

(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2017-193066

(P2017-193066A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 45/00 (2006.01)	B29C 45/00	4F206
C08L 23/04 (2006.01)	C08L 23/04	4J002
C08L 53/00 (2006.01)	C08L 53/00	4J026
C08F 297/08 (2006.01)	C08F 297/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-83031 (P2016-83031)	(71) 出願人	596133485
(22) 出願日	平成28年4月18日 (2016.4.18)		日本ポリプロ株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明
		(74) 代理人	100129713
			弁理士 重森 一輝
		(74) 代理人	100137213
			弁理士 安藤 健司
		(74) 代理人	100143823
			弁理士 市川 英彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体

(57) 【要約】

【課題】耐衝撃性、剛性、透明性及び成形性に優れた射出成形体を提供する。

【解決手段】特定のメルトフローレイト(MFR)を有するプロピレン系単独重合体(A)を75～85wt%、特定のエチレン含有量及び極限粘度を有するプロピレンーエチレン共重合体(B)を15～25wt%含む(但し、プロピレン系単独重合体(A)とプロピレンーエチレン共重合体(B)の合計を100wt%とする)プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア)83～88wt%に対して、特定の密度、融点及びMFRを有するエチレン系重合体(C)を12～17wt%含む(但し、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア)とエチレン系重合体(C)の合計を100wt%とする)JIS K7210(230℃、2.16kg荷重)に準拠したMFRが5～100g/10分であるポリプロピレン系樹脂組成物(X)からなる射出成形体である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

J I S K 7 2 1 0 (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g 荷重) に準拠したメルトフローレイト (M F R) が 3 . 5 ~ 3 0 0 g / 1 0 分であるプロピレン系単独重合体 (A) を 7 5 ~ 8 5 w t % 、下記 (B 1) ~ (B 2) を満たすプロピレン-エチレン共重合体 (B) を 1 5 ~ 2 5 w t % 含む (但し、プロピレン系単独重合体 (A) とプロピレン-エチレン共重合体 (B) の合計を 1 0 0 w t % とする) プロピレン-エチレンブロック共重合体成分 (ア) 8 3 ~ 8 8 w t % に対して、下記 (C 1) ~ (C 3) を満たすエチレン系重合体 (C) を 1 2 ~ 1 7 w t % (但し、プロピレン-エチレンブロック共重合体成分 (ア) とエチレン系重合体 (C) の合計を 1 0 0 w t % とする) を含むポリプロピレン系樹脂組成物 (X) 10
であって、ここで、

(B 1) エチレン含有量が 2 0 ~ 3 5 w t % であり (但し、プロピレン-エチレン共重合体 (B) の全重量 1 0 0 w t % を基準とする。) 、

(B 2) 1 3 5 ° C の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ B が 2 . 0 ~ 3 . 0 d l / g であり、

(C 1) 密度が 0 . 9 0 5 ~ 0 . 9 2 0 g / c m ³ であり、

(C 2) 融点が 1 0 0 ° C 以上であり、

(C 3) J I S K 6 9 2 2 - 2 (1 9 0 ° C 、 2 . 1 6 k g 荷重) に準拠した M F R が 1 0 ~ 5 0 g / 1 0 分であり、

前記ポリプロピレン系樹脂組成物 (X) は、J I S K 7 2 1 0 (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g 荷重) に準拠した M F R が 5 ~ 1 0 0 g / 1 0 分であるポリプロピレン系樹脂組成物 (X) からなる射出成形体。 20

【請求項2】

J I S K 7 1 3 6 (I S O 1 4 7 8 2) に準拠した成形体厚さ 1 m m t の H A Z E が 3 5 % 以下である請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) からなる射出成形体。

【請求項3】

J I S K 7 1 1 1 (I S O 1 7 9) に準拠した 0 ° C のシャルピー衝撃強度が 2 . 5 k J / m ² 以上である請求項1~2のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) からなる射出成形体。 30

【請求項4】

J I S K 7 1 7 1 (I S O 1 7 8) に準拠した曲げ弾性率が 9 5 0 M P a 以上である請求項1~3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) からなる射出成形体。

【請求項5】

成形体の厚さが 0 . 3 ~ 1 . 0 m m t である請求項1~4のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物 (X) からなる射出成形体。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の射出成形体からなる食品包装容器。

【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組成物を用いた射出成形体に関し、詳しくは、耐衝撃性、剛性、透明性及び成形性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンは、軽量であり、かつ機械的強度等に優れており、特に、プロピレン-エチレンブロック共重合体は、透明性には劣るが、耐衝撃性及び剛性のバランスに優れているため、自動車部材、食品包装容器等、各種の分野に広く利用されている。 50

【0003】

また、プロピレンーエチレンランダム共重合体は、耐衝撃性には劣るが、透明性やヒートシール性に優れており、デザートカップやフィルム等に利用されている。

近年では、剛性、耐衝撃性、透明性を兼ね備えたポリプロピレンが要望されており、特開2006-161033号公報（特許文献1）には、レトルト食品包装用にポリプロピレンとエチレンー α -オレフィン共重合体を併用した組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-161033号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的（課題）は、ポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体に関し、詳しくは、耐衝撃性、剛性、透明性及び成形性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のプロピレンーエチレンブロック共重合体とエチレン系重合体よりなるポリプロピレン系樹脂を用いることによって、剛性と耐衝撃性、透明性及び成形性のバランスに優れた射出成形体を得られることを見出し、本発明を完成させた。

20

本発明は、以下のポリプロピレン系樹脂組成物を用いた射出成形体を提供する。

【0007】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）からなる射出成形体を提供するが、ここで、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）は以下を特徴とするものである。

前述ポリプロピレン系樹脂組成物（X）は、

JIS K7210（230℃、2.16kg荷重）に準拠したメルトフローレイト（MFR）が3.5～300g/10分であるプロピレン系単独重合体（A）を75～85wt%、下記（B1）～（B2）を満たすプロピレンーエチレン共重合体（B）を15～25wt%含む（但し、プロピレン系単独重合体（A）とプロピレンーエチレン共重合体（B）の合計を100wt%とする）プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）83～88wt%に対して、下記（C1）～（C3）を満たすエチレン系重合体（C）を12～17wt%（但し、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）とエチレン系重合体（C）の合計を100wt%とする）含む；

30

（B1）エチレン含有量が20～35wt%である（但し、プロピレンーエチレン共重合体（B）の全重量100wt%を基準とする。）。

（B2）135℃の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ Bが2.0～3.0dl/gである。

40

（C1）密度が0.905～0.920g/cm³である。

（C2）融点が100℃以上である。

（C3）JIS K6922-2（190℃、2.16kg荷重）に準拠したMFRが10～50g/10分である。

また、前述ポリプロピレン樹脂組成物（X）は、JIS K7210（230℃、2.16kg荷重）に準拠したMFRが5～100g/10分である。

【0008】

また、本発明の第2の発明によれば、JIS K7136（ISO14782）に準拠した成形体厚さ1mmのHAZEが35%以下である第1の発明に記載のポリプロピレン系樹脂組成物（X）からなる射出成形体を提供する。

50

さらに、本発明の第3の発明によれば、JIS K7111 (ISO179) に準拠した0℃のシャルピー衝撃強度が2.5 kJ/m² 以上である第1～2の発明のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物(X) からなる射出成形体を提供する。

さらに、本発明の第4の発明によれば、JIS K7171 (ISO178) に準拠した曲げ弾性率が950 MPa 以上である第1～3の発明のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物(X) からなる射出成形体を提供する。

さらに、本発明の第5の発明によれば、成形体の厚さが0.3～1.0 mm である第1～4の発明のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物(X) からなる射出成形体を提供する。

さらに、本発明の第6の発明によれば、第1～5の発明のいずれかに記載の射出成形体からなる食品包装容器を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を使用した射出成形品は、剛性と耐衝撃性、透明性及び成形性のバランスに優れる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例であり、これらの内容に本発明は限定されるものではない。

【0011】

本発明の射出成形体は、ポリプロピレン系樹脂組成物(X) からなる射出成形体であって、以下を特徴とするものである。

前記ポリプロピレン系樹脂組成物(X) は、

JIS K7210 (230℃、2.16 kg 荷重) に準拠したメルトフローレート(MFR) が3.5～300 g/10分であるプロピレン系単独重合体(A) を75～85 wt%、下記(B1)～(B2) を満たすプロピレンーエチレン共重合体(B) を15～25 wt% 含む(但し、プロピレン系単独重合体(A) とプロピレンーエチレン共重合体(B) の合計を100 wt% とする) プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア) 83～88 wt% に対して、下記(C1)～(C3) を満たすエチレン系重合体Cを12～17 wt% (但し、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア) とエチレン系重合体(C) の合計を100 wt% とする) を含む；

(B1) エチレン含有量が20～35 wt% である(プロピレンーエチレン共重合体(B) の全重量100 wt% を基準とする。)。

(B2) 135℃の α -ジクロロベンゼン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ Bが2.0～3.0 dl/g である。

(C1) 密度が0.905～0.920 g/cm³ である。

(C2) 融点が100℃以上である。

(C3) JIS K6922-2 (190℃、2.16 kg 荷重) に準拠したMFRが10～50 g/10分である。

また、前記ポリプロピレン系樹脂組成物(X) は、JIS K7210 (230℃、2.16 kg 荷重) に準拠したMFRが5～100 g/10分である。

【0012】

[プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア)]

本発明で使用するプロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア) は、後述するプロピレン系単独重合体(A) を75～85 wt%、後述するプロピレンーエチレン共重合体(B) を15～25 wt% 含む(但し、プロピレン系単独重合体(A) とプロピレンーエチレン共重合体(B) の合計を100 wt% とする)。

また、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(ア) は、ポリプロピレン系樹脂組成物(X) 100 wt% 中に、83～88 wt% の範囲であることが必要であり、好まし

10

20

30

40

50

くは 83～87 wt %、さらに好ましくは 83～86 wt %である。

【0013】

[プロピレン系単独重合体 (A)]

本発明で使用するプロピレン系単独重合体 (A) は、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分 (ア) 100 wt %中に、75～85 wt %の範囲であることが必要であり、好ましくは 77～84 wt %、さらに好ましくは 78～83 wt %である。

本発明で使用するプロピレン系単独重合体 (A) は、JIS K7210 (230℃、2.16 kg 荷重) に準拠したメルトフローレイト (MFR) が 3.5～300 g/10 分の範囲であることが必要であり、好ましくは 10～200 g/10 分、さらに好ましくは 30～100 g/10 分である。MFR が 3.5 g/10 分以上であれば、射出成形時の流動性を十分に確保することができ、所望の射出成形品が得られる。一方、MFR が 300 g/10 分以下であれば、十分な耐衝撃性が得られる。

【0014】

[プロピレンーエチレン共重合体 (B)]

本発明で使用するプロピレンーエチレン共重合体 (B) は、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分 (ア) 100 wt %中に、15～25 wt %の範囲であることが必要であり、好ましくは 16～23 wt %、さらに好ましくは 17～22 wt %である。該プロピレンーエチレン共重合体 (B) の含有量が 15 wt %以上であれば、十分な耐衝撃性が得られる。一方、該プロピレンーエチレン共重合体 (B) の含有量が 25 wt %以下であれば、十分な剛性及び透明性が得られる。

【0015】

また、当該プロピレンーエチレン共重合体 (B) は、上記のような (B1)～(B2) の特性を満たす。

(B1)：プロピレンーエチレン共重合体 (B) におけるエチレン含有量については、プロピレンーエチレン共重合体 (B) の全重量 100 wt %を基準とすると、20～35 wt %の範囲である必要があり、好ましくは 22～33 wt %、さらに好ましくは 25～30 wt %である。エチレン含有量が 20 wt %以上であれば、十分な耐衝撃性が得られる。一方、35 wt %以下であれば、十分な透明性が得られる。

(B2)：また、プロピレンーエチレン共重合体 (B) について、135℃のオルトジクロロベンゼン (o-ジクロロベンゼン) 中で測定した極限粘度 $[\eta]$ B は、2.0～3.0 dl/g の範囲である必要があり、好ましくは、2.0～2.8 dl/g、さらに好ましくは 2.2～2.8 dl/g である。極限粘度 $[\eta]$ B が 2.0 dl/g 以上であれば、十分な耐衝撃性が得られる。一方、3.0 dl/g 以下であれば、十分な透明性が得られる。

尚、極限粘度 $[\eta]$ B は、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分 (ア) を p-キシレンに 130℃で溶解させ溶液とした後、25℃で 12 時間放置時、析出したポリマーを濾別し、濾液から p-キシレンを蒸発させプロピレンーエチレン共重合体 (B) を得た後、オルトジクロロベンゼンを溶媒として用い、温度 135℃でウベローデ型粘度計を用いて測定することができる。

【0016】

[エチレン系重合体 (C)]

本発明で使用するエチレン系重合体 (C) は、ポリプロピレン系樹脂組成物 (X) 100 wt %中に、12～17 wt %の範囲であることが必要であり、好ましくは 13～17 wt %、さらに好ましくは 14～17 wt %である。エチレン系重合体 (C) の含有量が 12 wt %以上であれば、十分な耐衝撃性と透明性が得られる。一方、17 wt %以下であれば、十分な成形性が得られる。

【0017】

また、当該エチレン系重合体 (C) は、上記のような (C1)～(C3) の特性を満たす。

(C1)：エチレン系重合体 (C) の密度については、0.905～0.920 g/c

10

20

30

40

50

m^3 である必要があり、好ましくは $0.907 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.910 \sim 0.918 \text{ g/cm}^3$ である。エチレン系重合体(C)の密度がこの範囲内にあれば十分な透明性が得られる。なお、密度は、JIS K7112によるD法(密度こうばい管法)で測定される値である。

(C2): エチレン系重合体(C)の融点については、 100°C 以上の範囲である必要があり、好ましくは 102°C 以上、さらに好ましくは 105°C 以上である。エチレン系重合体(C)の融点が 100°C 以上であれば、射出成形時の離型性が確保され、連続成形性に優れる。なお、エチレン系重合体(C)の融点の上限は、特に制限されるものではないが、通常、 125°C 以下であることが好ましい。

ここで、融点の具体的測定は、示差走査熱量計(DSC)を用い、サンプル量 5 mg を採り、 200°C で5分間保持した後、 40°C まで 10°C/分 の降温速度で結晶化させ、更に 10°C/分 の昇温速度で融解させたときに描かれる曲線のピーク位置を、融解ピーク温度(融点) $T_m(^{\circ}\text{C})$ とする。

(C3): また、エチレン系重合体(C)について、JIS K6922-2(190°C 、 2.16 kg 荷重)に準拠したMFRが $10 \sim 50 \text{ g/10分}$ の範囲である必要があり、好ましくは $15 \sim 45 \text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは $17 \sim 40 \text{ g/10分}$ である。エチレン系重合体(C)のMFRが 10 g/10分 以上であれば、射出成形性時の流動性を十分に確保することができる。一方、 50 g/10分 以下であれば、成形品表面でのブリードアウトを抑制でき、透明性を向上させる。

【0018】

また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物で使用するエチレン系重合体(C)は、エチレン系エラストマーであることが好ましい。また、具体的にはエチレン単独重合体やエチレン- α -オレフィンランダム共重合体などが挙げられるが、本発明の効果を損なわない範囲で、1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。ここで、エチレン以外の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-ペンテン-1、4-メチル-ヘキセン-1、4-ジメチルペンテン-1等を挙げるることができる。エチレンと他の α -オレフィンの共重合体である場合、エチレン単位の量は $70 \sim 99$ 重量%が好ましい。

このようなエチレン- α -オレフィンランダム共重合体は、市販品として、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GMHシリーズなどが例示できる。

【0019】

[ポリプロピレン系樹脂組成物(X)]

本発明で使用するポリプロピレン系樹脂組成物(X)は、プロピレン-エチレンブロック共重合体成分(A) $83 \sim 88 \text{ wt}\%$ 、及びエチレン系重合体(C) $12 \sim 17 \text{ wt}\%$ を含む(但し、プロピレン-エチレンブロック共重合体成分(A)とエチレン系重合体(C)の合計を $100 \text{ wt}\%$ とする)。

本発明で使用するポリプロピレン系樹脂組成物(X)は、JIS K7210(230°C 、 2.16 kg 荷重)に準拠したメルトフローレイト(MFR)が $5 \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲であることが必要であり、好ましくは $10 \sim 90 \text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 80 \text{ g/10分}$ である。MFRが 5 g/10分 以上であれば、射出成形時の流動性を十分に確保することができ、所望の射出成形品が得られる。一方、 100 g/10分 以下であれば、十分な耐衝撃性が得られる。

【0020】

さらに、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)は、JIS K7136(ISO14782)に準拠した成形体厚さ 1 mm のHAZEが 35% 以下であることが好ましい。該HAZEが 35% 以下であれば、内容物の十分な視認性が得られる。なお、厚さ 1 mm のHAZEの下限は、特に制限するわけではないが、 20% 以上であることが好ましい。

【0021】

さらに、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)は、JIS K7111 (ISO179)に準拠した0℃のシャルピー衝撃強度が2.5 kJ/m²以上であることが好ましい。該シャルピー衝撃強度が2.5 kJ/m²以上であれば、冷蔵環境下における輸送時に破損し難くなる。なお、0℃のシャルピー衝撃強度の上限は、特に制限するわけではないが、6.0 kJ/m²以下であることが好ましい。

【0022】

さらに、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)は、JIS K7171 (ISO178)に準拠した曲げ弾性率が950 MPa以上であることが好ましい。該曲げ弾性率が950 MPa以上であれば、成形品の輸送時に、成形品が圧迫されても変形し難く、また、射出成形時の離型性にも優れる。尚、特に限定するわけではないが、曲げ弾性率は1300 MPa以下の範囲であることが好ましい。

10

【0023】

[射出成形体(射出成形品)]

本発明の射出成形体は、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)からなり、該成形体の厚さは、0.3~1.0 mm tの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.3~0.7 mm t、さらに好ましくは0.3~0.5 mm tである。射出成形体の厚さが0.3 mm t以上であれば、射出成形体の剛性を十分に確保することができ、離型性に優れる。一方、1.0 mm t以下であれば、十分な透明性が得られる。

【0024】

20

プロピレン系単独重合体(A)、プロピレン-エチレン共重合体(B)の比率及びエチレン含量は、CFC-IR法によって測定される。その方法は、次の通りである。

【0025】

(i) 使用する分析装置

(ア) クロス分別装置

ダイヤインスツルメンツ社製CFC T-100 (CFCと略す。)

(イ) フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル分析

FT-IR、パーキンエルマー社製 1760X

CFCの検出器として取り付けられていた波長固定型の赤外分光光度計を取り外して、代わりにFT-IRを接続し、このFT-IRを検出器として使用する。

30

CFCから溶出した溶液の出口からFT-IRまでの間のトランスファーラインは1 mの長さとし、測定の間を通じて140℃の温度に保持する。FT-IRに取り付けたフローセルは、光路長1 mm、光路幅5 mmφのものをを用い、測定の間を通じて140℃の温度に保持する。

(ウ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)

CFC後段部分のGPCカラムは、昭和電工社製AD806MSを3本直列に接続して使用する。

【0026】

(ii) CFCの測定条件

(ア) 溶媒：オルトジクロロベンゼン(ODCB)

40

(イ) サンプル濃度：4 mg/ml

(ウ) 注入量：0.4 ml

(エ) 結晶化：140℃から40℃まで約40分かけて降温する。

(オ) 分別方法：

昇温溶出分別時の分別温度は40℃、100℃、140℃とし、全部で3つのフラクションに分別する。

なお、40℃以下で溶出する成分(フラクション1)、40~100℃で溶出する成分(フラクション2)、100~140℃で溶出する成分(フラクション3)の溶出割合(単位：重量%)を各々W40、W100、W140と定義する。W40+W100+W140=100である。また、分別した各フラクションは、そのままFT-IR分析装置へ

50

自動輸送される。

(カ) 溶出時溶媒流速：1 ml / 分

【0027】

(iii) FT-IRの測定条件

CF C後段のGPCから試料溶液の溶出が開始した後、以下の条件でFT-IR測定を行い、上述した各フラクション1～3について、GPC-IRデータを採取する。

(ア) 検出器：MCT

(イ) 分解能：8 cm⁻¹

(ウ) 測定間隔：0.2分(12秒)

(エ) 一測定当たりの積算回数：15回

10

【0028】

(iv) 測定結果の後処理と解析

各温度で溶出した成分の溶出量と分子量分布は、FT-IRによって得られる2945 cm⁻¹の吸光度をクロマトグラムとして使用して求める。溶出量は各溶出成分の溶出量の合計が100%となるように規格化する。保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。

使用する標準ポリスチレンは何れも東ソー(株)製の以下の銘柄である。

F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000。

各々が0.5 mg/mlとなるようにODCB(0.5 mg/mlのBHTを含む)に溶解した溶液を0.4 ml注入して校正曲線を作成する。校正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。

20

分子量への換算は、森定雄著「サイズ排除クロマトグラフィー」(共立出版)を参考に汎用校正曲線を用いる。その際使用する粘度式($[\eta] = K \times M^a$)には、以下の数値を用いる。

(ア) 標準ポリスチレンを使用する校正曲線作成時

$K = 0.000138$ 、 $a = 0.70$

(イ) プロピレン系ブロック共重合体のサンプル測定時

$K = 0.000103$ 、 $a = 0.78$

上記溶出分別された各溶出部分の分子量は、 $M_w(40)$ 、 $M_w(100)$ 、 $M_w(140)$ と定義される。全体の分子量分布は、3分別で得られたデータを合計し、計算で求めた。これより、後述の重量平均分子量が3,000以下の成分の含量(重量%)は、積算して求められる。

30

また、各溶出成分のエチレン含量分布(分子量軸に沿ったエチレン含量の分布)は、FT-IRによって得られる2956 cm⁻¹の吸光度と2927 cm⁻¹の吸光度との比を用い、ポリエチレンやポリプロピレンや¹³C-NMR測定等によりエチレン含量が既知となっているエチレン・プロピレン・ラバー(EPR)及びそれらの混合物を使用して、予め作成しておいた検量線により、エチレン含量(重量%)に換算して求める。

【0029】

本発明におけるプロピレン-エチレンブロック共重合体成分(ア)中のプロピレン-エチレン共重合体(B)部の比率(Wc)は、上記の方法で測定した結果を用い、下記式(I)で理論上は、定義され、以下のような手順で求められる。

40

$$Wc(\text{重量}\%) = W40 \times A40 / B40 + W100 \times A100 / B100 \cdots (I)$$

【0030】

式(I)中、W40、W100は、上述した各フラクションでの溶出割合(単位：重量%)であり、A40、A100は、W40、W100に対応する各フラクションにおける実測定の平均エチレン含量(単位：重量%)であり、B40、B100は、各フラクションに含まれる(B)のエチレン含量(単位：重量%)である。A40、A100、B40、B100の求め方は、後述する。

50

式 (I) の意味は、以下の通りである。すなわち、式 (I) 右辺の第一項は、フラクション 1 (40℃に可溶な部分) に含まれる (A) の量を算出する項である。フラクション 1 が (B) のみを含み、(A) を含まない場合には、W40 がそのまま全体の中に占めるフラクション 1 由来の (B) 含有量に寄与するが、フラクション 1 には、(B) 由来の成分のほかに少量の (A) 由来の成分 (極端に分子量の低い成分) も含まれるため、その部分を補正する必要がある。そこで、W40 に $A40/B40$ を乗ずることにより、フラクション 1 のうち、(B) 成分由来の量を算出する。例えば、フラクション 1 の平均エチレン含量 (A40) が 15 重量%であり、フラクション 1 に含まれる (B) のエチレン含量 (B40) が 20 重量%である場合、フラクション 1 の $15/20 = 3/4$ (即ち 75 重量%) は (B) 由来、 $1/4$ は (A) 由来ということになる。このように右辺第一項で $A40/B40$ を乗ずる操作は、フラクション 1 の重量% (W40) から (B) の寄与を算出することを意味する。

10

【0031】

ここで、さらに次の条件を考慮して計算を行う。

(ア) 上述したように、CFC 測定により得られるフラクション 1～2 に対応する平均エチレン含量をそれぞれ A40、A100 とする (単位は、いずれも重量%である)。平均エチレン含量の求め方は後述する。

(イ) フラクション 1 の微分分子量分布曲線におけるピーク位置に相当するエチレン含量を B40 とする (単位は重量%である)。

フラクション 2 については、ゴム部分が 40℃ですべて溶出してしまうと考えられ、同様の定義で規定することができないので、本発明では、実質的に $B100 = 100$ と定義する。

20

B40、B100 は、各フラクションに含まれる (B) のエチレン含量であるが、この値を分析的に求めることは実質的には不可能である。その理由は、フラクションに混在する (A) と (B) を完全に分離・分取する手段がないからである。種々のモデル試料を使用して検討を行った結果、B40 は、フラクション 1 の微分分子量分布曲線のピーク位置に相当するエチレン含量を使用すると、材料物性の改良効果をうまく説明することができる。すなわち、B40 は、フラクション 1 の微分分子量分布曲線のピーク位置に相当するエチレン含量である。また、B100 は、エチレン連鎖由来の結晶性を持つこと、及び、これらのフラクションに含まれる (A) の量がフラクション 1 に含まれる (A) の量に比べて相対的に少ないことの 2 点の理由により、100 と近似する方が、実態にも近く、計算上も殆ど誤差を生じない。そこで、 $B100 = 100$ として解析を行う。

30

【0032】

(ウ) 上記の理由から下記式 (II) に従い、上記比率 (Wc) を求める。

Wc (重量%) = $W40 \times A40/B40 + W100 \times A100/100 \cdots$ (II)

つまり、式 (II) 右辺の第一項である $W40 \times A40/B40$ は、結晶性を持たない (B) 含有量 (重量%) を示し、第二項である $W100 \times A100/100$ は、結晶性を持つ (A) 含有量 (重量%) を示す。

ここで、B40 及び CFC 測定により得られる各フラクション 1 及び 2 の平均エチレン含量 A40、A100 は、次のようにして求める。

40

微分分子量分布曲線のピーク位置に対応するエチレン含量を B40 とする。また、測定時にデータポイントとして取り込まれる、各データポイント毎の重量割合と各データポイント毎のエチレン含量の積の総和をフラクション 1 の平均エチレン含量 A40 とする。フラクション 2 の平均エチレン含量 A100 も同様に求める。

【0033】

なお、上記 3 種類の分別温度を設定した意義は次の通りである。

本発明の CFC 分析においては、40℃とは、結晶性を持たないポリマー (例えば、(B) の大部分、もしくは (A) の中でも極端に分子量の低い成分) のみを分別するのに必要十分な温度条件である意義を有する。100℃とは、40℃では不溶であるが 100℃

50

では可溶となる成分（例えば、（B）中、エチレン及び／またはプロピレンの連鎖に起因して結晶性を有する成分、及び結晶性の低い（A））のみを溶出させるのに必要十分な温度である。140℃とは、100℃では不溶であるが140℃では可溶となる成分（例えば、（A）の中でも特に結晶性の高い成分、及び（B）中の極端に分子量が高くかつ極めて高いエチレン結晶性を有する成分）のみを溶出させ、かつ分析に使用するプロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）の全量を回収するのに必要十分な温度である。

なお、W140には、（B）成分は全く含まれないか、存在しても極めて少量であり実質的には無視できることから、（B）の比率や（B）のエチレン含量の計算からは排除する。

【0034】

本発明で用いられるプロピレン系単独重合体（A）、プロピレンーエチレン共重合体（B）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を組み合わせた、いわゆるチーグラール・ナッタ触媒、又は、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系ブロック共重合体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ール・ナッタ触媒がより好ましい。

【0035】

プロピレン系単独重合体（A）、プロピレンーエチレン共重合体（B）の製造プロセスに関しては、前述の諸特性を満足すれば、いかなる方法で製造してもよいが経済性の観点から気相法プロセスが好ましい、その中でも液化プロピレンの蒸発潜熱を利用して重合熱を除去する形式で水平軸回りに回転する攪拌機を有する横型反応器を持つプロセスで製造することがより好ましい。

また、プロピレン系単独重合体（A）、及びプロピレンーエチレン共重合体（B）の混合についても、前述の諸特性を満足すれば、いかなる方法で製造してもよいが、2段連続重合法を採用することにより、プロピレン系単独重合体（A）に対するプロピレンーエチレン共重合体（B）の分散が良好となり、より透明性が向上する。

なお、これらプロピレン系単独重合体（A）、プロピレンーエチレン共重合体（B）は、それぞれ一種又は二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0036】

[造核剤]

本発明で使用するポリプロピレン系樹脂組成物（X）に、造核剤を含有することで、より透明性が良好な成形品を得ることができる。

造核剤としては、有機リン酸エステル金属塩、有機モノカルボン酸金属塩、有機ジカルボン酸金属塩、ポリマー核剤、ジベンジリデンソルビトールもしくはその誘導体、ジテルペン酸類の金属塩等が使用される。

【0037】

上記有機リン酸エステル金属塩としては、例えば、ナトリウム-2, 2'-メチレンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2, 2'-エチリデンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデンービス（4-i-プロピル-6-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレンービス（4-メチル-6-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレンービス（4-エチル-6-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-ブチリデンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-ブチリデンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-tert-オクチルメチレンービス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-tert-オク

10

20

30

40

50

チルメチレンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート、カルシウムービス〔（２，２’－メチレンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、マグネシウムービス〔２，２’－メチレンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、バリウムービス〔２，２’－メチレンービス（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’－メチレンービス（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’－メチレンービス（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－２，２’－エチリデンービス（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’－メチレンービス（４，６－ジ－メチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム－２，２’－メチレンービス（４，６－ジ－エチルフェニル）フォスフェート、カリウム－２，２’－エチリデンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート、カルシウムービス〔２，２’－エチリデンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、マグネシウムービス〔２，２’－エチリデンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、バリウムービス〔２，２’－エチリデンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、アルミニウム－トリス〔２，２’－メチレンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、アルミニウム－トリス〔２，２’－エチリデンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、アルミニウムヒドロキシービス〔２，２’－メチレンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート〕、アルミニウムジヒドロキシ－２，２’－メチレンービス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスフェート等が例示される。

10

20

【００３８】

上記有機モノカルボン酸金属塩としては、例えば、安息香酸、アリル置換酢酸、等の金属の塩であり、具体的には、安息香酸、ｐ－イソプロピル安息香酸、ｏ－第３級ブチル安息香酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸、モノフェニル酢酸、ジフェニル酢酸、フェニルジメチル酢酸及びこれらのＬｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ塩、等が例示される。上記有機ジカルボン酸金属塩としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、シクロヘキサンカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸及びこれらのＬｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ塩などを挙げるができる。上記ポリマー核剤としては、例えば、ポリビニルシクロヘキサン、ポリ－３－メチル－ブテン－１等が例示される。

30

【００３９】

上記ジベンジリデンソルビトールもしくはその誘導体としては、例えば、１，３，２，４－ジベンジリデンソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－ｐ－エチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－メチルベンジリデン－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－エチルベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－エチルベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－エチルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－ｎ－プロピルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－ｉ－プロピルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－ｎ－ブチルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－ｓ－ブチルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－ｔ－ブチルベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－メトキシベンジリデン）ソルビトール、１，３，２，４－ジ（ｐ－エトキシベンジリデン）ソルビトール、１，３－ベンジリデン－２，４－ｐ－クロルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－クロルベンジリデン－２，４－ベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－クロルベンジリデン－２，４－ｐ－メチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－クロルベンジリデン－２，４－ｐ－エチルベンジリデンソルビトール、１，３－ｐ－メチルベンジリデン－２，４－ｐ－クロルベンジリデンソルビトール、１，３，

40

50

， 2， 4－ジ（p－クロルベンジリデン）ソルビトール、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〕－ノニトールなどを例示することができる。特に好ましくは、1， 3， 2， 4－ジベンジリデンソルビトール、1， 3， 2， 4－ジ（p－メチルベンジリデン）ソルビトール、1， 3－p－クロルベンジリデン－2， 4－p－メチルベンジリデンソルビトール、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〕－ノニトール等が例示される。

【0040】

上記ジテルペン酸類の金属塩は、ジテルペン酸類とマグネシウム化合物、アルミニウム化合物等の所定の金属化合物との反応生成物である。ジテルペン酸は、一般に、マツ科植物から得られる天然樹脂として知られているロジン、具体的には、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；及び前記天然ロジンや変性ロジンの精製物などを原料として得られる。ジテルペン酸類としては、例えば、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などが挙げられる。

【0041】

これらのうち、好ましい造核剤は、有機燐酸エステル金属塩、有機ジカルボン酸金属塩であり、更に好ましくは、ナトリウム－2， 2'－メチレン－ビス（4， 6－ジ－*tert*－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－*tert*－ブチルフェニル）フォスフェート、アルミニウム－トリス〔2， 2'－メチレン－ビス（4， 6－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスフェート〕、アルミニウムヒドロオキシ－ビス〔2， 2'－メチレン－ビス（4， 6－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスフェート〕、アルミニウムジヒドロオキシ－2， 2'－メチレン－ビス（4， 6－ジ－*tert*－ブチルフェニル）フォスフェートのような架橋した置換芳香族基を有する燐酸エステル金属塩、又は、2－シクロヘキサンジカルボン酸ナトリウム、1， 2－ノルボルナンジカルボン酸ナトリウム、1， 2－ノルボルナンジカルボン酸マグネシウムのような脂環式炭化水素ジカルボン酸金属塩が挙げられる。金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム塩等が例示され、より好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム等の1族金属である。

造核剤の含有量は、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）100重量部に対して、好ましくは0.01～0.7重量部であり、より好ましくは0.1～0.5重量部である。造核剤の含有量が0.01重量部以上であると、透明性の改良効果が十分であり、一方、0.7重量部以下であると、費用対前記効果（コスト・パフォーマンス）の点から有利である。

なお、これら造核剤は、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0042】

〔その他添加剤〕

本発明で使用するポリプロピレン系樹脂組成物（X）には、性能を損なわない範疇で、また、各種添加剤、例えば、耐熱安定剤、酸化防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、銅害防止剤、帯電防止剤、難燃剤、親水化剤、スリップ剤、抗ブロッキング剤、防曇剤、着色剤、充填剤、ポリエチレン、エラストマー、石油樹脂、抗菌剤などを含有することができる。

また、MFR調整が必要な場合は、有機過酸化物を配合することもできる。

【0043】

〔ポリプロピレン系樹脂組成物（X）の製造方法〕

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）は、前述のプロピレン－エチレンブロック共重合体成分（A）、エチレン系重合体（C）、必要に応じて造核剤及びその他添加剤等の各種配合成分の所定量を、例えば、ヘンシェルミキサー（商品名）、スーパーミキサー

、リボンブレンダー、タンブラーミキサー、パンバリーミキサー、等の通常の混合装置を用いて、混合することによって得ることができる。得られた混合物を、単軸もしくは2軸の押出機、又はロールなどを用いて、溶融混練温度150～300℃、好ましくは180～250℃でペレタイズすることによって、ペレット状の組成物とすることもできる。

【0044】

〔射出成形品〕

本発明の射出成形品（射出成形体）は、上記のポリプロピレン系樹脂組成物（X）を通常の射出成形法、射出圧縮成形法、射出発泡成形法、射出延伸ブロー成形法等に付すことにより得られる。

この射出成形品としては、具体的には、食品容器（プリン容器、ゼリー容器、ヨーグルト容器、その他のデザート容器、惣菜容器、茶碗蒸し容器、インスタントラーメン等のインスタント麺類に代表されるインスタント食品用の容器、米飯容器、レトルト容器、弁当容器等）、飲料容器（飲料ボトル、チルドコーヒー容器、ワンハンドカップ容器、その他の飲料容器等）、キャップ（ペットボトルキャップ、1ピースキャップ、2ピースキャップ、インスタントコーヒーのキャップ、調味料キャップ、化粧品容器キャップ等）、その他各種容器（インク容器、化粧品容器、シャンプー容器、洗剤容器等）、日用品（衣装ケース、バケツ、洗面器、筆記用具、コンテナ、玩具、調理器具、その他各種ケース等）などが挙げられる。

【0045】

射出成形体を効率よく生産するために、複数の製品を同時に成形する多数個取り金型が用いられるが、使用する材料に十分な剛性、結晶性及び流動性を満足しないと、高い生産性は得られない。本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂組成物（X）を用いることで、生産性の高い射出成形体を得ることができる。

【実施例】

【0046】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、物性測定法及び使用材料は、以下の通りである。

【0047】

〔物性の評価方法〕

（1）MFR

プロピレン系単独重合体（A）、プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）及びポリプロピレン系樹脂組成物（X）のメルトフローレート（MFR）は、JIS K-7210-1999（230℃、2.16kg荷重）に準拠して測定される。また、エチレン系重合体（C）のメルトフローレート（MFR）は、JIS K-6922-2（190℃、2.16kg荷重）に準拠して測定される。

（2）曲げ弾性率

射出成形法により試験片を成形し、成形後に室温23℃、相対湿度50％に調節された恒温室に5日間以上放置した後、JIS K7171（ISO178）に準拠して求めた。

（3）シャルピー衝撃強度

射出成形法により試験片を成形し、成形後に室温23℃、相対湿度50％に調節された恒温室に5日間以上放置した後、0℃の環境下にて30分以上の状態調整を行い、JIS K7111（ISO179）に準拠して求めた。

（4）透明性（Haze、ヘーズ）

射出成形法により厚さ0.5mm、1.0mm、2.0mmの平板を成形し、成形後に室温23℃、相対湿度50％に調節された恒温室に24時間放置した後、JIS K7136（ISO14782）に準拠して求めた。

（5）成形サイクル

住友重機械製射出成形機SG125M-Hを用い、側面肉厚0.7mm、内容量180mlのデザートカップ金型を、シリンダー温度200℃、マニホールド温度200℃、

10

20

30

40

50

金型温度 20℃にて射出成形し、製品が 20ショット連続で固定型に残らない、最短の冷却時間を評価した。この冷却時間に対して、15秒以上は×、11～15秒の範囲であれば△、5～10秒の範囲であれば○、5秒未満であれば◎として評価した。

【0048】

[使用材料]

(1) プロピレンーエチレンブロック共重合体成分 (ア)

下記の製造例 1～6 で得られた各プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-1～6) と、(PP-7) として、ノバテック PP BCO3GS (日本ポリプロ (株) 製商品名) を用いた。

【0049】

<製造例 1 (PP-1)>

(i) 固体触媒成分 (A) の製造

固体成分の調製

攪拌装置を備えた容量 10 L のオートクレーブを十分に窒素で置換をし、精製したトルエン 2 L を導入した。ここに室温で $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を 200 g、 TiCl_4 を 1 L 添加した。温度を 90℃まで上げ、フタル酸ジ-n-ブチルを 50 ml 加えた。その後、温度を 110℃に上げ、3 Hr 反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分に洗浄し、次いで精製トルエンを加えて全体の液量を 2 L にした。室温で TiCl_4 を 1 L 添加し、温度を 110℃に上げ 2 Hr 反応を行った。反応生成物を精製したトルエンで十分洗浄した後、精製した n-ヘプタンを用いてトルエンを n-ヘプタンで置換し、固体成分 A1 のスラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングして乾燥し分析したところ、固体成分 A1 の Ti 含量は 2.7 wt % であった。

次に攪拌装置を備えた容量 20 L のオートクレーブを窒素で十分に置換をし、上記固体成分 A1 のスラリーを固体成分 A1 として 100 g 準備した。これに精製した n-ヘプタンを導入して固体成分 A1 の濃度が 25 g/L となるよう調整し、 SiCl_4 を 50 ml 加え、90℃で 1 Hr 反応を行った。

反応生成物は精製 n-ヘプタンで十分に洗浄後、精製した n-ヘプタンを加え液量を 4 L に調整した。ここに、ジメチルジビニルシランを 30 ml、 $(i\text{-Pr})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ を 30 ml、 Et_3Al の n-ヘプタン希釈液を Et_3Al として 80 g 添加し、40℃で 2 Hr 反応を行った。反応生成物は精製した n-ヘプタンで十分に洗浄をし、得られたスラリーの一部をサンプリングして乾燥し分析したところ、固体成分 A1 の Ti 含量は 1.2 wt %、 $(i\text{-Pr})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ が 8.8 wt % 含まれていた。

予備重合

上記で得た固体成分 A1 を用いて、以下手順により予備重合を行った。上記のスラリーに精製した n-ヘプタンを導入して固体成分の濃度が 20 g/L となるよう調整した。次に、スラリーを 10℃に冷却後、 Et_3Al の n-ヘプタン希釈液を Et_3Al として 10 g 添加し、280 g のプロピレンを 4 Hr 掛け供給した。プロピレンの供給後、更に 30 min 反応を行った後、気相部を窒素で十分に置換をし、反応生成物を精製した n-ヘプタンで十分に洗浄した。得られたスラリーはオートクレーブから拔出し、真空乾燥により固体触媒成分 A を得た。この固体触媒成分 A は、固体成分 1 g 当たり 2.5 g のポリプロピレンを含んでいた。また、この固体触媒成分 A のポリプロピレンを除いた部分には、Ti が 1.0 wt %、 $(i\text{-Pr})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ が 8.2 wt % 含まれていた。

【0050】

(ii) プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-1) パウダーの製造

攪拌機を備えた 2 台の横型重合槽からなる連続気相重合反応器を用いた。第 1 の反応器 (内容積 40 m³) に上記で得た固体触媒成分 A を固体成分として 130 g/Hr、またトリエチルアルミニウムの 15 wt % ヘキサン溶液を固体触媒成分 A 中の Ti 原子 1 モルに対し、モル比が 350 となるように連続的に供給した。また、重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比が 0.051 となるように水素を、重合器内の圧力が 2.25 MPa、温度が 65℃を保つようにプロピレンモノマーをそれぞれ重合器内に供給し第 1 の

10

20

30

40

50

重合反応を行った。

尚、反応熱は原料液化プロピレンの気化熱にて除去した。

重合器内で生成したプロピレン系単独重合体は、重合体の保有レベルが反応容積の50容量%となるように連続的に抜出し、第2重合工程の重合器に供給した。

第2の反応器（内容積40m³）では、第1重合工程からの重合体、また重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比が0.020となるように水素を、エチレン濃度のプロピレン濃度に対する比が0.153となるようにエチレンを、重合器内の圧力が2.2MPa、温度が60℃を保つようにプロピレンモノマーをそれぞれ重合器内に供給し第2の重合反応を行った。

尚、プロピレンーエチレン共重合体の重合量は重合活性抑制剤を供給することで調整した。また反応熱は原料液化プロピレンの気化熱にて除去した。

第2重合工程で生成したプロピレンーエチレンブロック共重合体は、重合体の保有レベルが反応容積の50容量%となるように重合器から連続的に抜き出した。

得られたプロピレンーエチレンブロック共重合体（PP-1）を分析したところ、MFRは29g/10min、エチレン含有量は6.0wt%であった。

【0051】

（iii）プロピレンーエチレンブロック共重合体（PP-1）ペレットの製造

プロピレンーエチレンブロック共重合体として、製造例1で得られた（PP-1）パウダー100重量部に対して、以下に示す造核剤（a）0.2重量部、中和剤のステアリン酸カルシウム0.05重量部、フェノール系酸化防止剤のペンタエリスリチルテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BASF社製；以下RA1010と略す。）0.05重量部、リン系酸化防止剤のトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト（BASF社製；以下RA168と略す。）0.05重量部、スリップ剤としてオレイン酸アミド0.08重量部を添加し、スーパーミキサーで窒素シール後、3分間混合した。

その後、パウダーは、東芝機械社製2軸押出機TEM35を用いホッパーを窒素シールしながら、シリンダー温度200℃、スクリュウ回転数150rpm、押出量15kg/hで造粒し、プロピレンーエチレンブロック共重合体（PP-1）のペレットを得た。

上記製造例1で得られたプロピレンーエチレンブロック共重合体（PP-1）中のプロピレン系単独重合体（A）及びプロピレンーエチレン共重合体（B）の各組成等を表1に示す。

【0052】

〔造核剤（a）〕

造核剤（a）：（株）ADEKA製商品名、アデカスタブNA-21、有機燐酸エステル金属塩系核剤

【0053】

【表1】

項目			PP-1
プロピレン系 単独重合体(A)	配合量	wt%	80
	エチレン含量	wt%	0
	MFR	g/10分	70
プロピレンーエチレン 共重合体(B)	配合量	wt%	20
	エチレン含量	wt%	30
	極限粘度[η]	dl/g	2.5

【0054】

<製造例2（PP-2）>

製造例1で得られたプロピレンーエチレンブロック共重合体（PP-1）ペレット85wt%に対し、プロピレン単独重合体（HPP-1）：ノバテックPP SA06GA（日本ポリプロ（株）製商品名）、触媒：チーグラ触媒、MFR：60g/10分を15

wt % 添加し、製造例 1 と同様の方法で、ブレンド、造粒を行い、プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-2) のペレットを得た。各組成等については、表 2 に示す。

【0055】

<製造例 3 (PP-3)>

プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-1) 75 wt % に対し、プロピレン単独重合体 (HPP-1) を 25 wt % 添加し、製造例 1 と同様の方法で、ブレンド、造粒を行い、プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-3) のペレットを得た。各組成等については、表 2 に示す。

【0056】

<製造例 4 (PP-4)>

プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-1) 60 wt % に対し、プロピレン単独重合体 (HPP-1) を 40 wt % 添加し、製造例 1 と同様の方法で、ブレンド、造粒を行い、プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-4) のペレットを得た。各組成等については、表 2 に示す。

【0057】

<製造例 5 (PP-5)>

プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-1) 40 wt % に対し、プロピレン単独重合体 (HPP-1) を 60 wt % 添加し、製造例 2 と同様の方法で、ブレンド、造粒を行い、プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-5) のペレットを得た。各組成等については、表 2 に示す。

【0058】

<製造例 6 (PP-6)>

プロピレン単独重合体 (HPP) 80 wt % に対し、プロピレンーエチレン系エラストマー (PE-1) : Vistamaxx 6102 (Exxonmobil 社製商品名)、触媒：メタロセン触媒、MFR (230℃) : 3 g/10 分、エチレン含有量：16 wt % を 20 wt % 添加し、製造例 2 と同様の方法で、ブレンド、造粒を行い、プロピレンーエチレンブロック共重合体 (PP-6) のペレットを得た。各組成等については、表 2 に示す。

【0059】

<PP-7>

PP-7 : ノバテック PP BC03GS (日本ポリプロ (株) 製商品名)、触媒：チーグラ触媒、プロピレンーエチレン共重合体含量：17 wt %、プロピレンーエチレン共重合体中のエチレン含量：38 wt %、プロピレンーエチレン共重合体 (B) の極限粘度 $[\eta]$: 3.8 dl/g、MFR : 30 g/10 分。

各組成等については、表 2 に示す。

【0060】

【表 2】

項目				PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6	PP-7
配合割合	プロピレンーエチレンブロック共重合体	PP-1	wt%	100	85	75	60	40	0	0
		PP-7	wt%	0	0	0	0	0	0	100
	プロピレン単独重合体	HPP-1	wt%	0	15	25	40	60	80	0
	プロピレンーエチレン共重合体	PE-1	wt%	0	0	0	0	0	20	0
最終組成物の構成	プロピレン系単独重合体 (A)	(A) の割合	wt%	80	83	85	88	92	80	83
		MFR	g/10min	70	68	67	65	63	60	100
	エチレンープロピレン共重合体 (B)	(B) の割合	wt%	20	17	15	12	8	20	17
		エチレン含量	wt%	30	30	30	30	30	16	38
	プロピレンーエチレンブロック共重合体成分 (A) の MFR		g/10min	25	27	32	37	45	30	30

【0061】

エチレン系重合体 (C)

(C-1) LDPE: ノバテックLD LJ802 (日本ポリエチレン (株) 製商品名)、MFR (190℃): 22 g/10分、密度: 0.918 g/cm³、融点: 106℃

(C-2) LDPE: ノバテックLD LJ902 (日本ポリエチレン (株) 製商品名)、MFR (190℃): 45 g/10分、密度: 0.915 g/cm³、融点: 102℃

(C-3) LLDPE: ノバテックLL UJ580 (日本ポリエチレン (株) 製商品名)、MFR (190℃): 20 g/10分、密度: 0.925 g/cm³、融点: 123℃

(C-4) LLDPE: ノバテックLL UJ370 (日本ポリエチレン (株) 製商品名)、MFR (190℃): 16 g/10分、密度: 0.921 g/cm³、融点: 121℃

(C-5) エチレン系プラストマー: カーネルKS571 (日本ポリエチレン (株) 製商品名)、MFR (190℃): 24 g/10分、密度: 0.907 g/cm³、融点: 100℃

(C-6) エチレン系プラストマー: カーネルKS560T (日本ポリエチレン (株) 製商品名)、MFR (190℃): 16.5 g/10分、密度: 0.898 g/cm³、融点: 90℃

【0062】

[実施例1]

(1) ポリプロピレン系樹脂組成物(X)の製造

プロピレン-エチレンブロック共重合体成分(A)として、(PP-1)を85wt%、エチレン系重合体(C)としてC-1を15wt%、スーパーミキサーで窒素シール後、3分間混合した。

その後、東芝機械社製2軸押出機TEM35を用いホッパーを窒素シールしながら、シリンダー温度200℃、スクリュウ回転数150rpm、押出量15kg/hで造粒し、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)を得た。

【0063】

(2) 射出成形品(射出成形体)の製造

上記で得られたポリプロピレン系樹脂組成物(X)のペレットを用いて、東芝射出成形機EC100に供給し、射出1次圧力50MPa、成形温度200℃、金型冷却水温度40℃、成形サイクル15秒で試験片、試験用平板を成形した。

得られた試験片、試験用平板について、前記の項目(曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度、Haze)の物性評価を行った。その物性および成形性評価結果を表3に示す。

【0064】

[実施例2]

エチレン系重合体(C)として、(C-2)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)、射出成形品を得た。その結果を表3に示す。

【0065】

[実施例3]

エチレン系重合体(C)として、(C-5)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)、射出成形品を得た。その結果を表3に示す。

【0066】

[比較例1]

エチレン系重合体(C)として、(C-3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)、射出成形品を得た。その結果を表3に示す。

【0067】

[比較例2]

エチレン系重合体(C)として、(C-4)を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物(X)、射出成形品を得た。その結果を表3に示す。

【0068】

[比較例3]

10

20

30

40

50

エチレン系重合体（C）として、（C－6）を用いた以外は、実施例１と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表３に示す。

【００６９】

【表３】

	項目			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成物の構成	プロピレンーエチレンブロック 共重合体成分(ア)	PP-1	wt%	85	85	85	85	85	85
	エチレン系重合体(Ｃ)	C-1	wt%	15					
		C-2	wt%		15				
		C-3	wt%				15		
		C-4	wt%					15	
		C-5	wt%			15			
		C-6	wt%						15
評価項目	MFR	230℃	g/10min	25	25	24	24	22	24
	曲げ弾性率		MPa	985	950	1050	1075	1050	1000
	シャルピー衝撃強度	23℃	kJ/m2	42	40	35	36	38	40
		0℃	kJ/m2	5.0	5	4.3	4.3	4.5	5
	HAZE	0.5mmt	%	16	14	16	18.5	18	21
		1.0mmt	%	31	29	32	39	39	39
		2.0mmt	%	62	59	63.5	70	70	71
	成形性		—	○	○	○	◎	◎	△

【００７０】

表３から明らかなように、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）を使用して得られた射出成形品である実施例１～３は、透明性、剛性、耐衝撃性および成形性が良好であることが判る。

一方、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）の構成要件を満たさない比較例１～３では、透明性が良好ではない。

【００７１】

〔実施例４〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）として、（PP－１）を８３wt％、エチレン系重合体（C）として、C－１を１７wt％用いた以外は、実施例１と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表４に示す。

【００７２】

〔実施例５〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）として、（PP－１）を８８wt％、エチレン系重合体（C）として、C－１を１２wt％用いた以外は、実施例１と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表４に示す。

【００７３】

〔比較例４〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）として、（PP－１）を９０wt％、エチレン系重合体（C）として、C－１を１０wt％用いた以外は、実施例１と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表４に示す。

【００７４】

〔比較例５〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）として、（PP－１）を９２wt％、エチレン系重合体（C）として、C－１を８wt％用いた以外は、実施例１と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表４に示す。

【００７５】

〔比較例６〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）として、（PP－１）を８０wt％

、エチレン系重合体（C）として、C-1を20wt%用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

組成物の構成	項目			実施例4	実施例5	比較例4	比較例5	比較例6
	プロピレンーエチレンブロック共重合体成分(A)	PP-1	wt%	83	88	90	92	80
	エチレン系重合体(C)	C-1	wt%	17	12	10	8	20
評価項目	MFR	230℃	g/10min	25	25	25	25	25
	曲げ弾性率		MPa	970	1020	1050	1080	940
	シャルピー衝撃強度	23℃	kJ/m ²	43	14	13	12	44
		0℃	kJ/m ²	4.9	5.2	5.2	5.7	5.0
	HAZE	0.5mmt	%	14	17	21	23	13
		1.0mmt	%	29	35	41	46	28
		2.0mmt	%	58	68	80	90	55
	成形性		—	○	○	◎	◎	△

10

【0077】

表4から明らかなように、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）を使用して得られた射出成形品である実施例4～5は、透明性、剛性、耐衝撃性および成形性が良好であることが判る。

20

一方、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）の構成要件を満たさない比較例4～5では、透明性が良好でなく、比較例6では、成形性が良好でない。

【0078】

〔実施例6〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（A）として、（PP-2）を85wt%用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表5に示す。

【0079】

30

〔実施例7〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（A）として、（PP-3）を85wt%用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表5に示す。

【0080】

〔比較例7〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（A）として、（PP-4）を85wt%用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表5に示す。

【0081】

40

〔比較例8〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（A）として、（PP-5）を85wt%用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表5に示す。

【0082】

〔比較例9〕

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（A）として、（PP-6）を85wt%用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表5に示す。

【0083】

50

【比較例 10】

プロピレンーエチレンブロック共重合体成分（ア）として、（PP-7）を 85 wt % 用いた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、ポリプロピレン系樹脂組成物（X）、射出成形品を得た。その結果を表 5 に示す。

【0084】

【表 5】

項目				実施例6	実施例7	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
組成物の構成	プロピレンーエチレンブロック 共重合体成分(ア)	PP-1	wt%						
		PP-2	wt%	85					
		PP-3	wt%		85				
		PP-4	wt%			85			
		PP-5	wt%				85		
		PP-6	wt%					85	
		PP-7	wt%						85
	エチレン系重合体(Ｃ)	C-1	wt%	15	15	15	15	15	15
評価項目	MFR	230℃	g/10min	26	27	30	35	37	30
	曲げ弾性率		MPa	1050	1150	1250	1350	850	1000
	シャルピー衝撃強度	23℃	kJ/m2	15	8	6	5	6	13
		0℃	kJ/m2	3.2	2.6	2.2	2.0	2.2	6.1
	HAZE	0.5mmt	%	16	15	15	14	25	35
		1.0mmt	%	30	30	29	28	45	65
		2.0mmt	%	61	60	59	57	88	95
	成形性		—	○	○	◎	◎	△	○

10

【0085】

20

表 5 から明らかなように、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）を使用して得られた射出成形品である実施例 6～7 は、透明性、剛性、耐衝撃性および成形性が良好であることが判る。

一方、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）の構成要件を満たさない比較例 7～10 では、透明性、剛性、耐衝撃性と成形性のいずれかが良好でない。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物（X）を使用して得られた射出成形品は、剛性、耐衝撃性、透明性及び成形性が良好で、且つポリプロピレン樹脂の特徴である軽量感も保持しているので、食品容器、飲料容器、キャップ、日用品等の用途に好適に用いることができ、産業上の利用性は極めて高い。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博

(74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100203035
弁理士 五味渕 琢也

(74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和

(74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100160255
弁理士 市川 祐輔

(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文

(72)発明者 高井 晃
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 岡田 晋爾
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) 4F206 AA11 AB08 AH55 AH58 AR12 AR15 JA07 JF01
4J002 BB032 BP021 GC00 GG01
4J026 HA04 HA27 HA35 HA39 HB03 HB27 HB35 HB39 HB45 HE01