

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6980452号
(P6980452)

(45) 発行日 令和3年12月15日(2021.12.15)

(24) 登録日 令和3年11月19日(2021.11.19)

(51) Int. Cl. F I
B 6 5 D 1/00 (2006.01) B 6 5 D 1/00 1 1 0
C 0 8 L 23/14 (2006.01) C 0 8 L 23/14

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-154309 (P2017-154309)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成29年8月9日(2017.8.9)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2019-31314 (P2019-31314A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成31年2月28日(2019.2.28)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	令和2年6月30日(2020.6.30)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(74) 代理人	100140578
			弁理士 沖田 英樹
		(72) 発明者	井川 奈央
			千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空容器およびその製造方法、ならびにブローフィルシール用ポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を含む中空容器と該中空容器内に収容された液体製品とを有し、前記中空成形体が密封された口部を有する密封容器であり、該密封容器内に前記液体製品が封入されている、液体封入容器を、ブローフィルシール法によって形成する工程を備える、液体封入容器を製造する方法であって、

前記ポリプロピレン樹脂組成物が、

- (A1) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体A1と、
- (A2) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体A2と、
- (B) エチレン - オレフィン共重合体と、
- (C) 核剤と、

を含有し、

前記結晶性プロピレン系重合体A1が、プロピレン以外のモノマーに由来するモノマー単位の含有量が前記結晶性プロピレン系重合体A1の質量を基準として2~8質量%である、共重合体であり、

前記結晶性プロピレン系重合体A2が、プロピレン以外のモノマーに由来するモノマー単位の含有量が前記結晶性プロピレン系重合体A2の質量を基準として0~1質量%で、示差走査熱量測定において50~180の範囲に観測される最大の結晶融解ピーク温度が150以上である、単独重合体または共重合体であり、

前記結晶性プロピレン系重合体A1および前記結晶性プロピレン系重合体A2中の前記

モノマーが、エチレンおよび - オレフィンのうち少なくとも一つのオレフィンであり、

前記エチレン - - オレフィン共重合体の密度が $865 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ であり、

前記結晶性プロピレン系重合体 A 1、前記結晶性プロピレン系重合体 A 2、および前記エチレン - - オレフィン共重合体の合計量を基準として、前記結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が $35 \sim 93$ 質量%で、前記結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量が $1 \sim 35$ 質量%で、前記エチレン - - オレフィン共重合体の含有量が $5 \sim 30$ 質量%であり、

前記ポリプロピレン樹脂組成物の 115 で測定される半結晶化時間が 70 秒以下である、方法。

10

【請求項 2】

ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を含む中空容器と該中空容器内に収容された液体製品とを有し、前記中空成形体が密封された口部を有する密封容器であり、該密封容器内に前記液体製品が封入されている、液体封入容器を、ブローフィルシール法によって形成するために用いられる、ブローフィルシール用ポリプロピレン樹脂組成物であって、

当該ポリプロピレン樹脂組成物が、

(A 1) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体 A 1 と、

(A 2) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体 A 2 と、

(B) エチレン - - オレフィン共重合体と、

(C) 核剤と、

20

を含有し、

前記結晶性プロピレン系重合体 A 1 が、プロピレン以外のモノマーに由来するモノマー単位の含有量が前記結晶性プロピレン系重合体 A 1 の質量を基準として $2 \sim 8$ 質量%である、共重合体であり、

前記結晶性プロピレン系重合体 A 2 が、プロピレン以外のモノマーに由来するモノマー単位の含有量が前記結晶性プロピレン系重合体 A 2 の質量を基準として $0 \sim 1$ 質量%で、示差走査熱量測定において $50 \sim 180$ の範囲に観測される最大の結晶融解ピーク温度が 150 以上である、単独重合体または共重合体であり、

前記結晶性プロピレン系重合体 A 1 および前記結晶性プロピレン系重合体 A 2 中の前記モノマーが、エチレンおよび - オレフィンのうち少なくとも一つのオレフィンであり

30

前記エチレン - - オレフィン共重合体の密度が $865 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ であり、

前記結晶性プロピレン系重合体 A 1、前記結晶性プロピレン系重合体 A 2、および前記エチレン - - オレフィン共重合体の合計量を基準として、前記結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が $35 \sim 93$ 質量%で、前記結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量が $1 \sim 35$ 質量%で、前記エチレン - - オレフィン共重合体の含有量が $5 \sim 30$ 質量%であり、

当該ポリプロピレン樹脂組成物の 115 で測定される半結晶化時間が 70 秒以下である、ブローフィルシール用ポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、中空容器およびその製造方法、ならびにブローフィルシール用ポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

食品用容器または医療用容器として、ポリプロピレン系樹脂組成物からなる層を有する中空容器が知られている（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 2 2 5 5 3 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

中空成形体を形成する際に、形成された成形体が極めて短時間で固化することが必要とされることがある。例えば、ダイレクトブロー成形によって口部を有する中空成形体を金型内に形成し、続けて金型内で中空成形体に液体製品を充填してから口部を密封するブローフィルシール法によって液体封入容器を製造する場合、金型内に形成された中空成形体に直ちに液体製品が充填されるため、非常に短時間で中空成形体が固化する必要がある。このような成形体が短時間で固化することが必要とされる成形法によって、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を形成すると、目的とする形状を有する中空成形体を高い精度で形成することが困難な傾向があることが、明らかとなった。

10

【 0 0 0 5 】

そこで本発明の一側面の目的は、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を有する中空容器に関して、中空成形体の欠陥の発生を抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の一側面は、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を含む中空容器に関する。ポリプロピレン樹脂組成物は、

20

- (A 1) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体 A 1 と、
- (A 2) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体 A 2 と、
- (B) エチレン - オレフィン共重合体と、
- (C) 核剤と、

を含有する。

結晶性プロピレン系重合体 A 1 は、プロピレン以外のコモノマーに由来するモノマー単位の含有量が結晶性プロピレン系重合体 A 1 の質量を基準として 2 ~ 8 質量% である、共重合体である。

結晶性プロピレン系重合体 A 2 は、プロピレン以外のコモノマーに由来するモノマー単位の含有量が結晶性プロピレン系重合体 A 2 の質量を基準として 0 ~ 1 質量% で、示差走査熱量測定において 5 0 ~ 1 8 0 の範囲に観測される最大の結晶融解ピーク温度が 1 5 0 以上である、単独重合体または共重合体である。

30

結晶性プロピレン系重合体 A 1 および結晶性プロピレン系重合体 A 2 中のコモノマーは、エチレンおよび - オレフィンのうち少なくとも一つのオレフィンである。

エチレン - オレフィン共重合体の密度が 8 6 5 ~ 9 2 0 k g / m ³ である。

結晶性プロピレン系重合体 A 1、結晶性プロピレン系重合体 A 2、およびエチレン - オレフィン共重合体の合計量を基準として、結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が 3 5 ~ 9 3 質量% で、結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量が 1 ~ 3 5 質量% で、エチレン - オレフィン共重合体の含有量が 5 ~ 3 0 質量% である。

ポリプロピレン樹脂組成物の 1 1 5 で測定される半結晶化時間が 7 0 秒以下である。

40

【 0 0 0 7 】

上記本発明の一側面に係る中空容器は、形成された成形体が短時間で固化することが必要とされるブローフィルシール法等の成形法によっても、形状の欠陥を抑制しながら製造されることができる。

【 0 0 0 8 】

本発明の別の側面は、上記中空容器と、上記中空容器内に収容された液体製品と、を備え、上記中空成形体が密封された口部を有する密封容器であり、該密封容器内に前記液体製品が密封されている、液体封入容器に関する。この液体封入容器は、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を有していることから、ブローフィルシール法によって、形状の欠陥を抑制しながら効率的に製造されることができる。

50

【0009】

本発明の更に別の一側面は、ポリプロピレン樹脂組成物をダイレクトブロー成形によって成形して口部を有する中空成形体を金型内に形成し、金型内で、中空成形体に液体製品を充填してから口部を密封するブローフィルシール法によって液体封入容器を形成する工程を備える、液体封入容器を製造する方法に関する。この方法によれば、中空成形体の形状の欠陥を抑制しながら、液体封入容器を効率的に製造することができる。

【0010】

本発明の更に別の一側面は、上記液体封入容器をブローフィルシール法によって形成するために用いられる、ブローフィルシール用ポリプロピレン樹脂組成物に関する。ここでこのポリプロピレン樹脂組成物は、上述したものと同様のものである。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、成形体が短時間で固化することが必要とされる成形法によって形成される、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を有する中空容器に関して、中空成形体の欠陥の発生を抑制することができる。本発明に係る中空容器は、透明性、柔軟性、低温での衝撃強度の点でも優れ、さらに、高い表面平滑性も有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】半結晶化時間を決定する方法の例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

20

【0013】

以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0014】

一実施形態に係る中空容器は、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体を含む。このポリプロピレン樹脂組成物は、

- (A1) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体A1と、
- (A2) プロピレンに由来するモノマー単位を含む結晶性プロピレン系重合体A2と、
- (B) エチレン - オレフィン共重合体と、
- (C) 核剤と、

30

を含有する。

結晶性プロピレン系重合体A1は、プロピレン以外のコモノマーに由来するモノマー単位の含有量が、結晶性プロピレン系重合体A1の質量を基準として2～8質量%である、共重合体である。結晶性プロピレン系重合体A2は、プロピレン以外のコモノマーに由来するモノマー単位の含有量が、結晶性プロピレン系重合体A2の質量を基準として0～1質量%である、単独重合体または共重合体である。結晶性プロピレン系重合体A1およびA2のコモノマーに由来するモノマー単位以外の部分は、プロピレンに由来するモノマー単位から構成される。

【0015】

ここで、本明細書において、「結晶性プロピレン系重合体」とは、示差走査熱量測定において、熱量20J/g以上の結晶融解のピークが観測されるプロピレン系重合体を意味する。結晶性プロピレン系重合体A1の結晶の融解熱量は、通常20～75J/gであり、中空成形体の透明性、柔軟性、衝撃強度の観点から、30～75J/gであってもよい。結晶性プロピレン系重合体A2の結晶の融解熱量は、通常82J/g以上であり、加熱処理後の中空成形体の透明性の観点から、85J/g以上であってもよく、130J/g以下であってもよい。

40

【0016】

本明細書で言及される示差走査熱量測定は、特に別に規定しない限り、窒素雰囲気下で、以下の(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)および(vii)の順で試験片に熱履歴を加える条件で行われる。

50

- (i) 24 から 220 まで 300 / 分の速度で昇温
- (i i) 220 で 5 分間保持
- (i i i) 300 / 分の速度で 150 まで降温
- (i v) 150 で 1 分間保持
- (v) 5 / 分の速度で 50 まで降温
- (v i) 50 で 1 分間保持
- (v i i) 5 / 分の速度で 180 まで昇温

(v i i) の工程から得られる結晶融解ピークから、50 ~ 180 の範囲に観測される最大の結晶融解ピーク温度、および最大の結晶融解ピーク温度を示す結晶融解ピークにおける融解熱量 (J / g) が算出される。最大の結晶融解ピーク温度は、通常、当該重合体の融点とみなされる。結晶の融解熱量は、結晶融解ピークの両側のベースラインを延長した線と、結晶融解ピークとで囲まれた領域の面積から算出される値である。

10

【 0017 】

結晶性プロピレン系重合体 A 1 または A 2 を構成するプロピレン以外のモノマーは、エチレン、 α -オレフィンまたはこれらの組合せである。 α -オレフィンは、例えば、ブテン - 1、ヘキセン - 1、4 - メチルペンテン - 1、およびオクテン - 1 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。結晶性プロピレン系重合体 A 1 と結晶性プロピレン系重合体 A 2 とで、モノマーの種類が同一でも異なっていてもよい。

【 0018 】

結晶性プロピレン系重合体 A 1 におけるモノマーに由来するモノマー単位の含有量は、結晶性プロピレン系重合体 A 1 の質量を基準として、通常 2 ~ 8 質量% であり、2 ~ 7 質量%、または 3 ~ 6 質量% であってもよい。

20

【 0019 】

結晶性プロピレン系重合体 A 1 は、プロピレン - エチレン共重合体、プロピレン - エチレン - ブテン - 1 共重合体、またはプロピレン - ブテン - 1 共重合体であってもよい。

【 0020 】

結晶性プロピレン系重合体 A 1 の示差走査熱量測定において 50 ~ 180 の範囲に観測される最大の結晶融解ピークの温度が、100 ~ 145、110 ~ 145、または 120 ~ 140 であってもよい。

【 0021 】

結晶性プロピレン系重合体 A 1 のメルトフローレートが、0.5 ~ 10 g / 10 分、1.0 ~ 8 g / 10 分、または 1.0 ~ 6 g / 10 分であってもよい。ここでメルトフローレートは、温度が 230、荷重が 2.16 kg f の条件で測定される値である。メルトフローレートを測定する際、結晶性プロピレン系重合体に少量の酸化防止剤 (例えば、結晶性プロピレン系重合体 100 質量部に対して 0.5 質量部程度) がブレンドされてもよい。以下、この条件で測定されるメルトフローレートを MFR (230, 2.16 kg f) と表す。

30

【 0022 】

結晶性プロピレン系重合体 A 2 は、プロピレン単独重合体、またはモノマーに由来するモノマー単位をごく少量だけ含む共重合体である。結晶性プロピレン系重合体 A 2 は、核剤とともに、ポリプロピレン樹脂組成物の結晶化を速めることに寄与する。

40

【 0023 】

結晶性プロピレン系重合体 A 2 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 - エチレン - ブテン - 1 共重合体、またはプロピレン - ブテン - 1 共重合体であってもよい。

【 0024 】

結晶性プロピレン系重合体 A 2 の示差走査熱量測定において 50 ~ 180 の範囲に観測される最大の結晶融解ピークの温度 (ピークトップの温度) は、150 以上である。結晶性プロピレン系重合体 A 2 の結晶融解ピークの温度が 150 より低いと、加熱処理後の中空成形体の透明性が低下する傾向がある。同様の観点から、結晶性プロピレン系重

50

合体 A 2 の結晶融解ピークの温度は、155 以上であってもよく、170 以下であってもよい。

【0025】

中空成形体の表面平滑性および透明性の観点から、結晶性プロピレン系重合体 A 2 の MFR (230, 2.16 kgf) は、1 ~ 200 g / 10 分、2 ~ 100 g / 10 分、または 3 ~ 20 g / 10 分であってもよい。

【0026】

エチレン - オレフィン共重合体は、エチレンを主なモノマー単位として含む共重合体である。エチレンに由来するモノマー単位は、エチレン - オレフィン共重合体の質量を基準として、50 質量% 以上であってもよく、中空成形体の柔軟性、衝撃強度の観点から、55 質量% 以上、60 質量% 以上、または 65 質量% 以上であってもよい。

10

【0027】

エチレン - オレフィン共重合体を構成する オレフィンの炭素数は 4 ~ 12 であってもよい。 オレフィンは、例えば、ブテン - 1、ペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1、およびデセン - 1 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。中空成形体の低温での衝撃強度の観点から、 オレフィンは、ブテン - 1、ヘキセン - 1 またはこれらの組合せであってもよい。

【0028】

エチレン - オレフィン共重合体の密度は、通常 865 ~ 920 kg / m³ であり、868 ~ 910 kg / m³、または 870 ~ 900 kg / m³ であってもよい。

20

【0029】

エチレン - オレフィン共重合体の MFR (190, 2.16 kgf) が、0.1 ~ 50 g / 10 分、0.5 ~ 40 g / 10 分、1 ~ 30 g / 10 分で、または 2 ~ 20 g / 10 分であってもよい。

【0030】

結晶性プロピレン系重合体 A 1、結晶性プロピレン系重合体 A 2、およびエチレン - オレフィン共重合体の合計量を基準として、結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が 35 ~ 93 質量% で、結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量が 1 ~ 35 質量% で、エチレン - オレフィン共重合体の含有量が 5 ~ 30 質量% である。中空成形体の柔軟性、透明性、低温での衝撃強度および加熱処理後の透明性の観点から、結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が 60 ~ 90 質量% で、結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量が 3 ~ 20 質量% で、エチレン - オレフィン共重合体の含有量が 5 ~ 20 質量% であってもよい。ポリプロピレン樹脂組成物の結晶化速度を特に高め、より一層速い成形サイクルを可能にするため、結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が 70 ~ 92 質量% で、結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量は 3 ~ 18 質量% で、エチレン - オレフィン共重合体の含有量が 5 ~ 12 質量% であってもよく、結晶性プロピレン系重合体 A 1 の含有量が 74 ~ 90 質量% で、結晶性プロピレン系重合体 A 2 の含有量は 4 ~ 15 質量% で、エチレン - オレフィン共重合体の含有量が 6 ~ 11 質量% であってもよい。ポリプロピレン樹脂組成物は、結晶性プロピレン系重合体 A 1、結晶性プロピレン系重合体 A 2 およびエチレン - オレフィン共重合体に関して、2 種以上がポリプロピレン樹脂組成物に含まれる場合、それらの合計量が上記含有量の範囲内にあればよい。

30

40

【0031】

核剤は、ポリプロピレン樹脂組成物の結晶化を促進する成分である。この核剤と、結晶性プロピレン系重合体 A 1、結晶性プロピレン系重合体 A 2、およびエチレン - オレフィン共重合体との組み合わせにより、ポリプロピレン樹脂組成物の 115 における半結晶化時間を 70 秒以下とすることができる。115 における 70 秒以下の半結晶化時間を示すポリプロピレン樹脂組成物を用いることで、形成された成形体が短時間で固化することが必要とされる成形法、特にブローフィルシール法の場合であっても、中空成形体の欠陥の発生を抑制することができる。中空成形体の欠陥抑制の観点から、ポリプロピレン樹脂組成物の 115 における半結晶化時間は、50 秒以下、または 40 秒以下であっ

50

てもよく、5秒以上、または10秒以上であってもよい。このような短い半結晶化時間を示すポリプロピレン樹脂組成物は、例えばブローフィルシール用ポリプロピレン樹脂組成物として有用である。

【0032】

核剤は、当該技術分野において核剤として用いられているものから、特に制限なく選択することができる。核剤の例としては、芳香族リン酸エステル金属塩、ソルビトール系造核剤、ロジン系造核剤、ならびに高密度ポリエチレンおよびポリビニルシクロアルカンなどの高分子系造核剤が挙げられる。ポリプロピレン樹脂組成物は2種以上の核剤を含有し得る。

【0033】

核剤の含有量は、結晶性プロピレン系重合体A1、結晶性プロピレン系重合体A2およびエチレン-オレフィン共重合体の合計量を基準として、10000ppm以下、5000ppm以下、または2000ppm以下であってもよく、50ppm以上、100ppm以上、または150ppm以上であってもよい。核剤の含有量がこれら範囲内にあると、70秒以下の半結晶化時間を示すポリプロピレン樹脂組成物を特に容易に得ることができる。ここで、本明細書における「ppm」は質量基準の値(質量ppm)である。

【0034】

ポリプロピレン樹脂組成物は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、以上説明した成分に加えて、他の成分を更に含有してもよい。他の成分としては、例えば、中和剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐候剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、分散剤、抗菌剤、蛍光増白剤、染料、顔料、および充填剤が挙げられる。

【0035】

ポリプロピレン樹脂組成物は、例えば、各成分を含む混合物を熔融混練することにより、熔融混練物のペレットとして得ることができる。熔融混練の温度は、例えば160~300度であってもよい。あるいは、各成分を含む熔融混練前の混合物を、中空成形体を成形するための成形機に供給してもよい。各成分の混合に用いる装置としては、例えば、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、およびタンブラーブレンダーが挙げられる。熔融混練に用いられる装置としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー混練機、バンバリーミキサー、およびロールミルが挙げられる。

【0036】

中空成形体の厚さは、特に制限されないが、例えば0.1~2.0mmであってもよい。

【0037】

中空容器は、上記中空成形体のみからなる単層品であってもよいし、上記中空成形体の内面または外面上に設けられた他の層を更に有する多層品であってもよい。他の層は、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂、およびポリエチレンテレフタレート樹脂から選ばれる樹脂を含む樹脂層であってもよい。中空容器の厚さのうち、ポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体の厚さの割合は、30%以上、40%以上または50%以上であってもよい。

【0038】

中空容器は、通常、内容物を出入れするための口部を有する。口部が開口を形成していてもよく、その場合、脱着可能な蓋が口部に装着されてもよい。あるいは、中空容器が密封された口部を有する密封容器であってもよい。中空容器または中空成形体が、中空容器と、中空容器内に収容された液体製品と、を備える液体封入容器を構成することができる。この場合、中空成形体がブローフィルシール法によって形成された密封容器であってもよい。この密封容器内に液体製品が封入される。液体製品は、口部からの出し入れが可能な程度の流動性を有していればよく、粘性体であってもよい。

【0039】

中空容器またはポリプロピレン樹脂組成物の中空成形体の表面が平滑であると、中空容器が高い透明性の良好な外観を有することができる。係る観点から、ポリプロピレン樹脂

10

20

30

40

50

組成物の中空成形体の平均表面粗さ $S R a$ は、 $0.01 \mu m$ 以上であってもよく、 $0.12 \mu m$ 以下、または $0.10 \mu m$ 以下であってもよい。

【0040】

中空容器は、例えば、押出中空成形機を用いたダイレクトブロー成形により、製造することができる。ダイレクトブロー成形は、例えば、ポリプロピレン樹脂組成物をダイから押し出してチューブ状のパリソンを形成させることと、パリソンを中空成形体に対応する形状のキャビティを有する金型で挟み、次いでパリソン内部に加圧気体を吹き込むこととを含む。加圧気体の圧力によりパリソンは金型のキャビティに沿った形状に賦形され、冷却される。その後、金型を開いて中空成形体（または中空容器）が排出される。

【0041】

液体封入容器をブローフィルシール法によって製造する場合、ポリプロピレン樹脂組成物を上記のダイレクトブロー成形によって成形して、口部を有する中空成形体を金型内に形成し、次いで同じ金型内で、中空成形体に液体製品を充填してから口部を密封する。このように成形後に同じ金型内で短時間に中空成形体に液体成分が充填される場合であっても、ポリプロピレン樹脂組成物が速やかに固化するため、中空成形体の形状の欠陥を抑制することができる。

【0042】

中空容器の用途は特に制限されないが、中空容器は、特に食品用容器または医療用容器として有用である。食品用容器は、例えば、マヨネーズ、ケチャップ、ソース、ドレッシング、蜂蜜、ジャム、清涼飲料水、およびアイスキャンディーから選ばれる液体製品を収容する容器であってもよい。医療用容器は、血液成分、生理食塩水、電解質、デキストラン製剤、マンニトール製剤、糖類製剤、アミノ酸製剤、脂肪乳剤、目薬、または流動食等の任意の薬液を液体製品として収容する容器であることができる。

【実施例】

【0043】

1. 原料

実施例および比較例で用いた重合体は以下のとおりである。

(A1) 結晶性プロピレン系重合体 A1

結晶性プロピレン系重合体 A1-1:

特開平7-216017号公報の実施例1に記載の方法によって、 α -オレフィン重合用の固体重合触媒を準備した。この固体重合触媒の存在下で、プロピレンおよびエチレンを気相重合することによって、プロピレン-エチレンランダム共重合体であるパウダー状のプロピレン系重合体 A1-1 を得た。得られた結晶性プロピレン系重合体 A1-1 の特性を後述する方法によって測定したところ、メルトフローレートは $1.4 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ で、エチレンの含有量は $5.6 \text{ 質量}\%$ 、融点は 133 、融解熱量は $62 \text{ J} / \text{g}$ であった。

【0044】

結晶性プロピレン系重合体 A1-2

エチレンの量を変更したこと以外はプロピレン系重合体 A1-1 の合成と同様にして、プロピレン-エチレンランダム共重合体であるパウダー状の結晶性プロピレン系重合体 A1-2 (メルトフローレート: $1.3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、エチレンの含有量: $4.0 \text{ 質量}\%$ 、融点: 142 、融解熱量: $69 \text{ J} / \text{g}$) を得た。

【0045】

(A2) 結晶性プロピレン系重合体 A2

エチレンを用いなかったこと以外はプロピレン系重合体 A1-1 の合成と同様にして、結晶性プロピレン系重合体 A2-1 (メルトフローレート: $8 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、エチレンの含有量: $0 \text{ 質量}\%$ 、融点: 166 、融解熱量: $120 \text{ J} / \text{g}$) を得た。

【0046】

(B) エチレン- α -オレフィン共重合体

住友化学(株)製のエチレン-ヘキセン-1共重合体(商品名:エクセレンFX FX301、MFR(190 , 2.18 N): $3.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、密度: $898 \text{ kg} / \text{m}^3$)

10

20

30

40

50

)を準備した。

【0047】

(C)造核剤

C1：芳香族リン酸エステル金属塩(ADEKASTAB NA-18、株式会社ADEKA製)

C2：芳香族リン酸エステル金属塩(ADEKASTAB NA-21、株式会社ADEKA製)

【0048】

(D)中和剤

・マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキサイド・カーボネート(DHT-4C、協和化学工業株式会社製)

10

【0049】

(E)酸化防止剤

E1：フェノール系酸化防止剤(ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、Irganox 1010、BASFジャパン株式会社製)

E2：リン系酸化防止剤(トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、Irgafos 168、BASFジャパン株式会社製)

【0050】

2.試験方法

20

2-1.メルトフローレート(MFR)

結晶性プロピレン系重合体A1またはA2の粉体100質量部を、それぞれ、酸化防止剤のジブチルヒドロキシルエン(BHT)0.5質量部とブレンドした。得られた粉体混合物を用いて、結晶性プロピレン系重合体A1およびA2のMFRを、JIS K7210の条件14の方法に従って230で測定した。エチレン-オレフィン共重合体のMFRを、JIS K6760に従い190で測定した。

【0051】

2-2.密度(d)

エチレン-オレフィン共重合体の密度(kg/m³)を、JIS K6760-1981に従って測定した。

30

【0052】

2-3.エチレンに由来するモノマー単位の含有量(エチレンの含有量)

結晶性プロピレン系重合体のIRスペクトルを測定した。得られたIRスペクトルデータから、エチレンに由来するモノマー単位の含有量(単位：質量%)を、高分子分析ハンドブック(1995年、紀伊国屋書店発行)の第616頁に記載されている「(i)ランダム共重合体に関する方法」に従って求めた。

【0053】

2-4.融点Tm(単位：)、融解熱量(単位：J/g)

結晶性プロピレン系重合体を熱プレス成形して、厚さ0.5mmのシートを作成した。熱プレス成形は、230で5分間の予熱後、1分間かけて5.0MPaまで昇圧して2分間保圧し、次いで、30、5.0MPaで5分間冷却する条件で行った。得られたシートから採取した試料について、示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製、Diamond DSC)を用いて、以下の条件で示差走査熱量測定を行い、融点および融解熱量を求めた。

40

【0054】

<測定条件>

以下の(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)および(vii)の順で試験片に熱履歴を加えた。

(i)24から220まで300/分の速度で昇温

(ii)220で5分間保持

50

- (i i i) 3 0 0 / 分 の 速 度 で 1 5 0 まで 降 温
- (i v) 1 5 0 で 1 分 間 保 持
- (v) 5 / 分 の 速 度 で 5 0 まで 降 温
- (v i) 5 0 で 1 分 間 保 持
- (v i i) 5 / 分 の 速 度 で 1 8 0 まで 昇 温

(v i i) の 工 程 から 得 ら れ る 結 晶 融 解 ピーク から、 5 0 ~ 1 8 0 の 範 囲 に 観 測 さ れ る 最 大 の 結 晶 融 解 ピーク 温 度 を 融 点 と し て 記 録 し た。 ま た、 最 大 の 結 晶 融 解 ピーク を 示 す 結 晶 融 解 ピーク の 面 積 から、 結 晶 の 融 解 熱 量 (J / g) を 算 出 し た。 結 晶 の 融 解 熱 量 は、 結 晶 融 解 ピーク の 両 側 の ベース ライン を 延 長 し た 線 と、 結 晶 融 解 ピーク と で 囲 ま れ た 領 域 の 面 積 から 算 出 さ れ る 値 で あ る。

10

【 0 0 5 5 】

2 - 5 . 半 結 晶 化 時 間 $t_{1/2}$ (単 位 : 秒)

結 晶 化 速 度 を 示 す 半 結 晶 化 時 間 ($t_{1/2}$) を、 脱 偏 光 強 度 法 に よ り 測 定 し た。 脱 偏 光 強 度 法 は、 偏 光 軸 が 互 い に 直 交 す る よう 設 置 さ れ た 2 枚 の 偏 光 板 の 間 に 溶 融 状 態 の 試 料 を 入 れ、 一 定 温 度 で 結 晶 化 さ せ、 そ の 結 晶 化 の 過 程 を 光 の 透 過 光 強 度 で 追 跡 す る 方 法 で あ る。 半 結 晶 化 時 間 が 長 い ほ ど 結 晶 化 が 遅 い こ と を 示 す。

ポ リ プ ロ ピ レ ン 樹 脂 組 成 物 の ペ レ ッ ト を 1 9 0 の 熱 プ レ ス で 成 形 し て、 厚 み 1 0 0 μ m の 樹 脂 シ ー ト を 得 た。 こ の 樹 脂 シ ー ト を 裁 断 し て 1 . 5 c m 四 方 の 樹 脂 シ ー ト の 試 料 を 得 た。 こ の 試 料 を、 カ バ ー ガ ラ ス で 挟 み、 2 3 0 の 溶 融 炉 内 で 加 熱 す る こ と に よ り、 樹 脂 シ ー ト を 溶 融 さ せ た。 そ の 後、 溶 融 状 態 の 樹 脂 シ ー ト を 挟 ん だ カ バ ー ガ ラ ス を、 1 1 5

20

の オ イ ル バ ス に 入 れ、 樹 脂 の 結 晶 化 を 開 始 し た。 2 枚 の 偏 光 板 を、 オ イ ル バ ス を 間 に 挟 ん で 偏 光 軸 が 互 い に 直 交 す る 向 き に な る よう に 予 め 設 置 し て お き、 溶 融 状 態 の 樹 脂 シ ー ト を 挟 ん だ カ バ ー ガ ラ ス を、 そ の 主 面 が 2 枚 の 偏 光 板 に 平 行 に な る よう に、 オ イ ル バ ス 中 で 2 枚 の 偏 光 板 の 間 の 位 置 に 固 定 し た。 結 晶 化 の 進 行 に 伴 っ て 増 加 す る 透 過 光 を 検 出 し、 結 晶 化 が 十 分 進 行 し た 樹 脂 シ ー ト の 透 過 光 強 度 に 対 し て、 透 過 光 強 度 が 半 分 と な る 時 間 を、 半 結 晶 化 時 間 $t_{1/2}$ と し た。 図 1 は、 透 過 光 強 度 の 時 間 変 化 か ら 半 結 晶 化 時 間 を 決 定 す る 方 法 の 例 を 示 す グ ラ フ で あ る。 図 1 の 縦 軸 は、 入 射 し た 光 の うち 樹 脂 シ ー ト を 透 過 し た 光 の 強 度 を 示 し、 縦 軸 の 値 が 大 き い こ と は 透 過 光 強 度 が 大 き い こ と を 意 味 す る。 図 1 に 示 さ れ る よう に、 透 過 光 強 度 は、 結 晶 化 の 進 行 に と も な っ て 初 期 値 か ら 急 激 に 変 化 し、 結 晶 化 が 十 分 進 行 す る と 一 定 の 値 と な る。 透 過 光 強 度 の 初 期 値 と 結 晶 化 が 十 分 進 行 し た 後 の 透 過 光 強 度 と の 差 が L で あ る と き、 透 過 光 強 度 が 初 期 値 + $L / 2$ に 到 達 す る ま で の 時 間 $t_{h_{a1f}}$ と、 結 晶 化 が 開 始 し た 時 間 (透 過 光 強 度 の 変 化 が 開 始 し た 時 間) t_0 と の 差 ($t_{h_{a1f}} - t_0$) が、 半 結 晶 化 時 間 $t_{1/2}$ で あ る。

30

【 0 0 5 6 】

3 . ポ リ プ ロ ピ レ ン 樹 脂 組 成 物 の 成 形

3 - 1 . ペ レ ッ ト の 作 成

表 1 に 記 載 し た 組 成 (質 量 部 ま た は p p m) の 原 料 を、 ヘ ン シェ ル ミ キ サ ー を 用 い、 窒 素 雰 囲 気 下 に て ド ラ イ ブ レ ン ド し た。 得 ら れ た 混 合 物 を、 単 軸 押 出 機 (田 辺 プ ラ ス チ ッ ク ス 機 械 株 式 会 社 製、 ス ク リ ュ ー 径 4 0 m m 、 V S 4 0 - 2 8 型) に よ っ て、 窒 素 雰 囲 気 下、 2 3 0 、 回 転 数 8 0 r p m で 溶 融 混 練 し、 ポ リ プ ロ ピ レ ン 樹 脂 組 成 物 の ペ レ ッ ト を

40

【 0 0 5 7 】

3 - 2 . 中 空 成 形

3 - 1 . で 得 ら れ た ペ レ ッ ト を、 フ ル フ ラ イ ト タ イ プ で 直 径 が 5 0 m m の ス ク リ ュ ー を 有 す る (株) 日 本 製 鋼 所 製 N B 3 B 型 中 空 成 形 機 に て、 押 出 量 5 k g / 時 間、 ダ イ お よ び コ ア 温 度 1 9 5 で 押 し 出 し て 円 筒 状 の ホ ッ ト パ リ ソ ン を 形 成 さ せ た。 ホ ッ ト パ リ ソ ン を 3 5 に 温 度 調 節 し た 金 型 で 直 ち に 挟 み、 圧 力 0 . 1 ~ 0 . 1 5 M P a の 圧 縮 空 気 を ホ ッ ト パ リ ソ ン に 1 1 秒 間 吹 き 込 ん で、 口 部 を 有 す る 単 層 の 中 空 容 器 と し て の 中 空 成 形 体 (重 量 : 3 5 g、 容 量 : 6 0 0 m l、 側 壁 の 厚 さ : 約 0 . 5 m m) を 形 成 さ せ た。

【 0 0 5 8 】

50

4 . 中空容器の評価

4 - 1 . 中空容器の表面粗さ

中空容器の側壁部の中央部を試験片として切り出した。この試験片の平均表面粗さを、三次元表面粗さ測定器サーフコーダSE - 30K (株式会社小坂研究所製) を用いて、触針で試験片表面をMD方向 (容器の縦方向) に沿ってトレースし、表面の凹凸によって生じる触針の上下の動きで平均表面粗さ (S Ra) μm を求めた。触針の移動速度を0.2 mm / 秒とし、MD方向に垂直なTD方向に10 μm 間隔で、1 mm \times 1 mmの範囲の表面をトレースした。

【0059】

4 - 2 . 成形性

中空容器に水を入れ、口部に蓋をした。その後、口部を下に向けて中空容器を持ち、口部から液漏れの有無を確認した。口部の形状に欠損があると、液漏れが発生する。液漏れない場合を「良好」、液漏れが発生した場合を「不良」として、成形性を評価した。

【0060】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
質量%	A1-1	85	85	85	85		90	85
	A1-2					85		
	A2-1	2	5	10	5	5		5
核剤	エチレン- α -オレフィン共重合体							
	C1	1000	1000	1000		200	1000	
ppm	芳香族リン酸エステル金属塩							
	C2				200			
中和剤	100							
		100	100	100	100	100	100	100
酸化防止剤	E1	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	E2	500	500	500	500	500	500	500
結晶化時間 (秒)	69	35	21	25	33	28	101	120
平均表面粗さSRa (μm)	0.097	0.096	0.098	0.095	0.081	0.098	0.108	0.096
成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良

【 0 0 6 1 】

表1に示されるように、実施例のポリプロピレン樹脂組成物から形成された中空容器は、正常な形状の口部を有していた。また、中空容器の側壁部の表面が十分に平滑であった。一方、比較例のポリプロピレン樹脂組成物から形成された中空容器は、口部の形状に欠陥があるために、液漏れを発生させた。比較例1の中空容器は側壁部の表面の平滑性が低

10

20

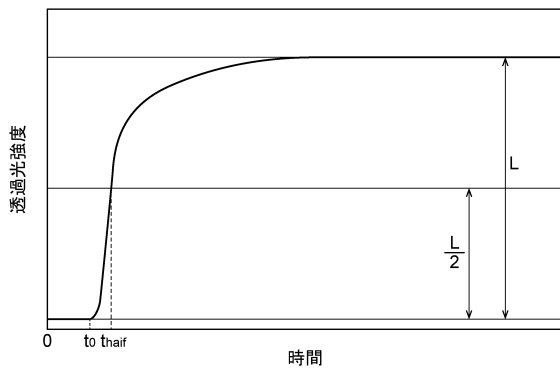
30

40

50

かった。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 片山 新悟
千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2006-225536(JP,A)
国際公開第2011/090101(WO,A1)
特開2014-185266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B65D 1/00
C08L 23/14