

(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2012-148806
(P2012-148806A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B65D 41/32 (2006.01)	B65D 41/32 A	3E084
B65D 47/36 (2006.01)	B65D 47/36 D	3E086
B65D 65/40 (2006.01)	B65D 65/40 D	4J002
C08L 23/08 (2006.01)	C08L 23/08	
C08L 53/00 (2006.01)	C08L 53/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2011-9614 (P2011-9614)
(22) 出願日 平成23年1月20日 (2011.1.20)

(71) 出願人 596133485
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 100106596
弁理士 河備 健二
(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
(72) 発明者 水上 茂雄
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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プルオープンキャップ部材

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、柔軟性、成形性に優れ、プルオープン性（易引抜性）を有するプルオープンキャップ部材を提供する。

【解決手段】下記を満たすプロピレンエチレンブロック共重合体をパーオキサイド変性した、MFRが15g/10分以上であるプロピレンエチレンブロック共重合体（ア）を含有し、曲げ弾性率が800MPa以下、熱変形温度が60以上であるプロピレン系樹脂材料を成形してなるプルオープンキャップ部材による。

・プロピレン単重合体もしくはプロピレンと1重量%未満のエチレンとのプロピレン共重合体（成分（A））を40～90重量%、プロピレンと20～60重量%のエチレンとのプロピレンエチレンランダム共重合体（成分（B））を10～60重量%含有する

- ・成分（A）のMFRが1～200g/10分
- ・成分（B）のMFRが2.0g/10分以下
- ・パーオキサイド変性する前のMFRが15g/10分未満。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (i) ~ (iv) を満たすプロピレンエチレンブロック共重合体をパーオキサイド変性した、MFR (230、21.18N) が 15 g / 10 分以上であるプロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) を含有し、曲げ弾性率が 800 MPa 以下、熱変形温度が 60 以上であるプロピレン系樹脂材料を成形してなるプルオープンキャップ部材。

(i) プロピレン単独重合体もしくはプロピレンと 1 重量%未満のエチレンとのプロピレン共重合体 (成分 (A)) を 40 ~ 90 重量%、プロピレンと 20 ~ 60 重量%のエチレンとのプロピレンエチレンランダム共重合体 (成分 (B)) を 10 ~ 60 重量%含有する

(ii) 成分 (A) の MFR が、1 ~ 200 g / 10 分の範囲にある

(iii) 成分 (B) の MFR が、2.0 g / 10 分以下である

(iv) パーオキサイド変性する前の MFR が 15 g / 10 分未満である

【請求項 2】

プロピレン系樹脂材料は、さらに、密度が 0.850 ~ 0.940 g / cm³、MFR が 2 ~ 70 g / 10 分である熱可塑性樹脂 (イ) を 5 ~ 50 重量%含有することを特徴とする請求項 1 に記載のプルオープンキャップ部材。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂は、

ポリエチレン (C)、

炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンもしくは炭素数 4 ~ 10 のアルカジエンから選ばれる少なくとも一種をモノマーとして 5 ~ 50 重量%含むエチレン系エラストマー (D) もしくはプラストマー (E)、および

エチレン、炭素数 4 ~ 10 の α -オレフィンもしくは炭素数 4 ~ 10 のアルカジエンから選ばれる少なくとも一種をモノマーとして 5 ~ 40 重量%含むプロピレン系エラストマーもしくはプラストマー (F)

から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 に記載のプルオープンキャップ部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プルオープンキャップ部材に関し、耐熱性、柔軟性、成形性に優れ、プルオープン性 (易引抜性) を有するプルオープンキャップ部材に関する。

【背景技術】

【0002】

サラダ油、ゴマ油、ソース、酢、ミリン、ポン酢等の食品、あるいは点滴等の薬液等の内容物を収容する紙容器、ガラス瓶などの容器のキャップには、最初の開封用に、キャップ本体の平板状天面に弱化部を設けた開口予定部と、さらにそれを引きちぎるための開封用タブ (例えばプルリング等) が備えてあり、開封時には開封用タブにより弱化部を引きちぎり、開口予定部が除去され開口となって内容物の取り出しが可能となる、いわゆるプルオープンキャップが広く使用されている。

プルオープンキャップには、開封用タブを手で引っ張り、無理な力をかけることなく開口予定部を開封できること (プルオープン性)、柔軟性などが求められる。

【0003】

プルオープンキャップ用樹脂材料として、高圧法低密度ポリエチレン樹脂もしくは直鎖状低密度ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂が使用されていることはよく知られている。また、特許文献 1 には、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂にポリプロピレン樹脂をブレンドした樹脂を用いたヒンジ付きプルオープンキャップが、特許文献 2 には、ポリプロピレン、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体及び特定のブロック共重合体からなるプルオープンが容易なポリプロピレン組成物が報告されている。

しかしながら、公知の高圧法低密度ポリエチレン樹脂や直鎖状低密度ポリエチレン樹脂

10

20

30

40

50

、あるいは、特許文献1の直鎖状低密度ポリエチレン樹脂にポリプロピレン樹脂をブレンドしたヒンジ付きプルオープンキャップ、特許文献2のポリプロピレン共重合体からなるポリプロピレン組成物は、成形品のプルオープン性や、プルリングのウエルド強度は良好であるが、高温で加熱処理を行うとキャップは変形してしまう。また、特許文献1に示される直鎖状低密度ポリエチレン樹脂にポリプロピレン樹脂をブレンドした組成物を用いて成形したプルオープンキャップでは、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂の混合割合が多くなると高温の加熱処理で変形する。また、特許文献2のポリプロピレン組成物を用いて得られる成形品は、熱変形温度が60未満であり熱処理を行うと変形するといった欠点がある。

【0004】

さらに、特許文献3には、特定のプロピレンエチレンブロック共重合体樹脂に特定の水添スチレン・ブタジエンラバーおよび直鎖状低密度ポリエチレン樹脂をブレンドした組成物から得られるプルオープンキャップが提案され、プルオープン性、ウエルド強度、変形、金型離型性、熱変形温度およびヒンジキャップとの一体化キャップとした場合のヒネリ強度が著しく向上することが記載されている。しかしながら、同文献に開示のプロピレンエチレンブロック共重合体樹脂は、樹脂そのもののプルオープン性が悪いため、特定の水添スチレン・ブタジエンラバーおよび直鎖状低密度ポリエチレン樹脂をブレンドしてプルオープン性を改善する必要がある上に、その改善効果を押し下げる方向へ作用していることにもなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平2-45362号公報

【特許文献2】特公平5-6576号公報

【特許文献3】特開平11-165751号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記したように、ポリオレフィン系樹脂材料を用いたプルオープンキャップ部材においては、耐熱性、プルオープン性、柔軟性等の要求性能全てを満たす必要があるものの、既存のオレフィン系樹脂材料を用いる限り、これを達成することは非常に困難であった。これらの性能をバランスよく向上させ、耐熱性、柔軟性、成形性に優れ、プルオープン性（易引抜性）に優れたキャップ部材を開発することが望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

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、特定のプロピレンエチレンブロック共重合体をパーオキサイド変性した特定のプロピレンエチレンブロック共重合体を含むプロピレン系樹脂材料を成形することにより、耐熱性、プルオープン性、柔軟性に優れたプルオープンキャップ部材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、下記(i)~(iv)を満たすプロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)をパーオキサイド変性した、MFR(230、21.18N)が15g/10分以上であるプロピレンエチレンブロック共重合体(ア)を含有し、曲げ弾性率が800MPa以下、熱変形温度が60以上であるプロピレン系樹脂材料を成形してなるプルオープンキャップ部材が提供される。

(i) プロピレン単独重合体もしくはプロピレンと1重量%未満のエチレンとのプロピレン共重合体(成分(A))を40~90重量%、プロピレンと20~60重量%のエチレンとのプロピレンエチレンランダム共重合体(成分(B))を10~60重量%含有する
(ii) 成分(A)のMFRが、1~200g/10分の範囲にある

10

20

30

40

50

(i i i) 成分 (B) の M F R が、 2 . 0 g / 1 0 分以下である

(i v) パーオキサイド変性する前の M F R が 1 5 g / 1 0 分未満である

【 0 0 0 9 】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、プロピレン系樹脂材料は、さらに、密度が 0 . 8 5 0 ~ 0 . 9 4 0 g / c m ³、M F R が 2 ~ 7 0 g / 1 0 分である熱可塑性樹脂 (イ) を 5 ~ 5 0 重量 % 含有することを特徴とするプルオープンキャップ部材が提供される。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 2 の発明において、熱可塑性樹脂 (イ) は、ポリエチレン (C)、

炭素数 4 ~ 1 0 の - オレフィンもしくは炭素数 4 ~ 1 0 のアルカジエンから選ばれる少なくとも一種をコモノマーとして 5 ~ 5 0 重量 % 含むエチレン系エラストマー (D) もしくはプラストマー (E)、および

エチレン、炭素数 4 ~ 1 0 の - オレフィンもしくは炭素数 4 ~ 1 0 のアルカジエンから選ばれる少なくとも一種をコモノマーとして 5 ~ 4 0 重量 % 含むプロピレン系エラストマーもしくはプラストマー (F)

から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とするプルオープンキャップ部材が提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明のプルオープンキャップ部材は、柔軟性、耐熱性、プルオープン性、成形加工性の全ての性能において、非常に優れているという、従来のポリオレフィン系樹脂材料を成形した場合には実現し得なかった性能を得ることができる。

本発明のプルオープンキャップ部材は、密封の容易性かつ確実性に優れ、食品、飲料、医薬品、工業品などの幅広い物品の保存において非常に有用である。このほか、寒冷地での使用や冷蔵・冷凍保存にも耐えうる耐寒性も併せ持っている。それらの特徴に加えて、内容物充填時の加熱殺菌などの加熱工程を経ても、変形したり、寸法が変化したり、外観が悪化したりしないという耐熱安定性にも極めて優れている。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明のプルオープンキャップ部材は、前記 (i) ~ (i v) を満たすプロピレンエチレンブロック共重合体をパーオキサイド変性した、M F R が 1 5 g / 1 0 分以上であるプロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) を含有し、曲げ弾性率が 8 0 0 M P a 以下、熱変形温度が 6 0 以上であるプロピレン系樹脂材料を成形して得られることを特徴とする。

以下、プロピレン系樹脂材料を構成する成分、樹脂材料の製造方法、プルオープンキャップ部材について詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

[1] プロピレンエチレンブロック共重合体 (ア)

本発明で使用するプロピレン系樹脂材料に用いるプロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) はパーオキサイド変性されたものであるが、成分 (A) と成分 (B) とからなり、パーオキサイド変性前のプロピレンエチレンブロック共重合体 (ウ) の特性として、以下 (i) ~ (i v) を満たすことを必要とする。

すなわち、

(i) プロピレン単独重合体またはプロピレンと 1 重量 % 未満のエチレンとのプロピレン共重合体 (成分 (A)) を 4 0 ~ 9 0 重量 %、プロピレンと 2 0 ~ 6 0 重量 % のエチレンとのプロピレンエチレンランダム共重合体 (成分 (B)) を 1 0 ~ 6 0 重量 % 含有すること、

(i i) 成分 (A) の M F R (2 3 0 、 2 1 . 1 8 N) が、 1 ~ 2 0 0 g / 1 0 分の範囲にあること、

10

20

30

40

50

(iii) 成分(B)のMFR(230、21.18N)が、2.0g/10分以下であること、さらに

(iv) パーオキサイド変性する前のMFR(230、21.18N)が15g/10分未満であること。

【0014】

パーオキサイド変性前のプロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)は、好ましくは、第1工程で、プロピレン単独重合体成分あるいはプロピレンと1重量%未満のエチレンとのプロピレン共重合体成分(A)を40~90重量%重合した後、第2工程で、第1工程よりも20~60重量%のエチレン量を含むプロピレンエチレンランダム共重合体成分(B)10~60重量%逐次重合することで得られる。

10

なお、本発明において、ブロック共重合体とは、プロピレン単独重合体またはプロピレンエチレン共重合体成分(成分(A))と、プロピレンエチレンランダム共重合体(成分(B))を、好ましくは逐次重合することより得られる、通称でのブロック共重合体であり、必ずしも成分(A)と成分(B)とが完全にブロック状に結合されたものでなくてもよい。

【0015】

以下、上記(i)~(iv)について説明する。

(i-1) 成分(A)中のエチレン含量:[E]A

好ましくは逐次重合の第1工程で製造される成分(A)は、成形品耐熱性を発現するために、融点が比較的高く、結晶性を有するプロピレン単独重合体、もしくはエチレン含量が1重量%未満のプロピレンエチレンランダム共重合体である必要がある。エチレン含量が1重量%を超えると融点が低くなり、プルオープンキャップの耐熱性を悪化させる恐れがある。

20

【0016】

(i-2) 成分(B)中のエチレン含量:[E]B

好ましくは逐次重合の第2工程で製造される成分(B)は、プロピレンエチレンブロック共重合体(ア)中でゴム弾性成分の役割を有し、柔軟性や耐寒衝撃性を付与するために必要な成分である。

成分(B)のエチレン含量が20重量%を下回ると、第1工程で製造される成分(A)と相溶しやすくなり、プルオープン性に乏しくなるため好ましくない。一方、また、60重量%を超えると第1工程で製造される成分(A)との相溶性が著しく悪くなるため、透明性が著しく悪化するため好ましくない。

30

【0017】

(i-3) 成分(A)の割合:W(A)および成分(B)の割合:W(B)

パーオキサイド変性前のプロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)を構成する成分(A)の割合であるW(A)、および成分(B)の割合であるW(B)の含有量比は、W(A)が40~90重量%であり、W(B)が60~10重量%の範囲にある必要がある。

W(A)の割合が40重量%未満であると、プルオープンキャップの耐熱性が低下する恐れがある。他方、W(A)の割合が90重量%を越えるとゴム弾性が不十分となり柔軟性が不十分となる恐れがある。好ましくは、W(A)の割合が50~90重量%、さらに好ましくは60~80重量%の範囲であると良い。

40

【0018】

(i-4) [E]Aと[E]Bおよび各成分量W(A)とW(B)の特定

成分(A)、(B)の各エチレン含量および量は、製造時の物質収支(マテリアルバランス)によって特定することも可能であるが、より正確にこれらを特定するためには、以下の分析を用いることが望ましい。

【0019】

(i-4-1) 温度昇温溶離分別(TREF)による各成分量W(A)とW(B)の特定

プロピレンエチレンランダム共重合体の結晶性分布をTREFにより評価する手法は、当該業者によく知られるものであり、例えば、次の文献などで詳細な測定法が示されてい

50

る。

G. Glockner, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.; 45, 1-24 (1990)

L. Wild, Adv. Polym. Sci.; 98, 1-47 (1990)

J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, Polymer; 36, 8, 1639-1654 (1995)

【0020】

(i-4-2) TREF測定方法

TREFの測定は具体的には以下のように測定を行う。

試料を140℃でo-ジクロロベンゼン(0.5mg/mL BHT入り)に溶解し溶液とする。これを140℃のTREFカラムに導入した後8℃/分の降温速度で100℃まで冷却し、引き続き4℃/分の降温速度で-15℃まで冷却し、60分間保持する。その後、溶媒であるo-ジクロロベンゼン(0.5mg/mL BHT入り)を1mL/分の流速でカラムに流し、TREFカラム中で-15℃のo-ジクロロベンゼンに溶解している成分を10分間溶出させ、次に昇温速度100℃/時間にてカラムを140℃までリニアに昇温し、溶出曲線を得る。

TREF溶出曲線(温度に対する溶出量のプロット)において、成分(A)と(B)は結晶性の違いにより各々溶出ピーク温度T(A)とT(B)にその溶出ピークを示し、中間の温度T(C)(= $\{T(A) + T(B)\} / 2$)において、ほぼ分離が可能である。

【0021】

(i-4-3)各成分中のエチレン含量[E]Aと[E]Bの特定

・成分(A)と成分(B)の分離

先のTREF測定により求めたT(C)を基に、分取型分別装置を用い昇温カラム分別法により、T(C)にける可溶成分(B)とT(C)における不溶成分(A)とに分別し、NMRにより各成分のエチレン含量を求める。

昇温カラム分別法とは、例えば、Macromolecules, 21, 314~319 (1988)に開示されたような測定方法をいう。具体的には、本発明において以下の方法を用いた。

【0022】

・分別条件

直径50mm、高さ500mmの円筒状カラムにガラスビーズ担体(80~100メッシュ)を充填し、140℃に保持する。次に、140℃で溶解したサンプルのo-ジクロロベンゼン溶液(10mg/mL)200mLを前記カラムに導入する。その後、該カラムの温度を0℃まで10℃/時間の降温速度で冷却する。0℃で1時間保持後、10℃/時間の昇温速度でカラム温度をT(C)まで加熱し、1時間保持する。なお、一連の操作を通じてのカラムの温度制御精度は±1℃とする。

次いで、カラム温度をT(C)に保持したまま、T(C)のo-ジクロロベンゼンを20mL/分の流速で800mL流すことにより、カラム内に存在するT(C)で可溶性成分を溶出させ回収する。

次いで10℃/分の昇温速度で当該カラム温度を140℃まで上げ、140℃で1時間静置後、140℃の溶媒(o-ジクロロベンゼン)を20mL/分の流速で800mL流すことにより、T(C)で不溶性成分を溶出させ回収する。

分別によって得られたポリマーを含む溶液は、エバポレーターを用いて20mLまで濃縮された後、5倍量のメタノール中に析出される。析出ポリマーをろ過して回収後、真空乾燥器により一晩乾燥する。

【0023】

・ ^{13}C -NMRによるエチレン含量の測定

上記分別により得られた成分(A)と成分(B)それぞれについてのエチレン含有量はプロトン完全デカップリング法により以下の条件に従って測定した ^{13}C -NMRスペクトルを解析することにより求める。

10

20

30

40

50

機種：日本電子（株）製GSX-400または、同等の装置（炭素核共鳴周波数100 MHz以上）

溶媒：o-ジクロロベンゼン/重ベンゼン=4/1（体積比）

濃度：100 mg/mL

温度：130

パルス角：90°

パルス間隔：15秒

積算回数：5,000回以上

【0024】

スペクトルの帰属は、例えばMacromolecules、17 1950（1984）等を参考に行えばよい。上記条件により測定されたスペクトルの帰属は表1の通りである。表中S等の記号はCarmanら（Macromolecules、10 536（1977））の表記法に従い、Pはメチル炭素、Sはメチレン炭素、Tはメチン炭素をそれぞれ表わす。

10

【表1】

化学シフト (ppm)	帰属
45~48	S _{αα}
37.8~37.9	S _{αγ}
37.4~37.5	S _{αδ}
33.1	T _{δδ}
30.9	T _{βδ}
30.6	S _{γγ}
30.2	S _{γδ}
29.8	S _{δδ}
28.7	T _{ββ}
27.4~27.6	S _{βδ}
24.4~24.7	S _{ββ}
19.1~22.0	P

20

30

【0025】

以下、「P」を共重合体連鎖中のプロピレン単位、「E」をエチレン単位とすると、連鎖中にはPPP、PPE、EPE、PEP、PEE、およびEEEの6種類のトリアッドが存在し得る。Macromolecules、15 1150（1982）などに記されているように、これらトリアッドの濃度と、スペクトルのピーク強度とは、以下の(1)~(6)の関係式で結び付けられる。

40

$$[PPP] = k \times I(T) \quad \dots (1)$$

$$[PPE] = k \times I(T) \quad \dots (2)$$

$$[EPE] = k \times I(T) \quad \dots (3)$$

$$[PEP] = k \times I(S) \quad \dots (4)$$

$$[PEE] = k \times I(S) \quad \dots (5)$$

$$[EEE] = k \times [I(S) / 2 + I(S) / 4] \quad \dots (6)$$

ここで[]はトリアッドの分率を示し、例えば[PPP]は全トリアッド中のPPPトリアッドの分率である。従って、

$$[PPP] + [PPE] + [EPE] + [PEP] + [PEE] + [EEE] = 1$$

50

・・・(7)

である。また、kは定数であり、Iはスペクトル強度を示し、例えばI(T)はTに帰属される28.7ppmのピークの強度を意味する。

【0026】

上記(1)～(7)の関係式を用いることにより、各トリアッドの分率が求まり、さらに下式によりエチレン含有量が求まる。

$$\text{エチレン含有量(モル\%)} = ([PEP] + [PEE] + [EEE]) \times 100$$

【0027】

なお、本発明のプロピレンエチレンランダム共重合体には少量のプロピレン異種結合(2,1-結合及び/又は1,3-結合)が含まれ、それにより、表2に示す微小なピークを生じる。

【0028】

【表2】

化学シフト (ppm)	帰属
42	S _{αα}
38.2	T _{αγ}
37.1	S _{αδ}
34.1～35.6	S _{αβ}
33.7	T _{γγ}
33.3	T _{γδ}
30.8～31.2	T _{βγ}
30.5	T _{βδ}
30.3	S _{αβ}
27.3	S _{βγ}

【0029】

正確なエチレン含有量を求めるにはこれら異種結合に由来するピークも考慮して計算に含める必要があるが、異種結合由来のピークの完全な分離・同定が困難であり、また異種結合量が少量であることから、本発明のエチレン含有量は(1)～(7)の関係式を用いて求めることとする。

エチレン含有量のモル%から重量%への換算は以下の式を用いて行う。

$$\text{エチレン含有量(重量\%)} =$$

$$(28 \times X / 100) / \{ 28 \times X / 100 + 42 \times (1 - X / 100) \} \times 100$$

(ここでXはモル%表示でのエチレン含有量である。)

【0030】

また、プロピレンエチレンブロック共重合体全体のエチレン含量[E]Wは、上記より測定された成分(A)と成分(B)それぞれのエチレン含量[E]Aと[E]BおよびTREFより算出される各成分の重量比率W(A)とW(B)重量%から以下の式により算出される。

$$[E]W = \{ [E]A \times W(A) + [E]B \times W(B) \} / 100 \quad (\text{重量\%})$$

【0031】

(ii)成分(A)のMFR

成分(A)のMFR(230、21.18N)は、1～200g/10分であることが必要であり、好ましくは、1～100g/10分である。MFRが1g/10分未満では成形が困難になり、200g/10分を超えると耐衝撃性が期待できなくなる。

【0032】

(iii) 成分(B)のMFR

一方、成分(B)のMFR(230、21.18N)は、2.0g/10分以下であることが必要であり、好ましくは、1.3g/10分以下である。MFRが2.0g/10分を超えるとプルオープン性が期待できなくなる。

【0033】

(iv) パーオキサイド変性前のプロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)のMFR

パーオキサイド変性前のプロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)のMFR(230、21.18N)は、15g/10分未満であることが必要であり、好ましくは5g/10分未満である。

10

15g/10分を超えると、パーオキサイド変性によって分子量調整した際に、ゴム部分の架橋が進みにくく、プルオープン性が乏しくなる。MFRが0.5g/10分未満では成形が困難になるので、MFRは0.5g/10分以上であることが好ましい。

【0034】

(v) パーオキサイド変性後のプロピレンエチレンブロック共重合体(ア)のMFR

また、パーオキサイド変性後のプロピレンエチレンブロック共重合体(ア)のMFRは、15g/10分以上であることが必要である。

プロピレンエチレンブロック共重合体をパーオキサイド変性により、MFRを15g/10分以上に変性することにより、プロピレンと1重量%未満のエチレンとのプロピレン重合体成分(A)の分子が切断されて流動性が高くなり、一方、架橋されることにより固まったプロピレンとエチレンとのプロピレンエチレンランダム共重合体成分(B)がプロピレン重合体成分(A)に分散することによって、プルオープン性を大幅に改良することができる。パーオキサイド変性後のプロピレンエチレンブロック共重合体(ア)のMFRの上限は、100g/10分であることが好ましい。

20

【0035】

成分(A)、成分(B)、プロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)のメルトフローレート(MFR)は、プロピレンエチレンブロック共重合体の重合条件である温度や圧力を調節したり、重合時において水素等の連鎖移動剤の添加量を制御したりすることにより、容易に調整を行なうことができる。

ここで、MFRは、JIS K7210に準拠し、加熱温度230、荷重21.18Nで測定する値である。

30

【0036】

パーオキサイド変性は、上記プロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)に、有機過酸化物を配合して溶融混練することで可能である。

使用される有機過酸化物としては、ヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル及びケトンパーオキサイド群に含まれるものが好ましい。例えば、ヒドロパーオキサイド群にはキュメンヒドロパーオキサイド、ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド等が含まれ、ジアルキルパーオキサイド群にはジクミルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイドなどがあり、ジアシルパーオキサイド群にはラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等が含まれる。同様にパーオキシエステル群にはターシャリーパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエイト等が、さらにケトンパーオキサイド群にはシクロヘキサノンパーオキサイド等がある。これらで例示されている有機過酸化物のうち1種あるいは数種を同時に用いてもよい。

40

有機過酸化物の配合割合は、プロピレンエチレンブロック共重合体(ウ)100重量部に対し、通常0.005~0.1重量部である。

【0037】

有機過酸化物を配合した混合物の溶融混練は、一軸又は二軸のスクリュウ式押出機、バンパーミキサー、ニーダーブレンダー、プラベンダープラスチックグラブ、小型バッチミキサー、連続ミキサー、ミキシングロール等の混練機を使用して行う。混練温度は、一般に

50

180～270 程度で行われる。混練機は上述したものを二種以上組み合わせること
もできる。

【0038】

(v i) プロピレン系樹脂材料の曲げ弾性率 (F M)

プロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) を含有するプロピレン系樹脂材料の曲げ弾
性率 (F M) は、800 M P a 以下である必要があり、700 M P a 以下であるのが好ま
しい。F M が、800 M P a を超えると、キャップを調味料などのガラスへ打栓する際に
割れる可能性が高い。また、プルリングの指かけ部が硬く、指を切傷するおそれがある。

本発明における曲げ弾性率 (F M) は、射出成形機により、成形温度 200、金型温
度 30 で、90×10×4 mm の試験片を作製し、J I S K 7203:1982 に準
拠して、試験速度 2 mm / 分、支点間距離 64 mm、試験温度 23 で測定した。F M は
柔軟性の指標であり、この値が小さいほど、成形品が柔軟であり、封止性能、開封性能等
に優れていることを示す。

10

【0039】

また、試験温度 80 で測定する曲げ弾性率は、調味料などを高温充填した際のキャッ
プの耐熱性の指標となり、試験温度 80 で測定する曲げ弾性率が、40 M P a 以上であ
ることが好ましい。40 M P a 未満では、高温充填時での剛性が保持できにくく、キャッ
プの変形が起きやすく、密閉性が低下する。

曲げ弾性率 (F M) は、プロピレンエチレンランダム共重合体成分あるいは熱可塑性樹
脂により、容易に調整を行うことができる。

20

【0040】

(v i i) プロピレン系樹脂材料の熱変形温度 (H D T)

プロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) を含有するプロピレン系樹脂材料の熱変
形温度 (H D T) は、60 以上である必要があり、80 以上であるのが好ましい。H
D T が、60 を下回ると、滅菌のため高温で充填される調味料などにより、キャップが
変形する可能性が高く、プルオープンキャップとしての性能を果たさない。

ここで H D T は、J I S K 7207-1983 に準拠して荷重 0.45 M P a にて測
定される。

熱変形温度 (H D T) は、プロピレンエチレンランダム共重合体成分あるいは熱可塑性
樹脂により、容易に調整を行うことができる。

30

【0041】

[2] プロピレンエチレンブロック共重合体 (ウ) の製造方法

パーオキサイド変性する前のプロピレンエチレンブロック共重合体 (ウ) は、好ましく
は、結晶性プロピレン重合体部分である成分 (A) を重合 (前段) した後、プロピレンエ
チレンランダム共重合体部分である成分 (B) の重合 (後段) を行う逐次重合により得る
ことができる。

【0042】

上記重合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・ナッタ触媒、あるいは、メタロセン触媒 (例えば、特開平 5-295022 等に記
載のもの) が使用できる。

40

これらの中でも、剛性、耐衝撃性のバランスが良いプロピレンエチレンブロック共重
合体が良いため、一般的に立体規則性の高いチーグラー・ナッタ触媒がより好ましい。チー
グラー・ナッタ触媒は、チタン化合物として有機アルミニウム等で還元して得られた三塩
化チタンまたは三塩化チタン組成物を電子供与性化合物で処理し更に活性化したもの (例
えば特開昭 47-34478、特開昭 58-23806、特開昭 63-146906 等に
記載のもの)、塩化マグネシウム等の担体に四塩化チタンを担持させることにより得られ
るいわゆる担持型触媒 (例えば、特開昭 58-157808、特開昭 58-83006、
特開昭 58-5310、特開昭 61-218606 等に記載のもの) 等が含まれる。

【0043】

50

また、助触媒として有機アルミニウム化合物が用いられる。例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、テトラブチルアルモキサンなどのアルモキサン、メチルボロン酸ジブチル、リチウムアルミニウムテトラエチルなどの複合有機アルミニウム化合物などが挙げられる。また、これらを2種類以上混合して使用することも可能である。

【0044】

また、上述の触媒には、立体規則性改良や粒子性状制御、可溶性成分の制御、分子量分布の制御等を目的とする各種重合添加剤を使用することができる。例えば、ジフェニルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、酢酸エチル、安息香酸ブチル、p-トルイル酸メチル、ジブチルフタレートなどのエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテルなどのエーテル類、安息香酸、プロピオン酸などの有機酸類、エタノール、ブタノールなどのアルコール類等の電子供与性化合物を挙げることができる。

【0045】

重合形式としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン若しくはトルエン等の不活性化水素を重合溶媒として用いるスラリー重合、プロピレン自体を重合溶媒とするバルク重合、また原料のプロピレンを気相状態下で重合する気相重合が可能である。また、いずれの重合形式を組み合わせて行うことも可能である。例えば、結晶性プロピレン重合体(成分(A))をバルク重合で行い、プロピレンエチレンランダム共重合体(成分(B))を気相重合で行う方法や、結晶性プロピレン重合体をバルク重合、続いて気相重合で行い、プロピレンエチレンランダム共重合体は気相重合で行う方法などが挙げられる。プロピレンエチレンブロック共重合体は、プロピレンエチレンランダム共重合体部分は、重合溶媒にプロピレンエチレンランダム共重合体が溶解し難い気相重合で行うのが好ましい。

【0046】

また重合形式として、回分式、連続式、半回分式のいずれによってもよい。重合用の反応器としては、特に形状、構造を問わないが、スラリー重合、バルク重合で一般に用いられる攪拌機付き槽や、チューブ型反応器、気相重合に一般に用いられる流動床反応器、攪拌羽根を有する横型反応器などが挙げられる。

気相重合においては、プロピレン単独重合体(成分(A))部分の重合工程はプロピレン、連鎖移動剤として水素を供給して、前記触媒の存在下に温度50~150、好ましくは50~90、プロピレンの分圧0.5~4.5MPa、好ましくは1.0~3.0MPaの条件で、滞留時間は2~10時間、好ましくは2~5時間で行う。結晶性プロピレン重合体部分には本発明の効果を損なわない範囲でプロピレン以外の α -オレフィンが共重合されていても構わない。

【0047】

引き続き、後段重合工程で、プロピレン、エチレンと水素を供給して、前記プロピレン単独重合体部分の重合工程で使用した当該触媒の存在下に、温度50~150、好ましくは50~80、プロピレン及びエチレンの分圧各0.5~4.5MPa、好ましくは1.0~3.0MPaの条件で、プロピレンとエチレンのランダム共重合を行い、プロピレンエチレンランダム共重合体部分を製造し、最終的な生成物として、プロピレンエチレンブロック共重合体を得る。プロピレンエチレンランダム共重合体部分には本発明の効果を損なわない範囲でプロピレン、エチレン以外の他の α -オレフィンが共重合されていても構わない。

【0048】

[3] 熱可塑性樹脂(イ)

10

20

30

40

50

本発明でプロピレン系樹脂材料に好ましく配合される熱可塑性樹脂（イ）は、密度が $0.850 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 、MFR が $2 \sim 70 \text{ g/10分}$ である熱可塑性樹脂である。

【0049】

熱可塑性樹脂（イ）の密度範囲は、 $0.850 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあることが好ましい。密度が 0.940 g/cm^3 より高い場合には、柔軟化効果が著しく低下するため、併用する意味が失われる。密度が 0.850 g/cm^3 より低い場合には、耐熱性が低下するため好ましくない。

ここで、密度は、JIS K 7112 に準拠して測定する値である。

【0050】

本発明に用いる熱可塑性樹脂（イ）のMFR（JIS K 7210：1999に準じて、加熱温度：ポリエチレン系は190、ポロプロピレン系は230、荷重21.18Nにて測定）は、 $2 \sim 70 \text{ g/10分}$ の範囲内にあることが好ましい。熱可塑性樹脂（イ）のMFRが 2 g/10分 より低いと、（ア）からなるプロピレン系樹脂材料自体の流動性を低下させてしまい、特に、キャッププルオープン部（スコア部）は、一般的には $0.18 \sim 0.25 \text{ mm t}$ と薄肉のため、成形できなくなる。

また、MFRが 70 g/10分 より高いと、高温下に保持した際に成形品内で移動しやすくなり、プルオープン性が損なわれる原因となりうるので好ましくない。

【0051】

熱可塑性樹脂（イ）のプロピレン系樹脂材料中の含有量は、プロピレンエチレンブロック共重合体（ア）と熱可塑性樹脂（イ）との合計を100重量%とした際に、50重量%以下にすることが好ましい。熱可塑性樹脂（イ）の含有量を50重量%以下に抑えることにより、プロピレンエチレンブロック共重合体（ア）が元来有している耐熱性を損なうことなく、より柔軟で封止性能が高い耐熱プルオープンキャップ部材を得ることが可能である。熱可塑性樹脂（イ）の含有量が50重量%を超えると、耐熱性が著しく低下し、べたつきが激しくなる上、射出成形時の離型が非常に困難になるため、望ましくない。5重量%～50重量%の範囲で用いるのが好ましく、5重量%～40重量%の範囲で用いるのがさらに好ましい。

【0052】

熱可塑性樹脂（イ）としては、本発明に規定された範囲を満たすのであれば、上記した密度とMFRの範囲を満たす熱可塑性樹脂であれば、制限なく使用することができる。

熱可塑性樹脂（イ）として好ましい樹脂として、ポリエチレン（C）を使用することができる。その代表例としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）が挙げられる。高密度ポリエチレン（HDPE）は柔軟性に乏しいため、好ましくない。特に、メタロセン触媒を用いて重合されたPEは、低分子量成分や低結晶性成分を含まないため、べたつき、ブリードアウト等の観点からより好ましい。

【0053】

また、熱可塑性樹脂（イ）として、エチレン系のエラストマー（D）もしくはプラスチック（E）を用いることもできる。エラストマーもしくはプラスチックにおけるモノマーは、炭素数4～10の α -オレフィン、炭素数4～10のアルカジエンからなる群のうち少なくとも一種類であり、モノマーの含有量は5～50重量%であることが望ましい。

一般にモノマー含有量が大きいほど柔軟性が向上し、成形品の柔軟化効果が大きくなる反面、耐熱性は低下する。このため、モノマー含有量が5重量%より小さくなると、柔軟性が乏しくなり併用効果が薄れる。一方、モノマー含有量が50重量%より大きくなると、耐熱性が著しく劣り、加熱時の使用に耐えられなくなるなどの不具合が生じるため、好ましくない。

【0054】

モノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンを用いた際に、より有効に柔軟化させることができる。エチレン系のエラストマーもしくはプラスチック

10

20

30

40

50

の代表例としては、エチレン・プロピレン共重合体エラストマー（EPR）、エチレン・ブテン共重合体エラストマー（EBR）、エチレン・ヘキセン共重合体エラストマー（EHR）、エチレン・オクテン共重合体エラストマー（EOR）、エチレン・プロピレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・イソプレン共重合体等が挙げられる。

【0055】

さらに、熱可塑性樹脂（イ）として、プロピレン系のエラストマーもしくはプラスチック（F）を用いることもできる。好ましいモノマーは、エチレン、炭素数4～10の α -オレフィン、炭素数4～10のアルカジエンからなる群のうち少なくとも一種類であり、モノマーの含有量は5～40重量%であることが望ましい。

一般にモノマー含有量が大きいほど柔軟性が向上し、成形品の柔軟化効果が大きくなるが耐熱性は低下する。このため、モノマー含有量が5重量%より小さくなると柔軟性が乏しくなり併用効果が薄れる。一方、モノマー含有量が40重量%より大きくなると、耐熱性が著しく劣り、加熱時の使用に耐えられなくなるなどの不具合が生じるため、好ましくない。モノマーの例としては、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

【0056】

さらにまた、熱可塑性樹脂（イ）として、スチレン系のエラストマー（G）を用いることもできる。モノマーとしては、炭素数2～10の α -オレフィン、炭素数4～10のアルカジエンからなる群のうち少なくとも一種類であり、モノマーの含有量は20～80重量%であることが好ましい。

一般にモノマー含有量が大きいほど柔軟性が向上し、成形品の柔軟化効果が大きくなる反面、耐熱性は低下する。モノマー含有量が20重量%より小さくなると柔軟性が乏しくなり、併用効果が薄れる。しかし、モノマー含有量が80重量%より大きくなると、耐熱性が著しく劣り、加熱時の使用に耐えられなくなるなどの不具合が生じるため、好ましくない。

【0057】

スチレン系のエラストマー（G）の代表例としては、スチレン・エチレン・プロピレンジブロック共重合体（SEPP）、スチレン・エチレン・ブテンジブロック共重合体（SEPB）、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体（SBSS）、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体（SIS）、スチレン・エチレン・ブテン・スチレントリブロック共重合体（SEBSS）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレントリブロック共重合体（SEPPS）等が挙げられる。また、これらに水添した重合体を使用してもよい。

スチレン系のエラストマー（G）は、臭気の点で劣るため、特に食品用途などの熱可塑性樹脂（イ）としては、ポリエチレン（C）、エチレン系エラストマー（D）もしくはプラスチック（E）およびプロピレン系エラストマーもしくはプラスチック（F）の方が望ましい。

【0058】

[4] その他の添加剤

本発明に使用するプロピレン系樹脂材料には、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、造核剤、中和剤、滑剤、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。

【0059】

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'-ピフェニレン-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'-ピフェニレン-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-

10

20

30

40

50

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 - ハイドロキシベンジル) ベンゼン、トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロキシベンジル) 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。

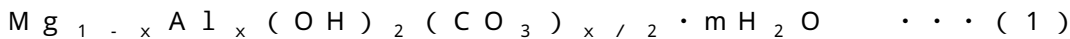
【 0 0 6 0 】

造核剤としては、公知の造核剤が使用でき、その具体例としては、例えばソルビトール系透明化核剤、アミン / アミド系透明化核剤、有機リン酸塩系透明化核剤および芳香族リン酸エステル類、タルクなど既知の造核剤を挙げることができる。

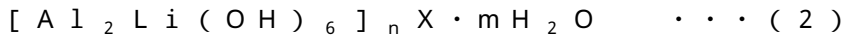
10

【 0 0 6 1 】

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、協和化学工業製の下記一般式 (1) 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 (商品名、水澤化学工業製の下記一般式 (2) 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。



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



(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。)

20

【 0 0 6 2 】

滑剤としては、既知の滑剤が使用できるが、好ましいその具体例としては、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸ブチル、シリコーンオイル等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

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。

30

【 0 0 6 4 】

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。

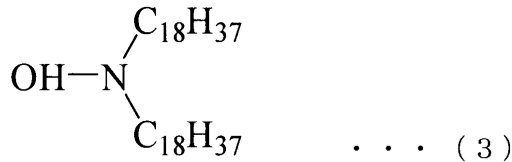
40

【 0 0 6 5 】

さらに、下記一般式 (3) や下記一般式 (4) 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) - 3 H - 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 (5) 等のビタミン E 系酸化防止剤を挙げることができる。

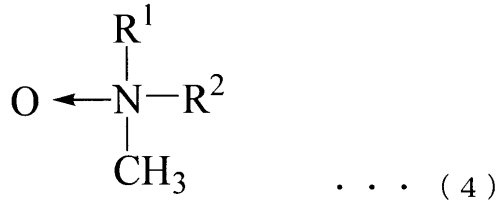
【 0 0 6 6 】

【化 1】



【 0 0 6 7 】

【化 2】

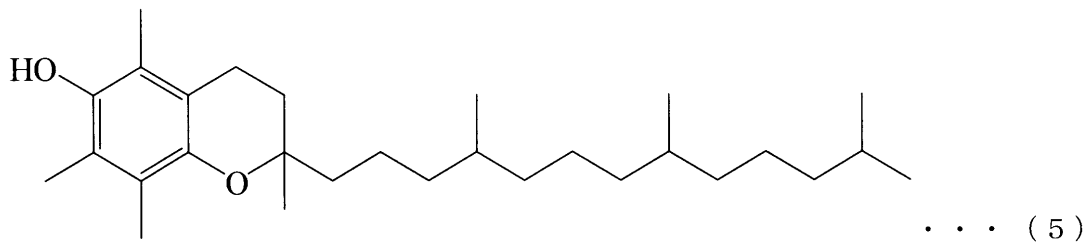


10

(式中、 R^1 と R^2 は、炭素数 14 ~ 22 のアルキル基である。)

【 0 0 6 8 】

【化 3】



20

【 0 0 6 9 】

さらに、その他に、帯電防止剤、脂肪酸金属塩等の分散剤等の添加剤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。

【 0 0 7 0 】

また、本発明のプルオープンキャップ部材は、この組成物の特性を最大限維持しながら、他の特性または機能を付与する為に、それ以外の重合体、共重合体、エラストマーを任意にブレンドすることができる。具体的には、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリロニトリル共重合体、天然ゴム、ジエン系ゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、多糖類、天然樹脂などの、各種樹脂またはエラストマーを該プロピレン径樹脂組成物 100 重量部に対して、1 ~ 30 重量部程度任意にブレンドすることが可能である。

30

【 0 0 7 1 】

同様に、フィラーとして、アルミナ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、石膏、タルク、マイカ、カオリン、クレー、酸化チタン、アルミナのような各種無機質フィラーを 1 ~ 30 重量部、好ましくは、1 ~ 10 重量部を任意にブレンドすることが可能である。

40

【 0 0 7 2 】

[5] プロピレン系樹脂材料の製造方法

本発明で用いるプロピレン系樹脂材料は、プロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) および必要に応じて熱可塑性樹脂 (イ)、他の添加剤、樹脂、フィラー等の成分を、ブレンドして得られる。ブレンド方法は、メルトブレンドでもドライブレンドでもかまわない。すなわち、各成分を、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、単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、プラバンダー、ロール等で 160 ~ 280 の温度範囲で溶融混練 (メルトブレンド) することにより得てもよく、溶融混練をしないままの混合品 (ドライブレンド) を組成物として用いてもかま

50

わない。また、プロピレンエチレンブロック共重合体（ア）、熱可塑性樹脂（イ）および、必要に応じて用いる他の添加剤、樹脂、フィラー等の成分のうち、一部をメルトブレンドし、一部をドライブレンドすることもできる。

【0073】

[6] プルオープンキャップ部材

本発明のプルオープンキャップ部材は、上記プロピレン系樹脂材料を、公知の射出成形機、押出成形機等各種の成形機、フィルム成形機、ブロー成形機等により成形することにより得られる。中でも射出成形、もしくは押出成形後に真空成形、厚空成形、熱成形等の二次加工で賦形することにより成形することが好ましく、射出成形がより好ましい。

プルオープンキャップ部材の寸法や形状は、各用途に適したものを、意匠性も考慮して任意に選定することが可能であるが、射出成形の場合は、肉厚が0.3mm～3mm程度が好ましい。0.3mmよりも薄いと内容物の封止性が不足する懸念があるため好ましくなく、2mmよりも厚いと柔軟性が不足して開封が困難となるため好ましくない。

【0074】

本発明のプルオープンキャップ部材は、開封・密封を繰り返して行うことのできる形式のキャップ部材である。本発明のプルオープンキャップ部材は、その密封の容易性かつ確実性は、食品、飲料、医薬品、工業品などの幅広い物品の保存において非常に有用である。このほか、寒冷地での使用や冷蔵・冷凍保存にも耐えうる耐寒性も併せ持っている。それらの特徴に加えて、内容物充填時の加熱殺菌などの加熱工程を経ても、変形したり、寸法が変化したり、外観が悪化したりしないという耐熱安定性にもきわめて優れている。このような幅広い特性を全て兼ね備えた本発明のプルオープンキャップ部材は、従来には存在しておらず、本発明は、新規性、進歩性の極めて高いものである。

プルオープンキャップ部材の具体例としては、点滴容器などの医療用をはじめとして料理酒、サラダ油、ゴマ油などの食用油、醤油、ソース、酢、ミリン、ボン酢、各種ドレッシング、果実飲料などの食品用のプルオープン性を有するプルオープンキャップに好適である。

【実施例】

【0075】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの記載により何ら限定されるものではない。

なお、各実施例および比較例において、用いた物性測定は以下の方法で行った。

【0076】

1. 測定法

(1) T R E F

T R E F測定方法は前述した通りである。具体的な装置と条件は以下の通りである。

[装置]

(T R E F部)

T R E Fカラム：4.3mm × 150mmステンレスカラム

カラム充填材：100μm 表面不活性処理ガラスビーズ

加熱方式：アルミヒートブロック

冷却方式：ペルチェ素子（ペルチェ素子の冷却は水冷）

温度分布：±0.5

温調器：（株）チノー製デジタルプログラム調節計K P 1 0 0 0（バルブオープン）

加熱方式：空気浴式オープン

測定時温度：140

温度分布：±1

バルブ：6方バルブ 4方バルブ

(試料注入部)

注入方式：ループ注入方式

注入量：ループサイズ 0.1ml

注入口加熱方式：アルミヒートブロック

測定時温度：140

【0077】

(検出部)

検出器：波長固定型赤外検出器 FOXBORO社製 MIRAN 1A

検出波長：3.42 μm

高温フローセル：LC-IR用マイクロフローセル

光路長1.5mm 窓形状2 × 4mm長丸 合成サファイア窓板

測定時温度：140

(ポンプ部)

送液ポンプ：センシュウ科学社製 SSC-3461ポンプ

[測定条件]

溶媒：o-ジクロロベンゼン(0.5mg/mLのBHTを含む)

試料濃度：5mg/mL

試料注入量：0.1mL

溶媒流速：1mL/分

【0078】

(2)各成分量の算出

TREFを用いて、前述した方法によって算出した。

【0079】

(3)エチレン含有量の算出

¹³C-NMRにより組成を検定したエチレン・プロピレンランダムコポリマーを基準物質として733cm⁻¹の特性吸収体を用いる赤外分光法により、ランダムコポリマー中のエチレン含量を測定した。ペレットをプレス成形により約500ミクロンの厚さのフィルムとしたものを用いた。

【0080】

(4)MFR

JIS K7210：1999に準じて加熱温度230、荷重21.18Nにて測定した。ただし、ポリエチレン系重合体に関しては加熱温度を190とした。

【0081】

(5)曲げ弾性率

東芝機械製EC100射出成形機により、成形温度200、金型温度40で、90 × 10 × 4mmの試験片を作製し、JIS K7203：1982に準拠して、試験速度2mm/分、支点間距離64mm、試験温度23と80とで測定した。

曲げ弾性率は柔軟性の指標であり、この値が小さいほど、成形品が柔軟であり、封止性能、開封性能等に優れていることを示す。

また、80での曲げ弾性率は、調味料などを高温充填した際のキャップの耐熱性の指標のひとつとしている。この温度での曲げ弾性率が大きいほど、当該温度下での剛性が保持できていることを表しており、キャップの変形が少ないといえる。

【0082】

(6)アイゾット衝撃強度

東芝機械製EC100射出成形機により、成形温度200、金型温度40で、64 × 12.7 × 4mmの試験片を作製し、ノッチングマシンで先端半径0.25mm、切り欠き深さ2.54mmのノッチ加工を行った後、JIS K7110：1984に準拠して、試験温度23で測定した。アイゾット衝撃強度は耐寒衝撃性の指標であり、この値が大きいほど、成形品が低温下においても衝撃破壊しにくいことを示す。

【0083】

(7)熱変形温度

東芝機械製EC100射出成形機により、成形温度200、金型温度40で127 × 12.7 × 4mm tの試験片を作製し、これを3本準備した。試験片は、100、3

10

20

30

40

50

0分でアニールを行い、室温23℃、相対湿度50%で状態調整した後、JIS K7207:1995に準拠した方法で測定した。熱変形試験は耐熱性の指標のひとつであり、熱変形温度下において変形しにくいことを示す。

【0084】

(8) プルオープン強度

東芝機械製IS100GN射出成形機により、成形温度200℃、金型温度40℃でプルオープンキャップを作製した。その後、室温23℃、相対湿度50%にて状態調整した後に、プルリングを45°の方向に引っ張るようにキャップを台座に固定した。引張り試験機にて、試験温度23℃、試験速度100mm/分にてプルオープン強度を測定した。

【0085】

(9) ウエルド強度

東芝機械製IS100GN射出成形機により、成形温度200℃、金型温度40℃で、80×15×2.3mmのウエルド有無の試験片をそれぞれ作製し、50mm/分にて引張り試験を行った。ウエルド/非ウエルドの降伏強度比を求めた。

【0086】

2. 使用材料

プロピレンエチレンブロック共重合体(A)、熱可塑性樹脂(I)、有機過酸化物および他の添加剤としては、以下のものを使用した。

【0087】

(1) プロピレンエチレンブロック共重合体(A)

下記の製造例1~3により、本発明の要件を満たすプロピレンエチレンブロック共重合体(PP-1)~(PP-3)を得た。また、下記の製造例4~6により、プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-4)~(PP-6)を得た。PP-4~6は、本発明におけるプロピレンエチレンブロック共重合体(A)としての要件を満たさないものである。

【0088】

(製造例1:プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-1)の製造)

(i) 固体触媒成分(a)の製造

窒素置換した内容積50リットルの攪拌機付槽に、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン20リットルを導入し、次いで、塩化マグネシウム10モルとテトラブトキシチタン20モルとを導入して95℃で2時間反応させた後、温度を40℃に下げ、メチルヒドロポリシロキサン(粘度20センチストークス)12リットルを導入して更に3時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

引き続き、前記攪拌機付槽を用いて該槽に脱水及び脱酸素したn-ヘプタン5リットルを導入し、次いで、上記で合成した固体成分をマグネシウム原子換算で3モル導入した。ついで、n-ヘプタン2.5リットルに、四塩化珪素5モルを混合して30℃、30分間かけて導入して、温度を70℃に上げ、3時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

さらに、引き続き、前記攪拌機付槽を用いて該槽に脱水及び脱酸素したn-ヘプタン2.5リットルを導入し、フタル酸クロライド0.3モルを混合して90℃、30分間導入し、95℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、室温下、四塩化チタン2リットルを追加し、100℃に昇温した後、2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化珪素0.6リットル、n-ヘプタン8リットルを導入し90℃で1時間反応し、n-ヘプタンで十分洗浄し、固体成分を得た。この固体成分中にはチタンが1.30質量%含まれていた。

【0089】

次に、窒素置換した前記攪拌機付槽にn-ヘプタン8リットル、上記で得た固体成分を400gと、t-ブチル-メチル-ジメトキシシラン0.27モル、ビニルトリメチルシラン0.27モルを導入し、30℃で1時間接触させた。次いで15℃に冷却し、n-ヘプタンに希釈したトリエチルアルミニウム1.5モルを15℃条件下30分かけて導入、

10

20

30

40

50

導入後30 に昇温し2時間反応させ、反応液を取り出し、n-ヘプタンで洗浄して固体触媒成分390gを得た。

得られた固体触媒成分中には、チタンが1.22質量%含まれていた。

更に、n-ヘプタンを6リットル、n-ヘプタンに希釈したトリイソブチルアルミニウム1モルを15 条件下30分かけて導入し、次いでプロピレンを20 を越えないように制御しつつ約0.4kg/時間で1時間導入して予備重合した。その結果、固体1g当たり0.9gのプロピレンが重合したポリプロピレン含有の固体触媒成分(a)が得られた。

【0090】

(ii) プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-1)の製造

10

(前段重合工程：結晶性プロピレン重合体成分の製造)

内容積230リットルの流動床式反応器を2個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第1反応器で、重合温度55、プロピレン分圧1.8MPa(絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素/プロピレンのモル比で0.011となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを5.25g/hrで、固体触媒成分(a)として、上記記載の触媒をポリマー重合速度が12kg/hrになるように供給し、結晶性プロピレン重合体成分を製造した。第1反応器で重合したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分)は、反応器内のパウダー保有量を40kgとなるように連続的に抜き出し、第2反応器に連続的に移送した。

【0091】

20

(後段重合工程：プロピレンエチレンランダム共重合体成分の製造)

続いて、第2反応器内が、重合温度80、圧力2.0MPaになるように、プロピレンとエチレンをエチレン/プロピレンのモル比で0.42となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素/(プロピレン+エチレン)のモル比で0.0011となるように連続的に供給すると共に、エチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して1.1倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第2反応器で重合が終了したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレン系ブロック共重合体)は、反応器内のパウダー保有量を60kgとなるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させ、プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-1)を得た。

30

【0092】

(製造例2：プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-2)の製造)

内容積230リットルの流動床式反応器を2個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第1反応器で、重合温度85、プロピレン分圧2.2MPa(絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素/プロピレンのモル比で0.015となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを5.25g/hrで、固体触媒成分(a)として、製造例1の触媒をポリマー重合速度が20kg/hrになるように供給し、結晶性プロピレン重合体成分を製造した。第1反応器で重合したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分)は、反応器内のパウダー保有量を60kgとなるように連続的に抜き出し、第2反応器に連続的に移送した。

40

続いて、第2反応器内が、重合温度80、圧力2.0MPaになるように、プロピレンとエチレンをエチレン/プロピレンのモル比で0.59となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素/(プロピレン+エチレン)のモル比で0.0099となるように連続的に供給すると共に、エチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して1.6倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第2反応器で重合が終了したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体)は、反応器内のパウダー保有量を40kgとなるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させ、プロピレンエチレンブロック共重合

50

体 (P P - 2) を得た。

【 0 0 9 3 】

(製造例 3 : プロピレンエチレンブロック共重合体 (P P - 3) の製造)

内容積 2 3 0 リットルの流動床式反応器を 2 個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第 1 反応器で、重合温度 6 5 °C、プロピレン分圧 1 . 8 M P a (絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素 / プロピレンのモル比で 0 . 0 0 5 となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを 5 . 2 5 g / h r で、固体触媒成分 (a) として、製造例 1 の触媒をポリマー重合速度が 2 0 k g / h r になるように供給し、結晶性プロピレン重合体成分を製造した。第 1 反応器で重合したパウダー (結晶性プロピレン重合体成分) は、反応器内のパウダー保有量を 6 0 k g となるように連続的に抜き出し、第 2 反応器に連続的に移送した。

10

続いて、第 2 反応器内が、重合温度 6 5 °C、圧力 2 . 0 M P a になるように、プロピレンとエチレンをエチレン / プロピレンのモル比で 0 . 2 5 となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素 / (プロピレン + エチレン) のモル比で 0 . 0 2 1 となるように連続的に供給すると共に、エチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して 1 . 0 倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第 2 反応器で重合が終了したパウダー (結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体) は、反応器内のパウダー保有量を 4 0 k g となるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させ、プロピレンエチレンブロック共重合体 (P P - 3) を得た。

20

【 0 0 9 4 】

(製造例 4 : プロピレンエチレンブロック共重合体 (P P - 4) の製造)

内容積 2 3 0 リットルの流動床式反応器を 2 個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第 1 反応器で、重合温度 6 5 °C、プロピレン分圧 1 . 8 M P a (絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素 / プロピレンのモル比で 0 . 0 0 0 6 となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを 5 . 2 5 g / h r で、固体触媒成分 (a) として、製造例 1 の触媒をポリマー重合速度が 1 6 k g / h r になるように供給し、結晶性プロピレン重合体成分を製造した。第 1 反応器で重合したパウダー (結晶性プロピレン重合体成分) は、反応器内のパウダー保有量を 5 0 k g となるように連続的に抜き出し、第 2 反応器に連続的に移送した。

30

続いて、第 2 反応器内が、重合温度 6 5 °C、圧力 2 . 0 M P a になるように、プロピレンとエチレンをエチレン / プロピレンのモル比で 0 . 3 1 となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素 / (プロピレン + エチレン) のモル比で 0 . 0 3 2 となるように連続的に供給すると共に、エチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して 1 . 6 倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第 2 反応器で重合が終了したパウダー (結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体) は、反応器内のパウダー保有量を 5 0 k g となるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させ、プロピレンエチレンブロック共重合体 (P P - 4) を得た。

40

【 0 0 9 5 】

(製造例 5 : プロピレンエチレンブロック共重合体 (P P - 5) の製造)

内容積 2 3 0 リットルの流動床式反応器を 2 個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第 1 反応器で、重合温度 6 5 °C、プロピレン分圧 1 . 8 M P a (絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素 / プロピレンのモル比で 0 . 0 1 1 となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを 5 . 2 5 g / h r で、固体触媒成分 (a) として、製造例 1 の触媒をポリマー重合速度が 2 0 k g / h r になるように供給し、結晶性プロピレン重合体成分を製造した。第 1 反応器で重合したパウダー (結晶性プロピレン重合体成分) は、反応器内のパウダー保有量を 5 0 k g となるように連続的に抜き

50

出し、第2反応器に連続的に移送した。

続いて、第2反応器内が、重合温度60、圧力2.0MPaになるように、プロピレンとエチレンをエチレン/プロピレンのモル比で0.35となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素/(プロピレン+エチレン)のモル比で0.061となるように連続的に供給すると共に、エチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して2.0倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第2反応器で重合が終了したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体)は、反応器内のパウダー保有量を50kgとなるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させ、プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-5)を得た。

10

【0096】

(製造例6:プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-6)の製造)

内容積230リットルの流動床式反応器を2個連結してなる連続反応装置を用いて重合を行った。まず第1反応器で、重合温度75、プロピレン分圧1.8MPa(絶対圧)、分子量制御剤としての水素を、水素/プロピレンのモル比で0.045となるように連続的に供給するとともに、トリエチルアルミニウムを5.25g/hrで、固体触媒成分(a)として、製造例1の触媒をポリマー重合速度が20kg/hrになるように供給し、結晶性プロピレン重合体成分を製造した。第1反応器で重合したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分)は、反応器内のパウダー保有量を60kgとなるように連続的に抜き出し、第2反応器に連続的に移送した。

20

続いて、第2反応器内が、重合温度80、圧力2.0MPaになるように、プロピレンとエチレンをエチレン/プロピレンのモル比で0.51となるように連続的に供給し、更に、分子量制御剤としての水素を、水素/(プロピレン+エチレン)のモル比で0.0071となるように連続的に供給すると共に、エチルアルコールを、トリエチルアルミニウムに対して1.2倍モルになるように供給し、プロピレンエチレンランダム共重合体成分を製造した。第2反応器で重合が終了したパウダー(結晶性プロピレン重合体成分とプロピレンエチレンランダム共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体)は、反応器内のパウダー保有量を40kgとなるように連続的にベッセルに抜き出した。水分を含んだ窒素ガスを供給して反応を停止させ、プロピレンエチレンブロック共重合体(PP-6)を得た。

30

【0097】

以上のPP-1~PP-6の重合条件、各特性を表3に示す。

【表 3】

		単位	製 造 例					
			1	2	3	4	5	6
			PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6
第1工程	成分(A)の MFR	g/10分	13.0	17.0	2.9	0.3	6.9	92.8
第2工程	成分(B)の MFR	g/10分	0.05	0.42	1.05	1.98	7.30	0.24
	ブロック共重合体 全体の MFR	g/10分	0.7	10.0	2.2	0.6	7.0	25.0
	プロピレンエチレンランダム 共重合体成分(B)量	wt%	53	14	27	39	27	22
	エチレン含量	wt%	36	43	25	29	32	40
第1工程 条件	温度	℃	55	85	65	65	65	75
	圧力	MPaA	1.8	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8
	パウダー保有量	Kg	40	60	60	50	50	60
	水素/プロピレン (モル比)	mol%/mol%	0.011	0.015	0.005	0.0006	0.011	0.045
第2工程 条件	温度	℃	80	80	65	65	60	80
	圧力	MPaA	2	2	2	2	2	2
	パウダー保有量	Kg	60	40	40	50	50	40
	水素/(プロピレン+エチレン) (モル比)	mol%/mol%	0.0011	0.0099	0.021	0.032	0.061	0.0071
	エチレン/プロピレン (モル比)	mol%/mol%	0.42	0.59	0.25	0.31	0.35	0.51

【 0 0 9 8 】

(2) 熱可塑性樹脂 (イ)

以下の熱可塑性樹脂を用いた。

・ポリエチレン (C) : L L D P E

U J 5 8 0 (商品名、日本ポリエチレン社製)

M F R 2 0 g / 1 0 分、密度 0 . 9 2 5 g / c m ³

・エチレン系エラストマー (D) :

タフマー A 1 0 5 0 S (商品名、三井化学社製)

M F R 6 . 7 g / 1 0 分、密度 0 . 8 6 4 g / c m ³

・エチレン系エラストマー (D) :

タフマー P 0 2 8 0 M (商品名、三井化学社製)

M F R 2 . 7 g / 1 0 分、密度 0 . 8 7 1 g / c m ³

・エチレン系エラストマー (D) :

E n g a g e 8 2 0 0 (商品名、Dow Chemical 社製)

M F R 5 . 0 g / 1 0 分、密度 0 . 8 7 0 g / c m ³

・エチレン系プラスチック (E) :

カーネル K S 3 4 0 T (商品名、日本ポリエチレン社製、エチレン - ヘキセン系)

M F R 3 . 5 g / 1 0 分、密度 0 . 8 8 0 g / c m ³

・プロピレン系エラストマー (F) :

V i s t a m a x x 6 2 0 2 (商品名、Exxon Mobil 社製)

M F R 1 8 g / 1 0 分、0 . 8 6 1 g / c m ³

10

20

30

40

50

- ・プロピレン系エラストマー（F）：
Versify 3200（商品名、Dow Chemical社製）
MFR 8.0 g / 10分、0.876 g / cm³

【0099】

- ・スチレン系エラストマー（G）：
クレイトン G1643（商品名、クレイトンポリマー社製）
MFR 18 g / 10分、密度 0.880 g / cm³

- ・スチレン系エラストマー（G）：
ダイナロン 1320P（商品名、JSR社製）
MFR 3.5 g / 10分、密度 0.890 g / cm³

10

【0100】

(3) 有機過酸化物

- 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン
日油社製、商品名「パーヘキサ25B」 1分間半減期温度 180

【0101】

(4) 添加剤

- ・ヒンダードフェノール系酸化防止剤：

テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシルフェニル)プロピオネート]メタン

- イルガノックス 1010（Irganox 1010、商品名、チバ社製）

20

- ・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

- イルガフォス 168（Irgafos 168、商品名、チバ社製）

- ・中和剤：

ステアリン酸カルシウム

- CaSt（商品名、日東化成社製）

【0102】

(5) プロピレンエチレンブロック共重合体のパーオキサイド変性

前述したプロピレンエチレンブロック共重合体（PP-1）～（PP-6）に、上記有機過酸化物を下記表4に記載の割合で添加し、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、ダイ出口部温度 200 でダイから押し出してペレット化した。得られたペレットの変性前後のMFRを表4に示す。

30

【0103】

【表4】

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
		PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6
MFR(変性前)	g/10分	0.7	10.0	2.2	0.6	7.0	25.0
有機化酸化物	重量%	0.04	0.025	0.05	0.04	0.05	0.01
MFR(変性後)	g/10分	15	30	20	15	40	40

40

【0104】

(実施例1～12、比較例1～7)

上記パーオキサイド変性されたプロピレンエチレンブロック共重合体（ア）ペレット、熱可塑性樹脂（イ）、その他の添加剤を表5および表6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、ダイ出口部温度 200 でダイから押し出してペレット化した。得られたペレットより、前述の条件にしたがって試験片を成形し、物性の評価を行った。

それらの結果を表5、表6および表7に示す。

50

【 0 1 0 5 】

【 表 5 】

			実 施 例					
			1	2	3	4	5	6
プロピレンエチレンブロック共重合体(ア)	ブロック PP (PP-1)		100					
	ブロック PP (PP-2)			50	50	60	60	60
	ブロック PP (PP-3)							
熱可塑性樹脂(イ)	エチレン系プラスチック(E) KS340T			50				
	ポリエチレン(C) UJ580				50			
	エチレン系エラストマー(D)	タフマー A1050S				40		
		タフマー P0280M					40	
		Engage8200						40
	プロピレン系エラストマー(F)	Vistamaxx6202						
		Versify3200						
	スチレン系エラストマー(G)	クレイトン G1643						
ダイナロン 1320P								
添加剤	Irganox1010	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Irgafos168	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	CaSt	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
評価	MFR 230℃	g/10分	15	35	14	11	22	19
	曲げ弾性率	MPa	400	750	780	700	728	710
	80℃曲げ弾性率	MPa	45	190	190	140	159	141
	アイソット衝撃強度	kJ/m ²	80	18	20	37	36	42
	熱変形温度	℃	65	98	98	88	85	88
	プルオープン強度	N	30	46	43	32	33	40
	ウエルド強度	-	0.92	0.96	0.94	0.97	0.96	0.95

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 6】

			実施例					
			7	8	9	10	11	12
プロピレンエチレンブロック共重合体(ア)	ブロック PP (PP-1)							
	ブロック PP (PP-2)		60	60	60	60		60
	ブロック PP (PP-3)						60	
熱可塑性樹脂(イ)	エチレン系プラスチック(E) KS340T							
	ポリエチレン(C) UJ580							
	エチレン系エラストマー(D)	タフマー A1050S						
		タフマー P0280M						
		Engage8200					40	30
	プロピレン系エラストマー(F)	Vistamaxx6202	40					
		Versify3200		40				10
	スチレン系エラストマー(G)	クレイトン G1643			40			
ダイナロン 1320P					40			
添加剤	Irganox1010	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Irgafos168	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	CaSt	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
評価	MFR 230℃	g/10分	26	18	24	13	15	19
	曲げ弾性率	MPa	690	680	620	600	670	650
	80℃曲げ弾性率	MPa	135	130	110	100	130	120
	アイソット衝撃強度	kJ/m ²	45	42	53	58	46	49
	熱変形温度	℃	84	85	83	83	90	97
	プルオープン強度	N	50	49	62	60	42	42
	ウエルド強度	-	1.00	1.00	1.00	1.00	0.96	1.00

【0107】

表 5 より明らかなように、実施例 1 は、本発明に規定されたプロピレンエチレンブロック共重合体(ア)を成形したものである。プルオープン強度、ウエルド強度のバランスが良好なだけでなく、80 の曲げ弾性率や熱変形温度が高く、高温での形状維持に期待できる。

実施例 2 ~ 6 は、本発明に規定されたプロピレンエチレンブロック共重合体(ア)に熱可塑性樹脂(イ)を配合して成形したものである。柔軟性、高温での曲げ弾性率や、熱変形温度で表される耐熱性、プルオープン性、ウエルド強度のバランスに優れていることがわかる。非相溶系の熱可塑性樹脂を配合したことにより、プロピレンエチレンブロック共重合体との界面強度が低下した為に、プルオープン性が良好になったことが分かる。そのことは、引張り降伏強度のウエルド/非ウエルド比からも明らかである。

【0108】

実施例 7 ~ 12 は、本発明に規定されたプロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) に相溶系の熱可塑性樹脂を配合して成形したものである。その結果、プルオープン性は、非相溶系熱可塑性樹脂には劣るものの、ウエルド強度は良好である。

実施例 12 は、本発明に規定されたプロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) にプルオープン性改良のために非相溶系の熱可塑性樹脂を配合し、さらに、ウエルド強度を改良するために、相溶系の熱可塑性樹脂を配合して成形したものである。これより、プルオープン性とウエルド強度のバランスが良好であることが明らかである。

【0109】

【表7】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	
プロピレンエチレンブロック共重合体(ア)	ブロック PP (PP-4)	100			60				
	ブロック PP (PP-5)		100			60			
	ブロック PP (PP-6)			100			60		
熱可塑性樹脂(イ)	エチレン系プラスタマー(E) KS340T								
	ポリエチレン(C) UJ580							100	
	エチレン系エラストマー (D)Engage8200				40	40	40		
添加剤	Irganox1010	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Irgafos168	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	CaSt	wt%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
評価	MFR 230℃	g/10分	15	40	40	13	23	23	
	MFR 190℃	g/10分							20
	曲げ弾性率	MPa	980	930	1000	550	520	600	191
	80℃曲げ弾性率	MPa	280	270	330	90	88	130	25
	アイゾット衝撃強度	kJ/m ²	6.3	6	5.2	60	63	49	58.4
	熱変形温度	℃	117	115	120	78	72	80	50
	プルオープン強度	N	76	75	82	74	73	80	30
	ウエルド強度	-	0.98	0.97	0.98	0.94	0.95	0.94	1.00

【0110】

比較例 1 ~ 3 は、本発明のプロピレンエチレンブロック共重合体 (ア) としての要件を満たさない、パーオキサイド変性されたプロピレンエチレンブロック共重合体 (PP-4 ~ 6) を成形したものである。耐熱性は良好であるが、曲げ弾性率がやや高く、打栓時の割れが予想される。

比較例 4 ~ 6 は、プロピレンエチレンブロック共重合体 (PP-4 ~ 6) に熱可塑性樹脂 (イ) を配合して成形したものであるが、プロピレンエチレンブロック共重合体 (PP

- 4 ~ 6) 単独でのプルオープン性にも乏しいため、熱可塑性樹脂 (イ) を配合しても改良されていないことが分かる。

比較例 7 は、一般的に、プルオープンキャップ材として使用されている、パーオキサイド変性していないポリエチレン (C) (LLDPE) のみを使用した例である。プルオープン性には優れるが、耐熱性に乏しく、高温下でのキャップの使用ができないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明のプルオープンキャップ部材は、耐熱性、柔軟性、成形性に優れ、プルオープン性 (易引抜性) に優れるので、食品、飲料、医療、工業品等に用いられるプルオープンキャップ材として、広く利用することが出来、産業上の利用性は非常に高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E084 AB01 CB01 CB02 CB04 CC03 CC08 DC03 DC08 EB01 EB02
EB04 FA01 FA09 GB08 GB17 KA15 LA02
3E086 AB03 AD23 BB41 CA01 DA06
4J002 BB032 BB152 BD052 BP012 BP021 GG01