

(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2017-155103

(P2017-155103A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/14 (2006.01)	CO8L 23/14	4F208
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J002
CO8F 297/08 (2006.01)	CO8F 297/08	4J011
CO8F 210/06 (2006.01)	CO8F 210/06	4J026
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44 C	4J100
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-38275 (P2016-38275)
 (22) 出願日 平成28年2月29日 (2016.2.29)

(71) 出願人 597021842
 サンアロマー株式会社
 東京都品川区東品川二丁目2番24号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100139686
 弁理士 鈴木 史朗
 (74) 代理人 100152272
 弁理士 川越 雄一郎
 (72) 発明者 田平 貴哉
 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
 (72) 発明者 別府 隆幸
 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
 サンアロマー株式会社 研究開発本部内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物及び中空成形品

(57) 【要約】

【課題】耐衝撃性、剛性、透明性及び耐ドロウダウン性に優れた中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】本発明の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とを含むポリプロピレン系樹脂を含有し、メルトフローレートが0.1~5.0g/10分であり、前記ポリプロピレン系樹脂は、キシレン可溶分の極限粘度が0.7~2.0dl/g、前記エチレン・1-ブテン共重合体の含有割合が20~35質量%、1-ブテン単位含有割合が4.6~10質量%であり、前記プロピレン共重合体は、エチレン単位0.5~5.0質量%とプロピレン単位95.0~99.5質量%とを含み、前記エチレン・1-ブテン共重合体は、エチレン単位60~85質量%と1-ブテン単位15~40質量%とを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

プロピレン共重合体からなるマトリックスとエチレン・1-ブテン共重合体とを含むポリプロピレン系樹脂を含有し、JIS K7210に従い、温度230、荷重21.18Nの条件で測定したメルトフローレートが0.1~5.0g/10分であり、

前記ポリプロピレン系樹脂は、キシレン可溶分の、135のテトラヒドロナフタレン中での極限粘度が0.7~2.0dl/g、前記エチレン・1-ブテン共重合体の含有割合が20~35質量%、1-ブテン単位含有割合が4.6~10質量%であり、

前記プロピレン共重合体は、エチレン単位0.5~5.0質量%とプロピレン単位95.0~99.5質量%とを含み、

前記エチレン・1-ブテン共重合体は、エチレン単位60~85質量%と1-ブテン単位15~40質量%とを含む、中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン共重合体の存在下、エチレン単量体及び1-ブテン単量体が重合した重合混合物である、請求項1に記載の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 3】

造核剤を、前記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対して0質量部超1.0質量部以下の範囲で含有する、請求項1又は2に記載の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1~3のいずれか一項に記載の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物を含有する中空成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリプロピレン系樹脂を含有する中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物及び中空成形品に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリプロピレンは、耐衝撃性、剛性、透明性、耐薬品性、耐熱性等が高く、物性バランスに優れることから、例えば、飲料、食品、医薬品、化粧品、洗剤等を充填するための容器として使用されることがある。

ポリプロピレン製の容器は、例えば、ポリプロピレン系樹脂を中空成形することにより製造することができる(特許文献1,2)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特表2011-513528号公報

【特許文献2】特開2003-345429号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

中空成形用ポリプロピレン系樹脂においては、耐衝撃性、剛性及び透明性に加えて、中空成形時において、溶融した樹脂が自重によって下に垂れ落ちることを防ぐ耐ドロダウン性も求められる。

しかし、特許文献1,2に記載の中空成形用ポリプロピレン系樹脂は、耐衝撃性(特に低温の耐衝撃性)、剛性、透明性及び耐ドロダウン性のいずれかが低くなるがあった。

本発明は、耐衝撃性(特に低温耐衝撃性)、剛性、透明性及び耐ドロダウン性に優れた中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は

10

20

30

40

50

、耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）、剛性、透明性及び製造時の耐ドロダウン性に優れた中空成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一態様の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン共重合体からなるマトリックスとエチレン・1-ブテン共重合体とを含むポリプロピレン系樹脂を含有し、JIS K7210に従い、温度230、荷重21.18Nの条件で測定したメルトフローレートが0.1~5.0g/10分であり、前記ポリプロピレン系樹脂は、キシレン可溶分の、135のテトラヒドロナフタレン中での極限粘度が0.7~2.0dl/g、前記エチレン・1-ブテン共重合体の含有割合が20~35質量%、1-ブテン単位含有割合が4.6~10質量%であり、前記プロピレン共重合体は、エチレン単位0.5~5.0質量%とプロピレン単位95.0~99.5質量%とを含み、前記エチレン・1-ブテン共重合体は、エチレン単位60~85質量%と1-ブテン単位15~40質量%とを含む。

10

本態様の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物においては、前記ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン共重合体の存在下、エチレン単量体及び1-ブテン単量体が重合した重合混合物であることが好ましい。

本態様の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物においては、造核剤を、前記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対して0質量部超1.0質量部以下の範囲で含有することが好ましい。

20

本発明の一態様の中空成形品は、上記中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物を含有する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）、剛性、透明性及び耐ドロダウン性に優れている。

また、本発明の中空成形品は、耐衝撃性（特に低温耐衝撃性）、剛性、透明性及び製造時の耐ドロダウン性に優れている。

【発明を実施するための形態】

【0007】

30

<ポリプロピレン系樹脂組成物>

本発明の一態様の中空成形用ポリプロピレン系樹脂組成物（以下、「ポリプロピレン系樹脂組成物」と略す。）は、ポリプロピレン系樹脂を含有する。

該ポリプロピレン系樹脂組成物は、メルトフローレート（以下、「MFR」という。）が0.1~5.0g/10分であり、0.5~3.0g/10分であることが好ましい。ここで、MFRは、JIS K7210に従い、温度230、荷重21.18Nの条件で測定した値である。

ポリプロピレン系樹脂組成物のMFRが前記下限値未満であると、成形時の流動性が低すぎて成形品が得られないことがある。ポリプロピレン系樹脂組成物のMFRが前記上限値を超えると、耐衝撃性及び耐ドロダウン性が低くなることがある。

40

【0008】

（ポリプロピレン系樹脂）

ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン共重合体からなるマトリックスとゴム成分を主体としたエチレン・1-ブテン共重合体とを含有する。

ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とが重合時に混合された混合樹脂であってもよいし、別々に得られたプロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とが熔融混練によって混合された混合樹脂であってもよい。物性バランスに優れるものがより安価で得られることから、プロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とが重合時に混合された混合物（重合混合物）であることが好ましい。

50

重合によってプロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とが混合された重合混合物は、重合段階でプロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とがサブミクロンオーダーで混じり合う。そのため、重合によってプロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とが混合された重合混合物をベースとした組成物は、優れた物性バランスを示す。

一方、プロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とを溶融混練して得た単なる機械混合物で同様な優れた物性バランスを得る場合には、製造コストが高くなるという問題を含んでいる。

なお、前記重合混合物と機械混合物とは異なる物性を示すのは、プロピレン共重合体中のエチレン・1-ブテン共重合体の分散状態が異なっているためと推測されるが、エチレン・1-ブテン共重合体のプロピレン共重合体との界面の状態を含めた分子レベルでの分散状態を分析する現実的手段は現状知られていない。

【0009】

プロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体とが重合時に混合されたポリプロピレン系樹脂は、多段重合により製造することができる。例えば、1段目の重合反応器にて、触媒存在下、エチレンモノマーとプロピレンモノマーを重合し、得られたプロピレン共重合体を2段目の重合反応器に供給すると共に2段目の重合反応器にてエチレンモノマーと1-ブテンモノマーとを共重合することでポリプロピレン系樹脂を得ることができる。この方法では、2段目の重合反応器にて、プロピレン共重合体存在下、エチレン・1-ブテン共重合体を生成させながら、その生成するエチレン・1-ブテン共重合体とプロピレン共重合体とを混合する。

プロピレン共重合体の存在下でエチレン・1-ブテン共重合体を生成させることにより、生産性が高くなる上に、プロピレン共重合体中のエチレン・1-ブテン共重合体の分散性が高くなるため、物性バランスが向上する。

また、多段重合は上記の方法に限らず、プロピレン共重合体を複数の重合反応器にて重合してもよいし、エチレン・1-ブテン共重合体を複数の重合反応器にて重合してもよい。また、ポリプロピレン系樹脂を得る方法として、モノマー濃度や重合条件の勾配を有する重合器を用いて行う方法が挙げられる。このような重合器では、例えば、少なくとも2つの重合領域が接合されたものを使用し、気相重合でモノマーを重合することができる。

具体的には、触媒の存在下、上昇管からなる重合領域にてモノマーを供給して重合し、上昇管に接続された下降管にてモノマーを供給して重合し、上昇管と下降管とを循環しながら、ポリマー生成物を回収する。この方法では、上昇管中に存在する気体混合物が下降管に入るのを全面的または部分的に防止する手段を備える。また、上昇管中に存在する気体混合物とは異なる組成を有する気体および/または液体混合物を下降管中に導入する。この重合方法は、例えば、特表2002-520426号公報に記載された方法を適用することができる。

また、重合の際には、公知のプロピレン重合用触媒が使用され、また、必要に応じて、分子量の調整のために、水素が添加されてもよい。

【0010】

前記重合混合物を得る際の重合では、立体特異性チーグラール・ナッタ触媒を用いることが好ましい。さらに、前記触媒は、(A)マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体化合物を含有する固体触媒成分；(B)有機アルミニウム化合物；(C)外部電子供与体化合物を含むものがより好ましい。

【0011】

固体触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物として、一般式： $Ti(O R)_g X_{4-g}$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$)で表される4価のチタン化合物が好適である。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられ、ハロゲンとしては、Cl、Br等が挙げられる。

より具体的なチタン化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O_n-$

10

20

30

40

50

$C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O-isOC_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O_n-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。これらチタン化合物は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記チタン化合物の中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、特に好ましいものは、四塩化チタン($TiCl_4$)である。

10

【0012】

固体触媒成分(A)の調製に用いられるマグネシウム化合物として、マグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムヒドライドなどが挙げられる。

これらのマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いることもでき、また、液状状態であっても固体状態であってもよい。

20

さらに好適なマグネシウム化合物として、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウム等のアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウム等のアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、*n*-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウム等のアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。

30

これらマグネシウム化合物は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】

上述のプロピレン樹脂組成物の製造で使用する固体触媒成分(A)の調製に用いられる電子供与体化合物として、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物等の含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体などが知られているが、本発明における電子供与体化合物はジカルボン酸ジエステルを含むことが好ましい。ジカルボン酸とは2つのカルボキシル基を有する化合物である。ジカルボン酸ジエステルの具体例として、以下のものが挙げられる。

40

ジエチルスクシネート、ジブチルスクシネート、ジエチルメチルスクシネート、ジエチルジイソプロピルスクシネート、ジアリルエチルスクシネート、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソプロピル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル。

50

1, 2 - シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1, 2 - シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジツク酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル。

【0014】

モノエチルフタレート、ジメチルフタレート、メチルエチルフタレート、モノイソブチルフタレート、モノノルマルブチルフタレート、ジエチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルノルマルブチルフタレート、ジ n -プロピルフタレート、ジイソプロピルフタレート、ジ n -ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジ n -ヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ n -オクチルフタレート、ジネオペンチルフタレート、ジデシルフタレート、ベンジルブチルフタレート、ジフェニルフタレート、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル。

10

3, 4 - フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステル。

【0015】

有機アルミニウム化合物(B)としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウム等のトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^7_{2.5}Al(OR^8)_{0.5}$ (R^7, R^8 は、各々異なってもよいし同じでもよい炭化水素基である。)で表わされる平均組成を有する、部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド等のジアルキルアルミニウムハロゲン化物、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド等のアルキルアルミニウムセスキハロゲン化物、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムジハロゲン化物などの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミド等の部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等が挙げられる。

20

30

上記有機アルミニウム化合物(B)は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0016】

外部電子供与体化合物(C)は、有機ケイ素化合物を含む。

好ましい有機ケイ素化合物として、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス o -トリルジメトキシシラン、ビス m -トリルジメトキシシラン、ビス p -トリルジメトキシシラン、ビス p -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 α -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、テキ

40

50

シルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*o*-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフエノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ビニルトリス(*o*-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサランなどが挙げられる。

これらの中でも、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス

-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ケイ酸エチルが好ましい。

上記外部電子供与体化合物(C)は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】

上記触媒の中でも、固体触媒成分(A)がマグネシウムとチタンとハロゲンとフタレート系またはスクシネート系化合物を含む電子供与体化合物とを含有する固体触媒、有機アルミニウム化合物(B)が、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、外部電子供与体化合物(C)が、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン等の有機ケイ素化合物であるものが好ましい。このような触媒を用いると、耐ドロダウン性をより向上させることができる。

【0018】

前記ポリプロピレン系樹脂は、キシレン可溶分の、135のテトラヒドロナフタレン中での極限粘度が0.7~2.0dl/gであり、0.8~1.8dl/gであることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂の極限粘度が前記下限値未満であると、ポリプロピレン系樹脂の製造が困難になることがあり、前記上限値を超えると、該樹脂組成物から得られる成形品の透明性が低下する傾向にある。

【0019】

ポリプロピレン系樹脂におけるエチレン・1-ブテン共重合体の含有割合は20~35質量%であり、25~33質量%であることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂におけるエチレン・1-ブテン共重合体の含有割合が前記下限値未満であると、該樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下する傾向にあり、前記上限値を超えると、該樹脂組成物から得られる成形品の剛性が低下する傾向にある。

ポリプロピレン系樹脂における1-ブテン単位の含有割合は4.6~10質量%であり、4.8~8.8質量%であることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂におけるエチレン・1-ブテン単位の含有割合が前記下限値未満であると、該樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下する傾向にあり、前記上限値を超えると、重合によるポリプロピレン系樹脂の製造が困難になることがある。

【0020】

前記プロピレン共重合体は、エチレン単位0.5~5.0質量%とプロピレン単位95.0~99.5質量%とを含む共重合体である。プロピレン共重合体におけるエチレン単位の含有割合が前記下限値未満であると(すなわち、プロピレン単位の含有割合が前記上限値を超えると)、耐衝撃性と透明性とを損ねることがある。一方、プロピレン共重合体におけるエチレン単位の含有割合が前記上限値を超えると(すなわち、プロピ

レン単位の含有割合が前記下限値未満であると)、剛性が低下することがある。

プロピレン共重合体においては、エチレン単位の含有割合が1.0~4.0質量%、プロピレン単位の含有割合が96.0~99.0質量%であることが好ましい。

【0021】

前記エチレン・1-ブテン共重合体は、エチレン単位と1-ブテン単位を有する共重合体である。エチレン・1-ブテン共重合体においては、1-ブテン単位含有割合が15~40質量%(すなわち、エチレン単位含有割合が60~85質量%)であり、18~36質量%(すなわち、エチレン単位含有割合が64~82質量%)であることが好ましい。エチレン・1-ブテン共重合体における1-ブテン単位含有割合が前記下限値未満であると、該樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下する傾向にあり、前記上限値を超えると、重合によるポリプロピレン系樹脂の製造が困難になることがある。

10

【0022】

(造核剤)

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、造核剤を含有してもよい。造核剤は、ポリプロピレン結晶核の形成を促進させるものである。結晶核を形成することによって、剛性及び透明性をより向上させることができる。

造核剤の具体例としては、ノニール系化合物、ソルビール化合物、カルボン酸の金属塩、芳香族リン酸エステル系化合物、トリアミノベンゼン誘導体核剤などが挙げられる。剛性が高く臭気が少ない点では、芳香族リン酸エステル系化合物とトリアミノベンゼン誘導体核剤が好ましい。

20

ノニール系化合物としては、例えば、1,2,3-トリデオキシ-4,6-5,7-ビス-*o*-[(4-プロピルフェニル)メチレン]ノニールが挙げられる。

ソルビール化合物としては、例えば、ジベンジリデンソルビール、1,3,2,4-ジ-(メチルベンジリデン)ソルビール、1,3,2,4-(エチルベンジリデン)ソルビール、1,3,2,4-(メトキシベンジリデン)ソルビール、1,3,2,4-(エトキシベンジリデン)ソルビールなどが挙げられる。

カルボン酸の金属塩としては、例えば、アジピン酸ナトリウム、アジピン酸カリウム、アジピン酸アルミニウム、セバシン酸ナトリウム、セバシン酸カリウム、セバシン酸アルミニウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸アルミニウム、ジ-パラ-*t*-ブチル安息香酸アルミニウム、ジ-パラ-*t*-ブチル安息香酸チタン、ジ-パラ-*t*-ブチル安息香酸クロム、ヒドロキシ-ジ-*t*-ブチル安息香酸アルミニウムなどが挙げられる。

30

芳香族リン酸エステル系造核剤としては、リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム塩系造核剤、リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)アルミニウム塩系造核剤、リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)リチウム塩系造核剤が挙げられる。

また、トリアミノベンゼン誘導体系造核剤として、例えば、1,3,5-トリス(2,2-ジメチルプロパンアミド)ベンゼン等が挙げられる。

上記造核剤は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】

造核剤の含有量は、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対して0質量部超1.0質量部以下であることが好ましく、0.05~0.5質量部であることがより好ましい。造核剤を前記範囲で含めば、該樹脂組成物から得られる成形品の剛性及び透明性をより高くできる。しかし、前記上限値を超えて造核剤を含有させても、結晶核形成の促進効果は頭打ちとなり、単純に製造コスト増となるため、産業上大量安価に製造する場合には現実的でない。

40

【0024】

造核剤を含有する場合のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法としては、前記ポリプロピレン系樹脂と前記造核剤とを混合し、溶融混練する方法が挙げられる。必要に応じて、ポリプロピレン系樹脂以外の他の樹脂又はゴム、添加剤等をさらに混合してもよい。各成分の添加の順序には制限はない。

50

混合の方法としては特に制限はなく、例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等のミキサーを用いる方法が挙げられる。

混合した後、得られた混合物を溶融混練し、さらにペレット化してもよい。溶融混練装置としては、単軸押出機、二軸押出機、パンパリーミキサー、ニーダー、ロールミル等を用いることができる。

【0025】

ポリプロピレン系樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリプロピレン系樹脂以外の樹脂又はゴムを含有してもよい。ポリプロピレン系樹脂組成物が含有してもよい樹脂又はゴムは1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、任意成分として、例えば、塩素吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、内部滑剤、外部滑剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、発泡剤、気泡防止剤、架橋剤、過氧化物、油展および顔料（有機または無機）等のその他の添加剤が含まれてもよい。各添加剤の添加量は公知の量としてよい。

【0026】

MFR、溶融粘度及び組成が前記範囲の本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性、剛性及び透明性に優れる。

また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、耐ドロダウン性が高く、中空成形時において、溶融した樹脂組成物が自重によって下に垂れ落ちることを防ぐことができる。

【0027】

< 中空成形品 >

本発明の中空成形品は、上記ポリプロピレン系樹脂組成物を含有するものである。

中空成形品の製造方法としては、例えば、押出機を用いてポリプロピレン系樹脂組成物を溶融混練し、押出成形して管状のパリソンを作製する工程と、そのパリソンを金型で挟むと共にパリソンの内部に空気を吹き込み、溶融した樹脂を金型内面に密着させて賦形して賦形物を得る工程と、その賦形物を冷却する工程とを有する方法が挙げられる。

中空成形品は、例えば、飲料、食品、医薬品、化粧品、洗剤等を充填するための容器として使用することができる。また、中空成形品は、蓋、コンテナ等にも使用することができる。

【実施例】

【0028】

以下に、実施例及び比較例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されない。

各例における、エチレン・1-ブテン共重合体における1-ブテン単位の含有割合、ポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度、ポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは以下のように測定した。

1) エチレン・1-ブテン共重合体の1-ブテン単位の含有割合：

エチレン・1-ブテン共重合体の1-ブテン単位の含有割合は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼンの混合溶媒に溶解した試料について、日本電子株式会社製JNM-LA-400 (^{13}C 共鳴周波数100MHz)を用い、 ^{13}C -NMR法で測定した。

2) ポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度：

ポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分は、以下の方法によって得た。

サンプル2.5gを、o-キシレン（溶媒）を250ml入れたフラスコに入れ、ホットプレートおよび還流装置を用いて、135℃で、窒素パージを行いながら、30分間攪拌し、ポリプロピレン系樹脂を完全溶解させた後、25℃で1時間、冷却した。これにより得られた溶液を、濾紙を用いて濾過した。濾過後の濾液を100ml採取し、アルミニウムカップ等に移し、窒素パージを行いながら、140℃で蒸発乾固を行い、室温で30分間静置して、キシレン可溶分を得た。

得られたキシレン可溶分を試料として用い、テトラヒドロナフタレン中、135℃において毛細管自動粘度測定装置（SS-780-H1、株式会社柴山科学器械製作所製）を

10

20

30

40

50

用いて、極限粘度を測定した。

3) MFR :

ポリプロピレン系樹脂組成物のMFRは、JIS K 7210に準拠して、温度230、荷重：21.18Nの条件で測定した。

【0029】

(実施例1)

ポリプロピレン系樹脂100質量部と、アデカスタブNA-71(リン酸エステル系の造核剤、株式会社ADEKA製)0.25質量部、酸化防止剤(BASF社製B225、イルガノックス1010とイルガフォス168の1:1混合物)0.2質量部、中和剤(淡南化学工業株式会社製カルシウムステアレート)0.05質量部とを、ヘンシェルミキサーで1分間攪拌、混合して溶融混練用混合物を得た。

本例では、ポリプロピレン系樹脂として、フタレート系のチーグラ-ナッタ触媒を用い、1段目で、エチレンとプロピレンとを共重合してプロピレン共重合体を形成し、2段目で、該プロピレン共重合体存在下、エチレンと1-ブテンを共重合させてエチレン・1-ブテン共重合体を形成させて得た重合混合物を用いた。具体的に重合混合物は以下のようにして製造した。

MgCl₂上にTiと内部ドナーとしてのジイソブチルフタレートを担持させた固体触媒を、欧州特許第728769号公報の実施例5に記載された方法により調製した。次いで、上記固体触媒と、有機アルミニウム化合物としてトリエチルアルミニウム(TEAL)と、外部電子供与体化合物としてジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)を用い、固体触媒に対するTEALの重量比が20、TEAL/DCPMSの重量比が10となるような量で、12において24分間接触させた。得られた触媒系を、液体プロピレン中において懸濁状態で20にて5分間保持することによって予備重合を行った。得られた予備重合物を、2段の重合反応器を直列に備える重合装置の1段目の重合反応器に導入し、プロピレンの液相状態にてプロピレン共重合体を製造し、2段目の気相重合反応器でエチレン・ブテン-1共重合体を製造した。重合の際には、重合温度、重合圧力、触媒の添加量、1段目のエチレン供給量、2段目のエチレン供給量と1-ブテン供給量を調整し、分子量調整剤として水素を用いて、ポリプロピレン系樹脂組成物のMFRとポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度が所定の量となるように、1段目と2段目の供給量を調整した。また、共重合体成分が所定の量となるように、1段目と2段目の滞留時間分布を調整した。

得られた重合混合物からなるポリプロピレン系樹脂は、プロピレン共重合体中のエチレン単位含有割合、ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・1-ブテン共重合体含有割合、ポリプロピレン系樹脂中の1-ブテン単位含有割合、エチレン・1-ブテン共重合体中の1-ブテン単位含有割合、ポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度が表1に示すものである。

次いで、前記溶融混練用混合物を、スクリュ-温度を230、スクリュ-回転数90rpmに設定した単軸押出機(ナカタニ機械株式会社製NVC-50)を用いて溶融混練し、ペレット化して、MFRが1.4g/10分のポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0030】

(実施例2~8)

表1に示すような、プロピレン共重合体中のエチレン単位含有割合、ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・1-ブテン共重合体含有割合、ポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度、ポリプロピレン系樹脂中の1-ブテン単位含有割合、エチレン・1-ブテン共重合体中の1-ブテン単位含有割合になるように重合条件を調整して、プロピレン共重合体とエチレン・1-ブテン共重合体との重合混合物を得た。

その重合混合物をポリプロピレン系樹脂として用いた以外は実施例1と同様にして、表1に示すMFRのポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0031】

10

20

30

40

50

(実施例 9)

造核剤をポリプロピレン系樹脂に混合しなかった以外は実施例 1 と同様にして、表 1 に示す MFR のポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0032】

(比較例 1)

実施例 1 と同じ予備重合物と重合装置を用い、1 段目で、エチレンとプロピレンとを共重合してプロピレン共重合体を形成し、2 段目で、該プロピレン共重合体存在下、エチレンとプロピレンを共重合させてエチレン・プロピレン共重合体を形成させて重合混合物を得た。重合の際は、2 段目で 1 - ブテンの代わりにプロピレン供給量を調整した以外は、実施例 1 と同様に調整を行った。その重合混合物は、プロピレン共重合体中のエチレン単位含有割合、重合混合物中のエチレン・プロピレン共重合体含有割合、重合混合物のキシレン可溶分の極限粘度、エチレン・プロピレン共重合体中のプロピレン単位含有割合が表 1 に示すものである。

10

この重合混合物をポリプロピレン系樹脂として用いた以外は実施例 1 と同様にして、表 1 に示す MFR のポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0033】

(比較例 2 ~ 8)

表 2 に示すような、プロピレン共重合体中のエチレン単位含有割合、重合混合物中のエチレン・1 - ブテン共重合体含有割合、重合混合物のキシレン可溶分の極限粘度、重合混合物中の 1 - ブテン単位含有割合、エチレン・1 - ブテン共重合体中の 1 - ブテン単位含有割合になるように重合条件を調整して、プロピレン共重合体とエチレン・1 - ブテン共重合体との重合混合物を得た。

20

その重合混合物をポリプロピレン系樹脂として用いた以外は実施例 1 と同様にして、表 2 に示す MFR のポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0034】

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
プロピレン共重合体中の エチレン単位含有割合	質量%	3.2	2.0	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・ 1-ブテン共重合体の含有割合	質量%	25	25	33	25	25	25	25	25	25
ポリプロピレン系樹脂中の 1-ブテン単位含有割合	質量%	5.8	5.8	7.6	4.8	8.8	5.8	5.8	5.8	5.8
エチレン・1-ブテン共重合体中の 1-ブテン単位含有割合	質量%	23	23	23	19	35	23	23	23	23
ポリプロピレン系樹脂の キレン可溶分の極限粘度	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.8	1.8	1.4	1.4
造核剤	質量部	0.25								
ポリプロピレン系樹脂組成物の MFR	g/10分	1.4	1.4	1.9	1.4	1.4	2.3	1.1	0.7	1.4
アイゾット衝撃強度	KJ/m ²	36	37	55	33	45	33	48	48	50
曲げ弾性率	MPa	950	970	750	890	820	950	950	950	740
ヘイズ	%	40	44	41	38	45	37	44	40	44
耐ドローダウン性	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	
プロピレン共重合体中のエチレン単位含有割合	質量%	3.2	0.4	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・1-ブテン共重合体の含有割合	質量%	—	25	18	40	25	25	25
ポリプロピレン系樹脂中の1-ブテン単位含有割合	質量%	—	5.8	4.1	9.2	2.5	5.8	5.8
エチレン・1-ブテン共重合体中の1-ブテン単位含有割合	質量%	—	23	23	23	10	23	23
ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・プロピレン共重合体の含有割合	質量%	25	—	—	—	—	—	—
エチレン・プロピレン共重合体中のプロピレン単位含有割合	質量%	23	—	—	—	—	—	—
ポリプロピレン系樹脂のキシレン可溶分の極限粘度	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2.5	1.4
造核剤	質量部	0.25						
ポリプロピレン系樹脂組成物のMFR	g/10分	1.4	1.4	1.1	2.4	1.4	0.7	10
アイゾッド衝撃強度	KJ/m ²	20	15	7	70	15	55	22
曲げ弾性率	MPa	950	1250	1050	620	950	960	950
ヘイズ	%	41	50	40	43	39	65	40
耐ドロウダウン性	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良

10

20

30

40

【0036】

< 評価 >

各例のポリプロピレン系樹脂組成物について、下記方法によりアイゾッド衝撃強度、曲げ弾性率、ヘイズを測定し、耐ドロウダウン性を評価した。測定結果及び評価結果を表1、2に示す。

【0037】

[アイゾッド衝撃強度]

ポリプロピレン系樹脂組成物を、射出成形機（ファナック株式会社製 FANUC ROBOSHOT S2000i 射出成形機）を用い、シリンダー温度255、金型温度40、平均射出速度200mm/秒、冷却時間20秒の条件で成形し、幅10.0mm、

50

厚み 4.0 mm、長さ 80 mm の測定用試験片を得た。

その測定用試験片を用い、JIS K 7110 に準拠し、株式会社東洋精機製作所製デジタル衝撃試験機 (DG-UB2) を用い、温度 0 でアイゾッド衝撃強度を測定した。アイゾッド衝撃強度の値が高い程、耐衝撃性に優れる。

【0038】

[曲げ弾性率]

JIS K 7151 に従い、ポリプロピレン系樹脂組成物を、射出成形機 (ファナック株式会社製 FANUC ROBOSHOT S2000i 射出成形機) を用い、シリンダー温度 255、金型温度 40、平均射出速度 200 mm/秒、冷却時間 20 秒の条件で成形し、幅 10.0 mm、厚み 4.0 mm、長さ 80 mm の測定用試験片を得た。

その測定用試験片を用い、JIS K 7171 に準拠し、島津製作所製全自動試験機 (AG-X10kN) を用い、温度 23、相対湿度 50%、スパン間 64 mm、曲げ速度 2.0 mm/分の条件で曲げ弾性率を測定した。曲げ弾性率の値が高い程、剛性に優れる。

【0039】

[透明性]

ポリプロピレン系樹脂組成物を、成形温度 210、圧力 10 MPa、成形時間 60 秒の条件でプレス成形した後、冷却温度 30、冷却時間 60 秒の条件で冷却して、縦 5 cm、横 5 cm、厚さ 0.5 mm のシート状の試験片を作製した。この試験片を用い、JIS K 7136 に従い、ヘイズ測定装置 ((株) 村上色彩技術研究所製 HM-150 型) によりヘイズを測定した。ヘイズの値が小さい程、透明性に優れる。

【0040】

[耐ドロダウン性]

中空成形機 (株式会社日本製鋼所製、押出機のスクリュウ直径 50 mm) を用い、成形温度 230、スクリュウ回転数 15 回転/分の条件でポリプロピレン系樹脂組成物を鉛直方向の下方に向けて押出成形して、管状のパリソンを作製した。作製されたパリソンを目視観察して耐ドロダウン性を評価した。成形後のパリソンの形状を維持したものを良好と評価し、自重により変形して成形後のパリソンの形状を維持できなかったものを不良と評価した。

【0041】

実施例 1~9 のポリプロピレン系樹脂組成物は、0 のアイゾッド衝撃強度及び曲げ弾性率が大きく、低温耐衝撃性及び剛性に優れていた。また、実施例 1~9 のポリプロピレン系樹脂組成物は、ヘイズが小さく、透明性に優れていた。しかも、実施例 1~9 のポリプロピレン系樹脂組成物は、耐ドロダウン性にも優れていた。

エチレン・1-ブテン共重合体の代わりにエチレン・プロピレン共重合体を含む比較例 1 のポリプロピレン系樹脂組成物は、0 のアイゾッド衝撃強度が小さかった。

プロピレン共重合体のエチレン単位が 0.5 質量%未満の比較例 2 のポリプロピレン系樹脂組成物は、0 のアイゾッド衝撃強度が小さく、ヘイズが大きかった。

ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・1-ブテン共重合体の含有割合が 20 質量%未満の比較例 3 のポリプロピレン系樹脂組成物は、0 のアイゾッド衝撃強度が小さかった。

ポリプロピレン系樹脂中のエチレン・1-ブテン共重合体の含有割合が 35 質量%を超える比較例 4 のポリプロピレン系樹脂組成物は、曲げ弾性率が小さかった。

エチレン・1-ブテン共重合体中の 1-ブテン単位の含有割合が 15 質量%未満の比較例 5 のポリプロピレン系樹脂組成物は、0 のアイゾッド衝撃強度が小さかった。

ポリプロピレン系樹脂中のキシレン可溶分の極限粘度が 2.0 dl/g を超える比較例 6 のポリプロピレン系樹脂組成物は、ヘイズが大きかった。

MFR が 5 g/10 分を超える比較例 7 のポリプロピレン系樹脂組成物は、0 のアイゾッド衝撃強度が小さく、また、耐ドロダウン性が低かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 2 9 C	49/04	(2006.01)	B 2 9 C	49/04		
C 0 8 F	2/00	(2006.01)	C 0 8 F	2/00	A	
B 2 9 K	23/00	(2006.01)	B 2 9 K	23:00		
B 2 9 L	22/00	(2006.01)	B 2 9 L	22:00		

(72)発明者 中島 武

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

(72)発明者 丸山 真範

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 サンアロマー株式会社 研究開発本部内

Fターム(参考) 4F208 AA08 AA11 AB06 AB08 AC01 AE10 AG07 AH55 AH56 AM32
 AR15 AR17 AR18 LA01 LA08 LB01 LD14 LG04 LG42
 4J002 BB052 BB141 BB151 EC056 EG026 EG046 EG076 EL106 EP016 EW126
 FD206 GG01
 4J011 AA05 BB07 BB10 MA01 MA05 MA12 PA64 PC02 PC08 PC09
 4J026 HA03 HA04 HA35 HA39 HA49 HB02 HB03 HB35 HB39 HB45
 HB48 HE01
 4J100 AA02Q AA03P AA04R CA04 CA05 DA09 DA42 FA09 FA18 FA22
 JA58 JA59