品が離型しにくい (成形性が悪い) ということを示している。

## 【0092】

(6) 第14改正 日本薬局方一般試験(日本薬局方試験) :

45. プラスチック製薬品容器試験法(プラスチック製水性注射剤容器)の1. ポリエチレン製又はポリプロピレン製水性注射剤容器の項の試験法に従って、透明性、重金属、鉛、カドミウム、強熱残分、泡立ち、PH、過マンガン酸カリウム還元性物質、紫外吸収スペクトル、蒸発残留分を測定した。

但し、試料調製は、0.5ミリ厚で表面積1200cm<sup>2</sup>に相当する重量のペレットを秤量し、220 でプレスしてシート片として、長さ約5センチ、幅約0.5センチの大きさに細断し、水で洗った後、室温で乾燥した。これを内容積約300mlの硬質ガラス製容器に入れ、水200mlを正確に加え、適当な栓で密封した後、高圧蒸気滅菌器を用いて121 で1時間加熱した後、室温になるまで放置し、この内溶液を試験液とし、別に水につき、同様の方法で空試験液を調製した。

## 【0093】

2. 樹脂、添加剤

(A-1) プロピレン単独重合体(a) : MFR (JIS K7210、230、2.16kg荷重) 14g/10分、立体規則性97%(日本ポリプロ(株)社製ノバテックSA2E)

(A-2) プロピレン単独重合体(a) : MFR (JIS K7210、230、2.16kg荷重) 11g/10分、立体規則性95%(日本ポリプロ(株)社製ノバテックMA3)

(A-3) エチレン-プロピレンランダム共重合体 : エチレン含有量2.5wt%、MFR (JIS K7210、230、2.16kg荷重) 9g/10分(日本ポリプロ(株)社製MG3F)

## 【0094】

(B-1) メタロセン系ポリエチレン(b) : 密度(JIS K7112) 0.898g/cm<sup>3</sup>、MFR (JIS K7210、190、2.16kg荷重) 2.2g/10分、(Mw/Mn) 2.2。(日本ポリエチレン(株)社製カーネルKF262)

(B-2) チーグラ-ナッタ系ポリエチレン(b) : 密度(JIS K7112) 0.920g/cm<sup>3</sup>、MFR (JIS K7210、190、2.16kg荷重) 2.1g/10分、(Mw/Mn) 3.8。(日本ポリエチレン(株)社製ノバテックUF240)

(B-3) チーグラ-ナッタ系ポリエチレン : 密度(JIS K7112) 0.951g/cm<sup>3</sup>、MFR (JIS K7210、190、2.16kg荷重) 5.5g/10分、(Mw/Mn) 4.6。(日本ポリエチレン(株)社製ノバテックHJ360)

## 【0095】

(C-1) 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド) : 造核剤(A)に相当

(C-2) NA-11 : 有機リン酸金属塩化合物系造核剤(旭電化工業(株)製) : 造核剤(B)に相当

(C-3) ゲルオールMD : ソルビトール系造核剤(新日本理化(株)製) : 造核剤(A)~(D)のいずれにも相当しない造核剤

## 【0096】

(D-1) リン系酸化防止剤 : トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール)フォスファイト

(D-2) ヒンダードアミン系酸化防止剤 : コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物

(E) DHT-4A : ハイドロタルサイト(協和化学工業(株)製)

(F) シリコーンオイル : Dow Corning 360 Medical Fluid (シリコーン)-1000 東レ・ダウコーニング(株)製

## 【0097】

10

20

30

40

50



## [ 実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 6 ]

樹脂および添加剤を表 1 に記載の配合割合（重量部）で準備し、スーパーミキサーでドライブレンドした後、35ミリ径の2軸押出機を用いて熔融混練した。ダイ出口部温度240 でダイから押し出しペレット化した。得られたペレットを射出成形機により、樹脂温度240、射出圧力900 kg/cm<sup>2</sup> 及び金型温度40 で射出成形し、試験片を作成した。得られた試験片を用い、物性を測定した。

また、得られたペレットを射出成形機により、樹脂温度240、射出圧力900 kg/cm<sup>2</sup> 及び金型温度40 で射出成形し、成形性評価用（離型抵抗測定用）の成形品（12cm×12cm×2.5mm板上に、厚み1mmの25mm×20mm×20mmの箱型が3×4並んでいて、離型時の抵抗が大きくなる形状をしている）を作成した。得られた成形品の離型時の離型抵抗を測定することにより、その成形性を評価した。

10

それらの評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A-1 (重量部)	85	85	85	85	85	60		100		85	85	85	
A-2 (重量部)							85						
A-3 (重量部)									100				85
B-1 (重量部)	15	15	15		15	40	15			15	15		15
B-2 (重量部)				15									
B-3 (重量部)												15	
C-1 (重量部)	0.1	0.2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15			0.15	0.15
C-2 (重量部)			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.2		0.15	0.15
C-3 (重量部)											0.2		
D-1 (重量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-2 (重量部)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
E (重量部)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
F (重量部)					0.07								
曲げ弾性率 (MPa)	1380	1400	1500	1390	1500	1010	1440	1850	1200	1470	1380	1530	940
IZOD衝撃 23°C(KJ/m2)	5.5	5.5	6	6	6	40	6.5	3.5	4	6.5	6	7	9
ヘイズ(t=1mm) (%)	23	20	18	19	19	22	16	15	13	28	12	85	17
HDT 0.45MPa (°C)	115	116	123	123	122	113	120	130	111	122	115	125	100
成形性 (Kgf) (離型抵抗値)	430	430	435	430	380	425	430	450	420	435	430	435	430
日本薬局方試験	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	適合	不適合	適合	適合

評価結果

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

50

表 1 から明らかなように、実施例 1 は、本発明のプロピレン系樹脂組成物を用いたものであり、剛性、耐衝撃性、透明性、耐熱性および成形性に優れ、日本薬局方試験にも適合し、優れた成形品が得られる。

また、実施例 2 は、造核剤 (A) の配合量を増したものであり、配合量を増すことにより、さらに透明性が向上し、かつ、日本薬局方試験にも適合する。

さらに、実施例 3 は、造核剤 (A) と造核剤 (B) とを併用したものであり、造核剤 (A) のみを用いる場合よりも、剛性、透明性、耐熱性に優れ、日本薬局方試験にも適合する。

また、実施例 4 は、MFR の低いポリエチレン (b) を用いたもので、剛性が若干劣るものの、耐衝撃性、透明性、耐熱性および成形性に優れ、日本薬局方試験にも適合し、優れた成形品が得られる。

さらに、実施例 5 は、シリコンが配合されているものであり、この程度の配合量であれば、日本薬局方試験に適合させつつ、離型性を格段に向上させることができる。

また、実施例 6 は、本発明で用いられるポリエチレン (b) の配合比率を高めたものであり、これにより耐衝撃性が著しく向上していることがわかる。

さらに、実施例 7 は、立体規則性が若干低いプロピレン単独重合体 (a) を用いたもので、立体規則性の低下に伴い、剛性と耐熱性が若干低下する傾向にあることがわかる。

#### 【0100】

一方、比較例 1 は、本発明で用いられるポリエチレン (b) を使用しないものであるため、本発明のプロピレン系樹脂組成物と比較して、耐衝撃性がかなり劣っており、使用時に、容器の破損を招く可能性が高い。

また、比較例 2 は、透明性、耐衝撃性が必要な成形品に用いられてきた従来の樹脂であるエチレン - プロピレンランダム共重合体に、造核剤 (A) を配合したものであり、本発明のプロピレン系樹脂組成物と比較して、透明性に優れるものの、剛性と耐衝撃性が低い傾向にあり、耐熱性に劣っており、高圧蒸気滅菌時や高負荷の条件下で、成形品の変形を招く可能性が高い。

さらに、比較例 3 ~ 4 は、本発明で用いられる造核剤 (A) が配合されていないプロピレン系樹脂組成物である。比較例 3 は、造核剤 (A) の代わりに、造核剤 (B) が用いられており、実施例 2 と比較すると、明らかに透明性に劣っていることがわかる。また、比較例 4 は、造核剤 (A) の代わりに、透明性に優れる造核剤であるゲルオール MD を用いたもので、透明性には優れるが、日本薬局方試験に適合できなくなる。

また、比較例 5 は、本発明で用いられるポリエチレン (b) の密度範囲が外れるポリエチレンを用いたもので、著しく透明性に劣っていることがわかる。

さらに、比較例 6 は、本発明で用いられるプロピレン単独重合体 (a) の代わりに、エチレン - プロピレンランダム共重合体を用いたものであるが、実施例 3 と比較すると、剛性が低い傾向にあり、著しく耐熱性に劣っていることがわかる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0101】

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、剛性、耐衝撃性、透明性が良く、第 14 改正 日本薬局方一般試験に合格し、優れた成形品を得るのに非常に有用であることが判る。特に高圧蒸気滅菌処理される場合の製品においては、透明性があり耐熱変形性と耐衝撃性に優れた成形品を得ることができ、注射筒、医療用器具および医療用容器に非常に適しており、中でも、薬剤液を充填してなる注射筒および容器、具体的には、プレフィルドシリンジやキット製剤に好適である。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
A 6 1 K	9/08	(2006.01)	A 6 1 K	9/08		
A 6 1 K	47/32	(2006.01)	A 6 1 K	47/32		
A 6 1 J	1/05	(2006.01)	A 6 1 J	1/00	3 1 1	
A 6 1 J	1/10	(2006.01)	A 6 1 J	1/00	3 3 1 A	

(72)発明者 河合 浩樹  
三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリプロ株式会社内

(72)発明者 八十 康浩  
三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリプロ株式会社内

F ターム(参考) 4C047 AA11 BB17 FF03 GG03 GG04 GG40  
4C076 AA11 DD34Q  
4J002 BB032 BB121 EF107 EH038 EP026 EP036 EW047 FD040 FD050 FD070  
FD178 FD206 FD207 GB01