

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7128318号**  
**(P7128318)**

(45)発行日 令和4年8月30日(2022.8.30)

(24)登録日 令和4年8月22日(2022.8.22)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 23/10 (2006.01)	C 0 8 L 23/10
C 0 8 K 7/02 (2006.01)	C 0 8 K 7/02
C 0 8 K 5/1575(2006.01)	C 0 8 K 5/1575
C 0 8 L 23/26 (2006.01)	C 0 8 L 23/26
B 2 9 C 45/00 (2006.01)	B 2 9 C 45/00

請求項の数 8 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-65446(P2021-65446)	(73)特許権者	000002093
(22)出願日	令和3年4月7日(2021.4.7)		住友化学株式会社
(62)分割の表示	特願2018-522500(P2018-522500) の分割		東京都中央区日本橋二丁目7番1号
原出願日	平成29年6月6日(2017.6.6)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(65)公開番号	特開2021-107556(P2021-107556) A)	(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(43)公開日	令和3年7月29日(2021.7.29)	(74)代理人	100124062 弁理士 三上 敬史
審査請求日	令和3年4月21日(2021.4.21)	(72)発明者	神崎 進
(31)優先権主張番号	特願2016-113280(P2016-113280)		千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化 学株式会社内
(32)優先日	平成28年6月7日(2016.6.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	佐藤 貴浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物及びその射出成形体

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項1】**

下記成分(A)と、下記成分(B)と、成分(C)とを含有し、  
 上記成分(A)と上記成分(B)の合計重量を100重量部として、  
 成分(A)の含有量が50～89重量部であり、成分(B)の含有量が11～50重量部  
 であり、成分(C)の含有量が0.05～1重量部であり、  
成分(B)が、纖維状であり、

230、2.16kgf荷重で測定されるMFRが5～400g/10分である変性  
 ポリオレフィン樹脂を更に含有し、

前記変性ポリオレフィン樹脂が、ポリオレフィン樹脂を不飽和カルボン酸及び/又は不飽  
 和カルボン酸誘導体で変性して得られた樹脂である、プロピレン系樹脂組成物。

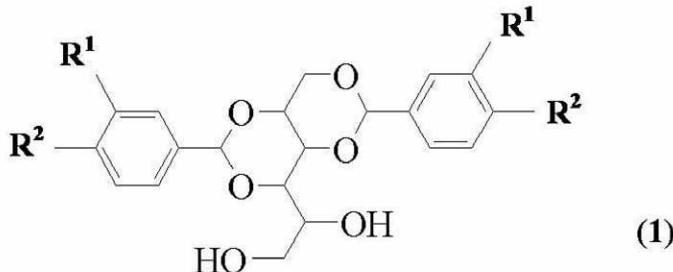
成分(A)：プロピレン系重合体

成分(B)：充填材

成分(C)：下記一般式(1)で表されるビス(3,4-ジアルキルベンジリデン)ソル  
 ピトール

10

## 【化1】



10

(式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに独立してそれぞれ、炭素原子数1～4個のアルキル基を表す。)

## 【請求項2】

成分(A)が、<sup>13</sup>C-NMRで測定されるアイソタクチック・ペンタッド分率が0.97以上であるプロピレン系重合体である請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。

## 【請求項3】

成分(B)が、無機充填材である請求項1又は2に記載のプロピレン系樹脂組成物。

## 【請求項4】

成分(B)が、有機纖維である請求項1又は2に記載のプロピレン系樹脂組成物。

## 【請求項5】

前記変性ポリオレフィン樹脂に含有される不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸誘導体に由来する構成単位の含有量が、0.1～20重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

20

## 【請求項6】

前記変性ポリオレフィン樹脂の230、2.16kgf荷重で測定されるMFRが5～150g/10分である請求項1～5のいずれか1項に記載のプロピレン系樹脂組成物。

## 【請求項7】

上記一般式(1)のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がすべてメチル基である請求項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】

30

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からなる射出成形体。

## 【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及びその射出成形体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

プロピレン系樹脂を主成分とするプロピレン系樹脂組成物からなる成形体は、自動車部材や家電製品部材として用いられている。これらの用途に用いられる成形体には高い剛性と寸法安定性が望まれている。プロピレン系樹脂組成物からなる成形体の寸法安定性の向上のために、該プロピレン系樹脂組成物に造核剤を配合することが知られており、剛性と寸法安定性に優れた成形体を与えるプロピレン系樹脂組成物として、例えば、特許文献1には、特定のプロピレン・エチレンブロック共重合体、特定のプロピレン系重合体、特定のエチレン・-オレフィン共重合体、フィラー、及び造核剤を含有するプロピレン系樹脂組成物が開示されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【文献】特開2010-77396号公報

## 【発明の概要】

50

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0004】**

しかしながら、プロピレン系樹脂組成物からなる成形体の寸法安定性は更なる改良が求められており、具体的には、成形体の製造時におけるプロピレン系樹脂組成物の流れ方向（以下、MD方向と称する）における該成形体の線膨張係数を低減すると同時に、MD方向に対して垂直である幅方向（以下、TD方向と称する）の線膨張係数も低減することが求められている。

**【0005】**

以上の課題に鑑み、本発明は、高い剛性を有し、かつ、MD方向及びTD方向の線膨張係数が小さい成形体を製造できるプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

10

**【課題を解決するための手段】**

**【0006】**

本発明の上記課題は、下記の手段により解決された。

すなわち本発明は、下記成分（A）と、下記成分（B）と、下記成分（C）とを含有し、上記成分（A）と上記成分（B）の合計重量を100重量部として、成分（A）の含有量が50～89重量部であり、成分（B）の含有量が11～50重量部であり、成分（C）の含有量が0.05～1重量部であるプロピレン系樹脂組成物を提供する。

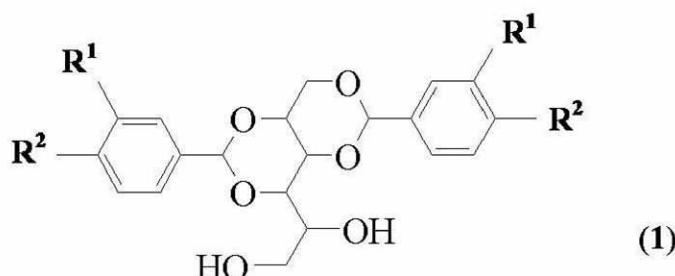
成分（A）：プロピレン系重合体

成分（B）：充填材

成分（C）：下記一般式（1）で表されるビス（3，4-ジアルキルベンジリデン）ソルビトール

20

**【化1】**



30

（式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに独立してそれぞれ、炭素原子数1～4個のアルキル基を表す。）

**【発明の効果】**

**【0007】**

本発明によれば、高い剛性を有し、かつ、MD方向及びTD方向の線膨張係数が小さい成形体を製造できるプロピレン系樹脂組成物を提供することが可能となる。

**【発明を実施するための形態】**

**【0008】**

40

**（定義）**

本明細書において、用語「プロピレン系樹脂組成物」は、50重量%よりも多いプロピレン系重合体と、1種以上の他の成分とからなる組成物を意味する。

本明細書において、用語「充填材」は、組成物に不溶性である無機物又はポリマーなどの有機材料で形成される、纖維、球、長球、薄片などの様々な形状であってよい粒子を意味する。

本明細書において、用語「プロピレン系重合体」は、プロピレン由来の構成単位を全構成単位の量の50重量%を超える含有量で含有する重合体又は共重合体を意味する。

本明細書において、用語「無機充填材」は、無機物である充填材を意味する。

本明細書において、用語「有機纖維」は、有機物を主成分とする纖維を意味する。

50

本明細書において、用語「射出成形体」は、射出成形法で製造された成形体を意味する。

【0009】

〔プロピレン系樹脂組成物〕

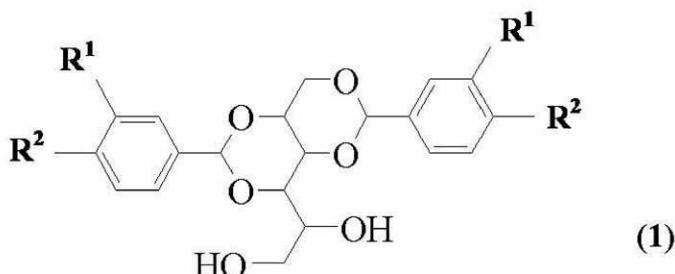
本発明に係るプロピレン系樹脂組成物（以下、「プロピレン系樹脂組成物」を単に「樹脂組成物」ともいう。）は、下記成分（A）と、下記成分（B）と、下記成分（C）とを含有する組成物である。

成分（A）：プロピレン系重合体

成分（B）：充填材

成分（C）：下記一般式（1）で表されるビス（3，4-ジアルキルベンジリデン）ソルビトール

【化2】



10

20

（式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに独立してそれぞれ、炭素原子数1～4個のアルキル基を表す。）

本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。

以下、各成分について説明する。

【0010】

成分（A）

本発明における成分（A）は、プロピレン系重合体であり、これは、プロピレン由來の構成単位をその重合体全量に対して50重量%よりも多く有する重合体である。該プロピレン系重合体の例としては、プロピレン単独重合体及びプロピレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。本発明に係る樹脂組成物は、一種のプロピレン系重合体を含有してもよく、二種以上のプロピレン系重合体を含有してもよい。前記共重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。以下において、プロピレンと他のモノマーとのランダム共重合体を「プロピレン系ランダム共重合体」と称し、プロピレンと他のモノマーとのブロック共重合体を「プロピレン系ブロック共重合体」と称する。樹脂組成物からなる成形体の剛性と耐衝撃性の観点から、プロピレン単独重合体、又はプロピレンと他のモノマーとのブロック共重合体が好ましい。

30

【0011】

プロピレン系ランダム共重合体としては、プロピレン由來の構成単位とエチレンに由來する構成単位とからなるランダム共重合体（以下、これを第1ランダム共重合体と表記することがある）；プロピレン由來の構成単位とプロピレン以外の-オレフィンに由來する構成単位とからなるランダム共重合体（以下、これを第2ランダム共重合体と表記することがある）；プロピレン由來の構成単位と、エチレンに由來する構成単位と、プロピレン以外の-オレフィンに由來する構成単位とからなるランダム共重合体（以下、これを第3ランダム共重合体と表記することがある）が挙げられる。本明細書において、用語「-オレフィン」は、末端の炭素-炭素二重結合（C=C）を有する炭素原子鎖を含む有機化合物（又は、「3個以上の炭素原子を有し、-CH=CH<sub>2</sub>基を有するオレフィン」）を意味する。

40

【0012】

プロピレン系ブロック共重合体としては、プロピレン単独重合体又はプロピレン由來の

50

構成単位を全構成単位の量に対して 50 質量 % 以上有する重合体からなる重合体成分 (I) と、プロピレンとエチレン及びプロピレン以外の - オレフィンからなる群から選択される少なくとも 1 種のコモノマーとの共重合体からなる重合体成分 (II) とからなる重合材料が挙げられる。

#### 【0013】

前記成分 (A) のプロピレン系重合体は、樹脂組成物からなる成形体の剛性の観点から、<sup>10</sup>  $^{13}\text{C}$  - NMR で測定されるアイソタクチック・ペントッド分率 ([mmmm] 分率と表記されることもある。) が 0.97 以上であることが好ましく、0.98 以上であることがより好ましい。なお、アイソタクチック・ペントッド分率は、後述する測定方法により求められる値である。プロピレン系重合体のアイソタクチック・ペントッド分率が 1 に近いほど、そのプロピレン系重合体の分子構造の立体規則性は高く、そのプロピレン系重合体の結晶性は高い。

また、成分 (A) が上記プロピレン系ランダム共重合体又は上記プロピレン系ブロック共重合体である場合には、前記アイソタクチック・ペントッド分率は、該共重合体中のプロピレン単位の連鎖について測定される値である。

#### 【0014】

前記成分 (A) のプロピレン系重合体は、樹脂組成物の成形加工性の観点から、<sup>20</sup> 230 、 2.16 kgf 荷重下で、 JIS K 7210 に準拠して測定されるメルトフローレート (以下、メルトフローレートを MFR と表記する) が、 15 g / 10 分以上であることが好ましく、より好ましくは 18 ~ 150 g / 10 分である。

#### 【0015】

前記成分 (A) のプロピレン系重合体は、重合触媒を用いて下記の重合方法により製造することができる。

重合触媒としては、例えば、チーグラー型触媒系、チーグラー・ナッタ型触媒系、シクロペンタジエニル環を有する周期表第 4 族の遷移金属化合物とアルキルアルミニノキサンからなる触媒系、シクロペンタジエニル環を有する周期表第 4 族の遷移金属化合物と、それと反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒系、シリカ、粘土鉱物等の無機粒子にシクロペンタジエニル環を有する周期表第 4 族の遷移金属化合物、イオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物等の触媒成分を担持し変性させた触媒系等が挙げられ、また、上記の触媒系の存在下でエチレンや - オレフィンを予備重合させて調製される予備重合触媒を用いてもよい。チーグラー・ナッタ型触媒系としては、例えば、チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いる触媒系が挙げられる。<sup>30</sup>

上記の触媒系としては、例えば、特開昭 61 - 218606 号公報、特開平 5 - 194685 号公報、特開平 7 - 216017 号公報、特開平 9 - 316147 号公報、特開平 10 - 212319 号公報、特開 2004 - 182981 号公報に記載の触媒系が挙げられる。

#### 【0016】

重合方法としては、例えば、バルク重合、溶液重合、及び気相重合が挙げられる。ここで、バルク重合とは、重合温度において液状のオレフィンを媒体として重合を行う方法をいい、溶液重合とは、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の不活性炭化水素溶媒中で重合を行う方法をいう。また気相重合とは、気体状態の单量体を媒体として、その媒体中で気体状態の单量体を重合する方法をいう。<sup>40</sup>

#### 【0017】

重合方式としては、例えば、バッチ式、連続式及びこれらの組み合わせが挙げられる。重合方式は、直列に連結させた複数の重合反応槽を用いて行われる多段式であってもよい。なお、重合工程における各種条件 (重合温度、重合圧力、モノマー濃度、触媒投入量、重合時間等) は、目的とする成分 (A) に応じて適宜決定することができる。

成分 (A) のプロピレン系重合体の製造において、得られたプロピレン系重合体中に含まれる残留溶媒や、製造時に副生した超低分子量のオリゴマー等を除去するために、該得

られたプロピレン系重合体を、前記残留溶媒や前記オリゴマー等が揮発し得、かつそのプロピレン系重合体が融解する温度よりも低い温度で保持してもよい。前記残留溶媒や前記オリゴマーのような不純物の除去方法としては、例えば、特開昭55-75410号公報、特許第2565753号公報に記載の方法等が挙げられる。

#### 【0018】

##### <プロピレン単独重合体>

成分(A)がプロピレン単独重合体である場合には、溶融時の樹脂組成物の流動性と成形体の韌性とを良好にするという観点から、該プロピレン単独重合体の135テトラリン中で測定される極限粘度数(以下、[ ]と表記することがある)は、0.1~2d1/gであることが好ましく、より好ましくは0.5~1.5d1/gであり、更に好ましくは0.7~1.4d1/gである。10

また、該プロピレン単独重合体のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、GPCと表記する)で測定された分子量分布(以下、分子量分布をMw/Mnと表記することがある)は、好ましくは3以上7未満であり、より好ましくは3~5である。

#### 【0019】

##### <プロピレン系ランダム共重合体>

上述のように、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体の例は、プロピレン由来の構成単位とエチレンに由来する構成単位とからなるランダム共重合体(すなわち、第1ランダム共重合体)；プロピレン由来の構成単位とプロピレン以外の-オレフィンに由来する構成単位とからなるランダム共重合体(すなわち、第2ランダム共重合体)；及びプロピレン由来の構成単位と、エチレンに由来する構成単位と、プロピレン以外の-オレフィンに由来する構成単位とからなるランダム共重合体(すなわち、第3ランダム共重合体)である。20

上記プロピレン系ランダム共重合体を構成するプロピレン以外の-オレフィンは、炭素原子数4~10個の-オレフィンであることが好ましく、このような-オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられ、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンである。

#### 【0020】

プロピレン由来の構成単位とプロピレン以外の-オレフィンに由来する構成単位とからなるランダム共重合体(すなわち、第2ランダム共重合体)としては、例えば、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレン-1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン-1-オクテンランダム共重合体、プロピレン-1-デセンランダム共重合体等が挙げられる。30

プロピレン由来の構成単位と、エチレンに由来する構成単位と、プロピレン以外の-オレフィンに由来する構成単位とからなるランダム共重合体(すなわち、第3ランダム共重合体)としては、例えば、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-デセン共重合体等が挙げられる。

#### 【0021】

第1ランダム共重合体中のエチレンに由来する構成単位の含有量、第2ランダム共重合体中のプロピレン以外の-オレフィンに由来する構成単位の含有量、及び第3ランダム共重合体中のエチレンに由来する構成単位とプロピレン以外の-オレフィンに由来する構成単位の合計含有量は、0.1~40重量%であることが好ましく、0.1~30重量%であることがより好ましく、2~15重量%であることが更に好ましい。そして、これらのランダム共重合体中のプロピレンに由来する構成単位の含有量は60~99.9重量%であることが好ましく、70~99.9重量%であることがより好ましく、85~98重量%であることが更に好ましい。40

#### 【0022】

##### <プロピレン系ブロック共重合体>

10

20

30

40

50

上述のように、本発明におけるプロピレン系ブロック共重合体は、プロピレン単独重合体又はプロピレン由来の構成単位からなる重合体からなる重合体成分(Ⅰ)と、プロピレンとエチレン及びプロピレン以外の-オレフィンからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマーとの共重合体からなる重合体成分(Ⅱ)とからなる重合材料をいう。該重合材料は、重合体成分(Ⅰ)を生成させる前段の重合工程と、前段で生成した重合体成分(Ⅰ)の存在下に重合体成分(Ⅱ)を生成させる重合工程を有する多段重合で製造することができる。重合は、前記プロピレン系ランダム共重合体の製造に使用可能な触媒を用いて行うことができる。

重合体成分(Ⅰ)は、プロピレン単独重合体又はプロピレン由来の構成単位からなる重合体からなる。プロピレン由来の構成単位からなる重合体としては、エチレン及びプロピレン以外の-オレフィン(好ましくは炭素原子数4~10の-オレフィン)からなる群から選択される少なくとも1種のコモノマーに由来する単位と、プロピレン由来の単位とからなるプロピレン共重合体が挙げられる。

#### 【0023】

重合体成分(Ⅰ)が、プロピレン由来の構成単位からなる重合体からなる場合には、前記少なくとも1種のコモノマーに由来する単位の含有量は、合計して、0.01重量%以上20重量%未満である(但し、重合体成分(Ⅰ)の重量を100重量%とする)。

プロピレン以外の-オレフィンは、炭素原子数4~10であることが好ましく、より好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンであり、更に好ましくは1-ブテンである。

#### 【0024】

重合体成分(Ⅰ)を構成するプロピレン由来の構成単位からなる重合体としては、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体等が挙げられる。

重合体成分(Ⅰ)としては、好ましくは、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体が挙げられ、樹脂組成物からなる成形体の剛性の観点から特に好ましくはプロピレン単独重合体である。

#### 【0025】

重合体成分(Ⅱ)は、エチレン及びプロピレン以外の-オレフィンからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマーに由来する構成単位と、プロピレンに由来する構成単位とを有する共重合体からなる。

重合体成分(Ⅱ)に含有される前記少なくとも1種のコモノマーに由来する単位の含有量は、好ましくは20~80重量%であり、より好ましくは20~60重量%である(但し、重合体成分(Ⅱ)の重量を100重量%とする。)。

#### 【0026】

重合体成分(Ⅱ)を構成するプロピレン以外の-オレフィンは、炭素原子数4~10の-オレフィンであることが好ましく、プロピレン以外の-オレフィンとしては、例えば、前記重合体成分(Ⅰ)を構成し得るプロピレン以外の-オレフィンと同様の-オレフィンが挙げられる。

#### 【0027】

重合体成分(Ⅱ)を構成する共重合体としては、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-エチレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-デセン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-1-デセン共重合体等が挙げられ、好ましくは、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体及びプロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体であり、より好ましくは、プロピレン-エチ

10

20

30

40

50

ン共重合体である。

【0028】

重合体成分(I)と重合体成分(II)からなる重合材料の重合体成分(II)の含有量は1~50重量%であることが好ましく、1~40重量%であることがより好ましく、5~30重量%であることが更に好ましく、8~15重量%であることが特に好ましい(但し、重合体成分(I)及び重合体成分(II)からなる重合材料の重量を100重量%とする。)。

【0029】

重合材料の重合体成分(I)がプロピレン単独重合体である場合に、該重合材料としては、例えば、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-1-デセン)ブロック共重合体等が挙げられる。

【0030】

また、重合材料の重合体成分(I)がプロピレン由来の構成単位を全構成単位の量に対して50質量%以上有するプロピレン共重合体である場合には、該重合材料としては、例えば、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-エチレン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-エチレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-エチレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-エチレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-エチレン-1-デセン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-1-デセン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-エチレン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-エチレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-エチレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-デセン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ヘキセン)-(プロピレン-1-ヘキセン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ヘキセン)-(プロピレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-ヘキセン)-(プロピレン-1-デセン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-オクテン)-(プロピレン-1-オクテン)ブロック共重合体、(プロピレン-1-オクテン)-(プロピレン-1-デセン)ブロック共重合体等が挙げられる。

【0031】

重合体成分(I)と重合体成分(II)からなる重合材料として、好ましくは、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン)ブロック共重合体、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン-1-ブテン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-エチレン)ブロック共重合体、(プロピレン-エチレン)-(プロピレン-1-ブテン)ブロック共重合体及び(プロピレン-1-ブテン)-(プロピレン-1-ブテン)ブロック共重合体であり、より好ましくは、(プロピレン)-(プロピレン-エチレン)ブロック共重合体である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

重合体成分(Ⅰ)の135 テトラリン中で測定される極限粘度数(以下、[ ]Iと表記する)は、0.1~2 d1/g があることが好ましく、より好ましくは0.5~1.5 d1/g であり、更に好ましくは0.7~1.3 d1/g である。

## 【0033】

重合体成分(Ⅱ)の135 テトラリン中で測定される極限粘度数(以下、[ ]IIと表記する)は、1~10 d1/g があることが好ましく、より好ましくは2~10 d1/g であり、更に好ましくは5~8 d1/g である。

## 【0034】

また、[ ]Iに対する[ ]IIの比([ ]II/[ ]I)は、好ましくは1~20 あり、より好ましくは2~10 であり、更に好ましくは2~9 である。 10

## 【0035】

なお、本発明における極限粘度数(単位:d1/g)は、以下の方法によって、テトラリンを溶媒として用いて温度135 で測定される値である。

ウベローデ型粘度計を用いて濃度0.1 d1/g、0.2 d1/g 及び0.5 g/d1 の3点について還元粘度を測定する。極限粘度数は、「高分子溶液、高分子実験学11」(1982年共立出版株式会社刊)第491頁に記載の方法、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」によって求められる。

成分(A)のプロピレン系重合体が多段重合で形成された重合体成分(Ⅰ)と重合体成分(Ⅱ)とからなる重合材料である場合には、前段の重合で形成した重合体成分を該重合を行った重合槽から一部抜き出してその極限粘度数を求め、多段重合により最終的に得られた重合材料の極限粘度数(以下、([ ]Totalと表記される))を求め、これらの極限粘度数の値と、各重合体成分の含有量とを用いて、後段の重合で形成された重合体成分の極限粘度数を算出する。 20

## 【0036】

また、重合体成分(Ⅰ)と重合体成分(Ⅱ)とからなる重合材料が、重合体成分(Ⅰ)が前段の重合工程で得られ、重合体成分(Ⅱ)が後段の重合工程で得られる方法によって製造された場合には、重合体成分(Ⅰ)及び重合体成分(Ⅱ)の各々の含有量、極限粘度数([ ]Total、[ ]I、[ ]II)の測定及び算出の手順は、以下のとおりである。 30

## 【0037】

前段の重合工程で得た重合体成分(Ⅰ)の極限粘度数([ ]I)、後段の重合工程後の最終重合体(すなわち、重合体成分(Ⅰ)と重合体成分(Ⅱ)とからなる重合材料)の前記の方法で測定した極限粘度数([ ]Total)、最終重合体に含有される重合体成分(Ⅱ)の含有量から、重合体成分(Ⅱ)の極限粘度数[ ]IIを、下記式から計算する。

$$[ ]II = ([ ]Total - [ ]I \times X_{II}) / X_{II}$$

[ ]Total: 最終重合体の極限粘度数(単位:d1/g)

[ ]I: 重合体成分(Ⅰ)の極限粘度数(単位:d1/g)

X<sub>II</sub>: 最終重合体に対する重合体成分(Ⅱ)の重量比

X<sub>II</sub>: 最終重合体に対する重合体成分(Ⅱ)の重量比 40

なお、X<sub>I</sub>及びX<sub>II</sub>は重合時の物質収支から求める。

## 【0038】

最終重合体に対する重合体成分(Ⅱ)の重量比X<sub>II</sub>は、重合体成分(Ⅰ)と最終重合体の各々の結晶融解熱量を用いて次式から算出してもよい。

$$X_{II} = 1 - (H_f)_T / (H_f)_P$$

(H<sub>f</sub>)<sub>T</sub>: 最終重合体(成分(Ⅰ)と成分(Ⅱ))の融解熱量(単位: cal/g)

(H<sub>f</sub>)<sub>P</sub>: 重合体成分(Ⅰ)の融解熱量(単位: cal/g)

## 【0039】

10

20

30

40

50

また、前記重合体成分(Ⅰ)のGPCで測定された分子量分布( $M_w/M_n$ )は、好ましくは3以上7未満であり、より好ましくは3~5である。

#### 【0040】

##### 成分(B)

成分(B)は充填材であり、該充填材には、無機充填材及び有機充填材が包含される。本実施形態のプロピレン樹脂組成物は、1種の充填材を含有してもよく、2種以上の充填材を含有してもよい。

#### 【0041】

無機充填材としては、ガラス、ケイ酸塩鉱物、アルミナ、シリカ、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウム・フェライト、ストロンチウム・フェライト、酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸塩鉱物、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、塩基性硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、カーボンブラック及び硫化カドミウムが挙げられる。

10

#### 【0042】

有機充填材としては、ポリエステル、芳香族ポリアミド、セルロース及びビニロンが挙げられる。

#### 【0043】

充填材の形状は、板状であってよく、針状であってよく、纖維状であってもよい。

#### 【0044】

20

充填材としては、成形体の剛性に加え、耐衝撃性を向上し、線膨張係数をより小さくするという観点からタルク及び塩基性硫酸マグネシウム纖維が好ましい。また、成形体の剛性に加え、耐衝撃性を向上し、軽量化するという観点からは、充填材は有機纖維が好ましい。

#### 【0045】

成分(B)がタルクである場合には、成形体の剛性、耐衝撃性及び線膨張係数の観点から、好ましくは、タルクの平均粒子径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここで「平均粒子径」とは、レーザー回折法により測定された体積基準の粒子径分布測定データにおいて、粒子径が小さい側からの粒子数の累積が50%に達したときの粒子径を意味する。このように定義された平均粒子径は、一般に「50%相当粒子径」などと称され、以下、D50と表記することがある。

30

#### 【0046】

成分(B)が塩基性硫酸マグネシウム纖維である場合には、成形体の剛性、耐衝撃性、線膨張係数の観点から、好ましくは、塩基性硫酸マグネシウム纖維の平均纖維長は $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である。また、塩基性硫酸マグネシウム纖維の平均纖維径は、好ましくは $0.3\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

#### 【0047】

成分(B)が纖維である場合には、該纖維を収束するために収束剤を用いてよい。収束剤としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、澱粉、植物油等が挙げられる。収束剤は、変性ポリオレフィン樹脂、表面処理剤、パラフィンワックス等の潤滑剤などを含有してもよい。

40

#### 【0048】

変性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂を不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸誘導体で変性して得られた樹脂である。この変性ポリオレフィン樹脂の原料となるポリオレフィン樹脂は、1種類のオレフィンの単独重合体又は2種類以上のオレフィンの共重合体からなる樹脂である。変性ポリオレフィン樹脂は、換言すれば、1種類のオレフィンの単独重合体又は2種類以上のオレフィンの共重合体に不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸誘導体を反応させて生成した樹脂であって、分子中に不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体に由来する部分構造を有している樹脂であ

50

る。具体的には、次の( a )～( c )の変性ポリオレフィン樹脂が挙げられる。本発明の樹脂組成物は一種の変性ポリオレフィン樹脂を含有してもよく、二種以上の変性ポリオレフィン樹脂を含有してもよい。

( a )：オレフィンの単独重合体に、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体をグラフト重合して得られる変性ポリオレフィン樹脂。

( b )：2種以上のオレフィンを共重合して得られる共重合体に、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体をグラフト重合して得られる変性ポリオレフィン樹脂。

( c )：オレフィンを単独重合した後に2種以上のオレフィンを共重合して得られるブロック共重合体に、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体をグラフト重合して得られる変性ポリオレフィン樹脂。

10

#### 【 0 0 4 9 】

上記不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

また、不飽和カルボン酸誘導体としては、不飽和カルボン酸の酸無水物、エステル化合物、アミド化合物、イミド化合物、金属塩等が挙げられる。不飽和カルボン酸誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、メタクリル酸ナトリウム等が挙げられる

20

不飽和カルボン酸としてはマレイン酸及びアクリル酸が好ましく、不飽和カルボン酸誘導体としては、無水マレイン酸及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

上記変性ポリオレフィン樹脂として、好ましくは、上記( c )である。より好ましくは、エチレン及び／又はプロピレンに由来する単位を主な構成単位として含有するポリオレフィン樹脂に、無水マレイン酸をグラフト重合することによって得られた変性ポリオレフィン樹脂である。

#### 【 0 0 5 1 】

変性ポリオレフィン樹脂に含有される不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体に由来する構成単位の含有量は、樹脂組成物から得られる成形体の剛性、硬度の観点から、好ましくは0.1重量%～20重量%であり、より好ましくは、0.1重量%～10重量%である（ただし、変性ポリオレフィン樹脂の量を100重量%とする）。なお、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体に由来する構成単位の含有量としては、赤外吸収スペクトル又はNMRスペクトルによって、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体に基づく吸収を定量して算出した値を用いる。

30

#### 【 0 0 5 2 】

変性ポリオレフィン樹脂の不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体のグラフト効率は、樹脂組成物から得られる成形体の剛性及び衝撃強度の観点から0.5以上であることが好ましい。「変性ポリオレフィン樹脂のグラフト効率」とは、「該変性ポリオレフィン樹脂中に含まれる、該樹脂に化学結合している不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体と該樹脂に化学結合していない不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体の合計量に対する、該樹脂に化学結合している不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体の量の比」を意味する。不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体のグラフト重合におけるグラフト効率は、以下の手順(1)～(9)によつて求めることができる。

40

(1) 変性ポリオレフィン樹脂1.0gをキシレン100mLに溶解する；

(2) キシレン溶液をメタノール1000mLに攪拌しながら滴下して変性ポリオレフィン樹脂を再沈殿させる；

(3) 再沈殿された変性ポリオレフィン樹脂を回収する；

50

(4) 回収された変性ポリオレフィン樹脂を 80 にて 8 時間真空乾燥し、精製された変性ポリオレフィン樹脂を得る；

(5) 精製された変性ポリオレフィン樹脂を熱プレスし、厚さ 100 μm のフィルムを作製する；

(6) フィルムの赤外吸収スペクトルを測定する；

(7) 赤外吸収スペクトルから、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体に基づく吸収を定量し、変性ポリオレフィン樹脂中のポリオレフィン樹脂と反応した不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体の含有量 (X1) を算出する。

(8) 別途、精製処理していない変性ポリオレフィン樹脂について、上記の手順 (5) ~ (6) を行ない、その赤外吸収スペクトルから、精製処理していない変性ポリオレフィン樹脂中の不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体の含有量 (X2) を算出する (X2 は、ポリオレフィン樹脂と反応した不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体の含有量 (X1) と、ポリオレフィン樹脂と反応していない(つまり、遊離の) 不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体の含有量との合計である)；

(9) 式：グラフト効率 = X1 / X2 からグラフト効率を算出する。

#### 【0053】

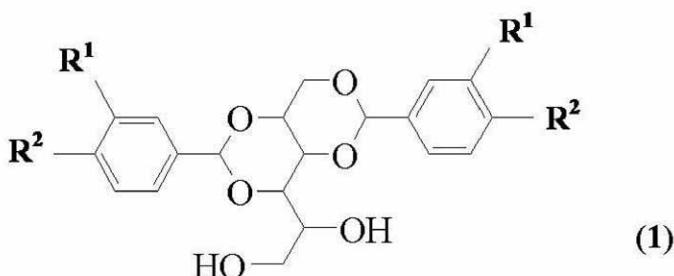
変性ポリオレフィン樹脂の MFR は、機械的強度や生産安定性の観点から、好ましくは 5 ~ 400 g / 10 分であり、より好ましくは 10 ~ 200 g / 10 分であり、特に好ましくは 20 ~ 150 g / 10 分である。なお、MFR は、JIS K 7210 に従って、230 、 2.16 kg f 荷重で測定した値である。

#### 【0054】

成分 (C)

本発明における成分 (C) は、下記一般式 (1) で表されるビス (3,4-ジアルキルベンジリデン) ソルビトールであり、造核剤として機能する。

#### 【化3】



(式 (1) 中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。)

好ましくは、上記式 (1) 中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> がすべてメチル基である。

#### 【0055】

##### [樹脂組成物]

本発明に係る樹脂組成物は、上記成分 (A) 、成分 (B) 及び成分 (C) を含有する。上記成分 (A) と上記成分 (B) の合計重量を 100 重量部として、成分 (A) の含有量は 50 ~ 89 重量部であり、樹脂組成物の成形加工性の観点から好ましくは 60 重量部以上であり、成形体の寸法安定性の観点から好ましくは 85 重量部以下である。成分 (B) の含有量は 11 ~ 50 重量部であり、成形体の剛性及び寸法安定性の観点から好ましくは 15 重量部以上であり、樹脂組成物の成形加工性の観点から好ましくは 40 重量部以下である。成分 (C) の含有量は 0.05 ~ 1.0 重量部であり、成形体の剛性及び寸法安定性の観点から好ましくは 0.1 重量部以上であり、成形体の外観、臭気、耐衝撃性の観点から好ましくは 0.5 重量部以下である。

本発明に係る樹脂組成物の全重量を 100 重量 % として、該樹脂組成物に含まれる上記成分 (A) 、成分 (B) 、及び成分 (C) の合計含有量は、好ましくは 70 重量 % 以上で

10

20

30

40

50

あり、より好ましくは 85 重量% 以上であり、更に好ましくは 90 重量% 以上である。

#### 【0056】

本発明に係る樹脂組成物の MFR (230、2.16 kgf 荷重下で、JIS K7210 に準拠して測定) は、該樹脂組成物の成形加工性という観点から、好ましくは 15 g / 10 分以上である。

#### 【0057】

本発明に係る樹脂組成物は、各原料成分を好ましくは 180 以上、より好ましくは 180 ~ 300 、更に好ましくは 180 ~ 250 で溶融混練することにより得られる。溶融混練には、例えば、バンパリーミキサー、単軸押出機、二軸同方向回転押出機等が使用できる。

10

#### 【0058】

本発明に係る樹脂組成物の形状は、ストランド状、シート状、平板状、ストランドを適当な長さに裁断したペレット状等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を成形加工するためには、得られる成形体の生産安定性の観点から、成形体に成形加工する前の樹脂組成物の形状は好ましくは、長さが 1 ~ 50 mm のペレット状である。

#### 【0059】

本発明に係る樹脂組成物において、成分 (B) が纖維である場合は、該纖維の全てが、2 mm 以上の長さを有し、かつ前記樹脂組成物中において、互いにほぼ平行に配列していることが好ましい。射出成形性に優れ、高い強度の射出成形体を与えるためには、本発明に係る樹脂組成物は、長さが 2 ~ 50 mm のペレットであって、その内部に該ペレットと同一の長さの纖維が互いにほぼ平行に配列していることが好ましい。このような構成を有するペレットを、以下、「長纖維含有ペレット」と称する。長纖維含有ペレットは、特開平 3 - 121146 号公報に記載されている方法により得ることができる。

20

#### 【0060】

本発明に係る樹脂組成物は、原料成分を混練することにより調製され、各原料成分の混練順序は特に限定されるものではないが、以下のような方法で各原料成分を配合し、混練することが好ましい。

方法 1：成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) とを一括に混練する方法。

方法 2：成分 (A) の一部と成分 (B) を混練した後、得られた混練物と、成分 (A) の残りと成分 (C) とを混練する方法。

30

方法 3：成分 (A) と成分 (C) とを混練し、ペレット化した後、得られたペレットと成分 (B) とを混練する方法。

#### 【0061】

本発明に係る樹脂組成物は、添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えば、中和剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、加工助剤、有機系過酸化物、着色剤（無機顔料、有機顔料等）、顔料分散剤、発泡剤、発泡核剤、可塑剤、難燃剤、架橋剤、架橋助剤、高輝度化剤、抗菌剤、光拡散剤等が挙げられる。本発明に係る樹脂組成物は、一種の添加剤を含有してもよく、二種以上の添加剤を含有してもよい。

#### 【0062】

本発明に係る樹脂組成物は、エラストマー成分を含有していてもよい。本発明に係る樹脂組成物の全重量を 100 重量% として、該樹脂組成物に含まれるエラストマー成分の含有量は、好ましくは 0 ~ 30 重量% であり、より好ましくは 5 ~ 30 重量% である。エラストマー成分としては、例えば、エチレン由来の構成単位と、炭素原子数が 4 ~ 10 の - オレフィン由来の構成単位とを有するランダム共重合体が挙げられる。該ランダム共重合体は、好ましくは、230、2.16 kgf 荷重下で JIS K7210 に準拠して測定された MFR が 0.1 ~ 50 g / 10 分である。

40

#### 【0063】

上記ランダム共重合体を構成する炭素原子数 4 ~ 10 個の - オレフィンとしては、成分 (A) を構成し得る炭素原子数 4 ~ 10 個の - オレフィンと同様の - オレフィンが

50

挙げられる。具体的には、1 - プテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン等の鎖状構造を有する - オレフィンや、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロブタン等の環状構造を有する - オレフィン等が挙げられ、好ましくは1 - プテン、1 - ヘキセン及び1 - オクテンである。

上記ランダム共重合体として具体的には、エチレン - 1 - プテンランダム共重合体、エチレン - 1 - ヘキセンランダム共重合体、エチレン - 1 - オクテンランダム共重合体、エチレン - 1 - デセンランダム共重合体、エチレン - (3 - メチル - 1 - プテン) ランダム共重合体、エチレンと環状構造を有する - オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

#### 【0064】

上記ランダム共重合体に含有される - オレフィンの含有量は、好ましくは1 ~ 49重量%であり、より好ましくは5 ~ 49重量%であり、更に好ましくは24 ~ 49重量%である(ただし、上記ランダム共重合体の重量を100重量%とする。)。

#### 【0065】

また、成形体の耐衝撃性向上という観点から、上記ランダム共重合体の密度は0.850 ~ 0.890 g / cm<sup>3</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.850 ~ 0.880 g / cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.855 ~ 0.867 g / cm<sup>3</sup>である。

#### 【0066】

上記ランダム共重合体は、重合触媒を用いて单量体を重合することにより製造することができる。重合触媒としては、例えば、メタロセン触媒に代表される均一系触媒系、チーグラー・ナッタ型触媒系等が挙げられる。

均一系触媒系としては、例えば、シクロペニタジエニル環を有する周期表第4族の遷移金属化合物とアルキルアルミニオキサンからなる触媒系、シクロペニタジエニル環を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、それと反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒系、シリカ、粘土鉱物等の無機粒子にシクロペニタジエニル環を有する周期表第4族の遷移金属化合物、イオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物等の触媒成分を担持し変性させた触媒系等が挙げられ、また、上記の触媒系の存在下でエチレンや - オレフィンを予備重合させて調製される予備重合触媒系が挙げられる。

チーグラー・ナッタ型触媒系としては、例えば、チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いる触媒系が挙げられる。

#### 【0067】

上記ランダム共重合体としては、市販品を用いてもよい。上記ランダム共重合体として使用可能な市販品としては、例えば、ダウ・ケミカル日本株式会社製エンゲージ(登録商標)、三井化学株式会社製タフマー(登録商標)、株式会社プライムポリマー製ネオゼックス(登録商標)、ウルトゼックス(登録商標)、住友化学株式会社製エクセレンFX(登録商標)、スミカセン(登録商標)、エスプレンSPO(登録商標)等が挙げられる。

#### 【0068】

本発明に係る樹脂組成物を成形して成形体を得ることができる。該成形体は、射出成形法により製造した射出成形体であることが好ましい。射出成形法としては、例えば、一般的な射出成形法、射出発泡成形法、超臨界射出発泡成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、サンドイッチ成形法、サンドイッチ発泡成形法、インサート・アウトサート成形法等の方法が挙げられる。

本発明に係る射出成形体の23における曲げ弾性率は、成形体の剛性の観点から、好ましくは2,000 MPa以上であり、より好ましくは、2,800 MPa以上であり、更に好ましくは、3,000 ~ 5,000 MPaである。射出成形体の曲げ弾性率は、充填材の添加量を調整することにより調節することができる。

本発明に係る射出成形体の用途としては、例えば、自動車部材、家電製品部材、コンテナー等が挙げられる。なかでも自動車内外装部材として好適である。

#### 【実施例】

#### 【0069】

10

20

30

40

50

以下、実施例及び比較例によって本発明を説明する。実施例及び比較例で使用したプロピレン系重合体、充填材、造核剤及び添加剤を下記に示す。

### 【0070】

#### (1) 成分(A)

##### (A-1) プロピレン単独重合体

特開2004-182981号公報の実施例1記載の方法によって得られる重合触媒を用いて、下記物性のプロピレン系重合体が得られるような条件で気相重合法によって製造した。

MFR(230、2.16kgf荷重で測定) : 19g / 10分

極限粘度数([ ]) : 1.34dl/g

アイソタクチック・ペンタッド分率 : 0.980

10

### 【0071】

#### (A-2) プロピレン単独重合体

MFR(230、2.16kg荷重で測定) : 120g / 10分

極限粘度数([ ]) : 0.92dl/g

アイソタクチック・ペンタッド分率 : 0.985

### 【0072】

#### (A-3)(プロピレン)- (プロピレン-エチレン) ブロック共重合体

プロピレン単独重合体成分と、プロピレン-エチレン共重合体成分とからなる重合材料

MFR(230、2.16kgf荷重) : 50g / 10分

20

プロピレン単独重合体成分の極限粘度数([I]) : 0.87dl/g

プロピレン-エチレン共重合体成分の極限粘度数([II]) : 6.26dl/g

アイソタクチック・ペンタッド分率 : 0.984

プロピレン-エチレン共重合体成分の含有量 : 12.4重量%

プロピレン-エチレン共重合体成分中のエチレン含有量 : 39.4重量%

### 【0073】

#### (2) 成分(B)

##### (B-1) タルク

林化成株式会社製のタルク

平均粒子径(レーザー回折法により測定された50%相当粒子径D50) : 4.4μm

30

##### (B-2) 塩基性硫酸マグネシウム纖維

宇部マテリアルズ株式会社製のモスハイジA(纖維状塩基性硫酸マグネシウム)を用いた。平均纖維径0.5μm、平均纖維長10μm、平均アスペクト比20であった。

##### (B-3) アラミド纖維

帝人株式会社製のアラミド纖維

纖維径12μm。

### 【0074】

#### (3) 成分(C)

##### (C-1) 造核剤-1

1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール

40

(ミリケン・ジャパン株式会社製 Millad 3988)

##### (C-2) 造核剤-2

ジナトリウム=(1R,2R,3S,4S)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシラートを主成分とする造核剤

(ミリケン・ジャパン株式会社製 Hyperform HPN-68L。HPN-68L中、ジナトリウム=(1R,2R,3S,4S)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボキシラートの含有量は80重量%。)

##### (C-3) 造核剤-3

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸カルシウム塩を主成分とする造核剤

(ミリケン・ジャパン株式会社製 Hyperform HPN-20E。HPN-20

50

E中、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸カルシウム塩の含有量は66重量%。)

(C-4) 造核剤-4

リン酸2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウム  
(株式会社ADEKA製 アデカスタブNA-11)

(C-5) 造核剤-5

安息香酸ナトリウム

(チバ・スペシャルティケミカルズ株式会社製 Sodium benzoate 20 M)

#### 【0075】

(4) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂

MFR(230、2.16kgf荷重で測定): 100g / 10分、

無水マレイン酸グラフト量 = 0.43重量%

なお、上記無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂は、特開2004-197068号公報の実施例1に記載された方法に従って作製した。このとき、未反応の無水マレイン酸の量は変性ポリプロピレン樹脂に対して0.2重量%であり、グラフト効率は0.68であった。

#### 【0076】

原料成分及び樹脂組成物の物性は下記に示した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)

JIS K7210に規定された方法に従って測定した。

測定温度は230で、測定荷重は2.16kgfとした。

#### 【0077】

(2) 極限粘度数([ ]、単位:d1/g)

ウベローデ型粘度計を用いて濃度0.1、0.2及び0.5g/dlの3点について還元粘度を測定した。還元粘度は、テトラリンを溶媒として用いて、温度135で測定した。極限粘度数は、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。

#### 【0078】

(3) 射出成形体の製造(1)

参考例1～参考例2、比較例1～比較例10、比較例14～比較例17の曲げ弾性率と線膨張係数の測定に用いた射出成形体は、次の方法に従って作製した。

射出成形機として、型締力30トンの東洋機械金属株式会社製 PLASTAR Si30を用いた。成形温度230、射出速度20mm/sec、金型温度50の条件で、80mm×10mm×4mm(厚さ)の短冊状の射出成形体を作成し測定に用いた。

(4) 射出成形体の製造(2)

実施例3、比較例11～比較例13の曲げ弾性率と線膨張係数の測定に用いた射出成形体は、次の方法に従って作製した。

射出成形機として、型締力150トン、株式会社日本製鋼所製 J150Eを使用した。射出成形機のスクリューとしては深溝タイプを使用した。成形温度220、射出速度20mm/sec、金型温度50の条件で127mm×12.7mm×3.2mm(厚さ)の短冊状の射出成形体を作成し測定に用いた。

(5) 曲げ弾性率(1)(FM、単位:MPa)

JIS K7203に規定された方法に従って射出成形体の曲げ弾性率を測定した。具体的には、上記射出成形体の製造(1)の方法により成形された、厚みが4.0mmである試験片を用いて、スパン長さが64mm、荷重速度は2.0mm/分で、測定温度は23で曲げ弾性率を測定した。

(6) 曲げ弾性率(2)(FM、単位:MPa)

JIS K7203に規定された方法に従って射出成形体の曲げ弾性率を測定した。具体的には、上記射出成形体の製造(2)の方法により成形された、厚みが3.2mmである試験片を用いて、スパン長さが50mm、荷重速度は2.0mm/分で、測定温度は23で曲げ弾性率を測定した。

10

20

30

40

50

3 で測定した。

【0079】

(8) 線膨張係数(単位 = 1 / )

S I I ナノテクノロジー株式会社製 热機械分析装置 T M A / S S 6 1 0 0 を用い、以下のようにして測定した。

上記射出成形体の製造(1)又は(2)の方法により作製した射出成形体の長手方向の中央部から  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4.0\text{ mm}$ 、又は  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$  の大きさの試験片を切り出した。試験片を上記装置にセットして、5 / 分の昇温速度で - 30 から 130 まで昇温し、成形時の残留歪みを取り除いた。その後、装置に射出成形時の M D 方向(樹脂の流れ方向)又は T D 方向(M D 方向に対して直交方向)の寸法変化が測定できるように、試験片を再びセットし、23 における寸法を正確に測定した。5

10 / 分の昇温速度で - 30 から 80 に昇温し、その間の M D 方向及び T D 方向の寸法変化を測定した。単位長さ及び単位温度あたりの寸法変化を線膨張係数として求めた。線膨張係数の値が小さいほど寸法安定性が良好である。

【0080】

[参考例 1、4、比較例 1 ~ 5、16 ~ 18]

表 1、表 5 又は表 6 に示す量のプロピレン単独重合体(A - 1)、タルク(B - 1)及び造核剤、更に(A - 1)と(B - 1)の合計量 100 重量部に対して、0.05 重量部のステアリン酸カルシウム、0.05 重量部の 3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(スマライザー G A 80、住友化学株式会社製)、0.10 重量部のビス(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(ウルトラノックス U 626、G E スペシャリティーケミカルズ製)を均一に混合した後、得られた混合物を二軸混練押出機(東洋精機株式会社製 2D25-S 型)を用いて押出量 3 kg / hr、220、スクリュー回転数 70 rpm で混練押出して、樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物の物性を下記の表 1、表 5 又は表 6 に示す。

【0081】

[参考例 2、比較例 6 ~ 10]

表 2 に示す量のプロピレン単独重合体(A - 1)、塩基性硫酸マグネシウム纖維(B - 2)及び造核剤、更に(A - 1)と(B - 2)の合計量 100 重量部に対して、0.05 重量部のステアリン酸カルシウム、0.05 重量部の 3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(スマライザー G A 80、住友化学株式会社製)、0.10 重量部のビス(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(ウルトラノックス U 626、G E スペシャリティーケミカルズ製)をタンブラーで均一に混合した後、得られた混合物を二軸混練押出機(株式会社日本製鋼所製 T E X 44 II - 49 B W - 3 V 型)を用いて押出量 70 kg / hr、200、スクリュー回転数 300 rpm、ベント吸引下で混練押出して、樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物の物性を下記の表 2 に示す。

【0082】

[実施例 3、比較例 11 ~ 13]

特開平 3-121146 号公報に記載されている方法に従って、表 3 に示した組成で、ペレット長が 9 mm の纖維含有ペレットを製造した。なお、纖維含有ペレットの製造は、含浸温度 220、引取り速度 13 m / 分で行った。即ち、アラミド纖維(B - 3)を、通路を波状に加工したクロスヘッドダイを通して引きながら、クロスヘッドダイに接続された押出機から供給されるプロピレン単独重合体(A - 2)と、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂と、造核剤と、参考例 1 と同様に配合した添加剤とからなる混合物を前記アラミド纖維に含浸させた後、賦形ダイを通してストランドとして引き取り、細断し、樹脂組成物を纖維含有ペレットとして得た。得られた樹脂組成物の物性を下記の表 3 に示す。

10

20

30

40

50

## 【0083】

## 〔比較例14～15〕

表4に示す量のプロピレン単独重合体(A-1)及び造核剤、更に(A-1)100重量部に対して、0.05重量部のステアリン酸カルシウム、0.05重量部の3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(スマライザーGA80、住友化学株式会社製)、0.10重量部のビス(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(ウルトラノックスU626、GEスペシャリティーケミカルズ製)を均一に混合した後、得られた混合物を二軸混練押出機(東洋精機株式会社製2D25-S型)を用いて押出量3kg/h<sup>10</sup>、220r、スクリュー回転数70rpmで混練押出して、樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物の物性を下記の表4に示す。

## 【0084】

## 【表1】

	参考例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A-1) 重量%	79.5	79.5	79.5	79.5	79.5	79.5
(B-1) 重量%	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5
(C-1) 重量%	0.2	-	-	-	-	-
(C-2) 重量%	-	0.2	-	-	-	-
(C-3) 重量%	-	-	0.2	-	-	-
(C-4) 重量%	-	-	-	0.2	-	-
(C-5) 重量%	-	-	-	-	0.2	-
MFR(g/10分)	18.1	17.6	18.4	17.1	17.9	16.3
曲げ弾性率(MPa)	3000	3020	3040	2970	3060	2890
MD線膨張係数(1/°C)	3.8	5.0	5.0	5.2	5.1	5.5
TD線膨張係数(1/°C)	8.8	8.9	9.0	9.1	9.0	8.4
MDTD平均線膨張係数(1/°C)	6.3	7.0	7.0	7.2	7.1	7.0
核剤なし(比較例5)との差 MD(1/°C)	-1.7	-0.5	-0.5	-0.3	-0.4	基準
核剤なし(比較例5)との差 TD(1/°C)	0.4	0.5	0.6	0.7	0.6	基準

## 【0085】

10

20

30

40

50

【表 2】

	参考例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
(A-1) 重量%	81.7	81.7	81.7	81.7	81.7	81.7
(B-2) 重量%	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3
(C-1) 重量%	0.2	-	-	-	-	-
(C-2) 重量%	-	0.2	-	-	-	-
(C-3) 重量%	-	-	0.2	-	-	-
(C-4) 重量%	-	-	-	0.2	-	-
(C-5) 重量%	-	-	-	-	0.2	-
MFR (g/10 分)	18.3	15.7	16.7	16.8	20	14.5
曲げ弾性率 (MPa)	3240	3160	3170	3450	3110	2810
MD 線膨張係数 (1/°C)	4.7	6.4	5.0	5.0	5.2	5.8
TD 線膨張係数 (1/°C)	11.2	10.5	11.3	11.3	11.3	11
MDTD 平均線膨張係数 (1/°C)	8.0	8.5	8.2	8.2	8.3	8.4
核剤なし(比較例10)との差 MD (1/°C)	-1.1	0.6	-0.8	-0.8	-0.6	基準
核剤なし(比較例10)との差 TD (1/°C)	0.2	-0.5	0.3	0.3	0.3	基準

10

20

【0086】

【表 3】

	実施例 3	比較例 11	比較例 12	比較例 13
(A-2) 重量%	84.5	84.5	84.5	84.5
(B-3) 重量%	11	11	11	11
無水マレイン酸変性PP 重量%	4.5	4.5	4.5	4.5
(C-1) 重量%	0.2	-	-	-
(C-2) 重量%	-	0.2	-	-
(C-4) 重量%	-	-	0.2	-
MFR (g/10 分)				
曲げ弾性率 (MPa)	3780	3940	3670	3350
MD 線膨張係数 (1/°C)	2.2	2.6	2.7	2.8
TD 線膨張係数 (1/°C)	12.0	12.4	12.1	12.0
MDTD 平均線膨張係数 (1/°C)	7.1	7.5	7.4	7.4
核剤なし(比較例13)との差 MD (1/°C)	-0.6	-0.2	-0.1	基準
核剤なし(比較例13)との差 TD (1/°C)	0.0	0.4	0.1	基準

30

40

【0087】

50

【表 4】

	比較例	比較例
	14	15
(A-1) 重量%	100	100
(C-1) 重量%	0.2	-
(C-4) 重量%	-	0.2
MFR (g/10 分)	20	19
曲げ弾性率 (MPa)	1880	2060
MD 線膨張係数 (1/°C)	8.5	7.2
TD 線膨張係数 (1/°C)	10.1	10.5
MDTD 平均線膨張係数 (1/°C)	9.3	8.9

10

【0088】

【表 5】

	参考例	比較例
	4	16
(A-3) 重量%	79.5	79.5
(B-1) 重量%	21.5	21.5
(C-1) 重量%	0.2	-
(C-4) 重量%	-	0.2
MFR (g/10 分)	48.9	46.5
曲げ弾性率 (MPa)	2804	2718
MD 線膨張係数 (1/°C)	5.7	5.8
TD 線膨張係数 (1/°C)	8.8	9.6
MDTD 平均線膨張係数 (1/°C)	7.2	7.7
比較例16との差 MD (1/°C)	-0.1	基準
比較例16との差 TD (1/°C)	-0.8	基準

20

30

【0089】

40

50

【表 6】

	比較例 17	比較例 18
(A-1) 重量%	95	95
(B-1) 重量%	5	5
(C-1) 重量%	0.2	-
(C-4) 重量%	-	0.2
MFR (g/10 分)	18.3	17.9
曲げ弾性率 (MPa)	2299	2500
MD 線膨張係数 (1/°C)	6.7	6.2
TD 線膨張係数 (1/°C)	9.5	9.5
MDTD 平均線膨張係数 (1/°C)	8.1	7.8

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 国際公開第2017/213125 (WO, A1)
  - 特開2004-197068 (JP, A)
  - 特表2015-517597 (JP, A)
  - 特開2011-256247 (JP, A)
  - 国際公開第99/024496 (WO, A1)
  - 特開昭52-147652 (JP, A)
  - 特開2015-096586 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C08L 1/00 - 101/14
  - B29C 45/00